

Elektrochemie und Grenzflächenkinetik  
in Niedertemperaturgasplasmen

# Elektrochemie und Grenzflächenkinetik in Niedertemperaturgasplasmen

dem Fachbereich Biologie & Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Holger Reinshagen

geb. am 5.12.1973 in Gießen

Gießen 2006

Für Juls und Nils. Willkommen.

*Je länger ich das Universum erforsche und die Einzelheiten seiner Architektur untersuche, desto mehr Indizien deuten für mich darauf hin:*

*In einem gewissen Sinne muss das Universum gewusst haben, dass „Ihr“ kommt.*

frei nach Freeman Dyson

Dekan: Prof. Dr. Peter R. Schreiner  
Institut für Organische Chemie, FB08  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Referent: Prof. Dr. Jürgen Janek  
Physikalisch-Chemisches Institut, FB08  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Over  
Physikalisch-Chemisches Institut, FB08  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Tag der Promotion:

---

*Mein Dank gilt,*

- an erster Stelle meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek. Seine Freude an den Experimenten und sein Engagement für die Forschung waren stets eine große Motivation. Seine Anregungen und sein Vertrauen haben mir die Möglichkeit zu einer freien wissenschaftlichen Entfaltung gegeben, die das Gelingen dieser Arbeit erst ermöglichte.
- Herrn Prof. Dr. Herbert Over für die Übernahme des Korreferats.
- dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.
- allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die kurzweilige und inspirierende Zeit, die ich mit ihnen verbringen durfte.
- der kleinen Gießener-Plasmagruppe.
- allen Mitarbeitern des Instituts für die Unterstützung, die ich erhalten habe. Man denke nur an die ganze elektronische und feinmechanische Arbeit, die in der Plasmaanlage steckt. Ebenso mussten viele Proben präpariert werden. Viel Spaß hatte ich auch an den Experimenten im Schülerpraktikum und im Liebigmuseum, die ebenfalls vorbereitet werden mussten.
- allen Freunden, die mir gezeigt haben, dass es noch Dinge im Leben gibt, die fast so wichtig sind wie die Wissenschaft. Ihr wart ein echter Ansporn.
- meinem Krümelchen, das für mich so wichtig war, ist und bleibt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung in die Thematik</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Plasmen im Labor -</b>	
	<b>Die Plasmaapparatur</b>	<b>7</b>
2.1	Einführung in Gasplasmen . . . . .	7
2.1.1	Was sind Plasmen? . . . . .	8
2.1.2	Erzeugung von Plasmen . . . . .	8
2.1.3	RF- und Mikrowellenentladungen . . . . .	11
2.2	Thermodynamik von Plasmen . . . . .	12
2.3	Mechanischer Aufbau der Plasmaapparatur . . . . .	14
2.3.1	Gasversorgung . . . . .	16
2.3.2	Mikrowellengenerator und Tuner . . . . .	16
2.3.3	"Downstream"-quelle und Probenhalter . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Plasmaelektrochemie -</b>	
	<b>die Plasmaelektrode</b>	<b>21</b>
3.1	Das Gubkinsche Experiment . . . . .	22
3.2	Elektrochemie mit Plasmen / Die Plasmaelektrode . . . . .	24
3.3	Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen Plasma und Festkörperelektrolyt . . . . .	25
3.3.1	Reaktionen in elektrischen Feldern des Plasmas . . . . .	26

---

3.3.2	Wechselwirkung von Plasmen mit Festkörperoberflächen . . . . .	29
3.4	Ähnlichkeiten mit Flüssigelektrolyten . . . . .	31
3.4.1	Ionen in flüssiger und gasförmiger Phase . . . . .	32
3.4.2	Phasengrenzstrukturen . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Charakterisierung des Plasmas - Charakterisierung der Plasmaapparatur</b>	<b>35</b>
4.1	DC-Leitfähigkeit des Plasmas . . . . .	36
4.1.1	Die Langmuir-Elektrode . . . . .	36
4.1.2	Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinie . . . . .	36
4.1.3	Charakteristik der Arbeitselektrode . . . . .	39
4.1.4	Potential der Gegenelektrode . . . . .	39
4.2	Variable Parameter und resultierende Eigenschaften des Plasmas . . . . .	42
4.2.1	Die Plasmaleistung . . . . .	42
4.2.2	Der Gasdruck . . . . .	43
4.2.3	Die Plasmatemperatur . . . . .	44
4.2.4	Die Proben temperatur . . . . .	47
4.3	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	49
4.3.1	Auswertung der Spektren . . . . .	52
4.4	Fazit . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Deckschichtbildung im elektrischen Feld</b>	<b>57</b>
5.1	Einleitung . . . . .	57
5.2	Ratengleichungen für das Wachstum dicker Deckschichten . . . . .	60
5.2.1	Deckschichtbildung ohne elektrisches Feld . . . . .	66
5.2.2	Deckschichtbildung - galvanostatische Bedingungen . . . . .	68
5.2.3	Deckschichtbildung - Potentiostatische Bedingungen . . . . .	69
5.3	Nichtlineare Diffusion in dünnen Schichten - das Hochfeldmodell . . . . .	72
5.3.1	Einführung . . . . .	72
5.3.2	Das Hochfeldmodell . . . . .	73
5.3.3	lineares und logarithmisches Wachstum . . . . .	76



5.3.4	Sehr dünne Schichten: Nichtlineare Diffusion - Theorie von Cabrera und Mott . . . . .	78
5.3.5	Raumladungszonen . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Der spezifische elektrische Widerstand wachsender Oxidschichten</b>	<b>85</b>
6.1	Einleitung . . . . .	85
6.2	In situ-Monitoring der Deckschichtzunahme durch Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	86
6.3	Zusammenhang von Schichtdicke und Widerstand - makroskopischer Ansatz	89
6.3.1	linearer Konzentrationsgradient . . . . .	90
6.3.2	Theorie des homogenen elektrischen Felds: Konzentrationsgradienten . . . . .	94
6.3.3	Korrelation von Schichtdicke und Widerstand bei gestreckten Funktionen . . . . .	97
6.4	Einfluss der elektrischen Polarisierung auf den Widerstand der Deckschicht	102
6.5	Zusammenfassung . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Grundlagen der Defektchemie und Oxidationskinetik verwendeter Stoffsysteme</b>	<b>105</b>
7.1	Einleitung . . . . .	105
7.2	ZnO - Allgemeines, Defektchemie und Oxidationskinetiken . . . . .	106
7.2.1	Allgemeines . . . . .	106
7.2.2	Intrinsische Fehlordnung . . . . .	107
7.2.3	Dualismus der Defekte $Zn_i$ und $V_O$ . . . . .	108
7.2.4	Elektrische Leitfähigkeit des ZnO . . . . .	109
7.3	Kinetik der Zinkoxidation . . . . .	114
7.3.1	Diffusionskontrolliertes Wachstum . . . . .	114
7.3.2	Phasengrenzkontrolliertes Wachstum . . . . .	116
7.3.3	Elektrochemisch kontrolliertes Wachstum . . . . .	119
7.3.4	ZnO - Nanostrukturen . . . . .	120

7.4	SiO <sub>2</sub> - Allgemeines, Defektchemie und Oxidationskinetik . . . . .	120
7.4.1	Defekte und Defektprozesse in SiO <sub>2</sub> . . . . .	123
7.4.2	Leerstellen und Zwischengitterteilchen . . . . .	123
7.4.3	Mechanismus der Teilchenmigration im SiO <sub>2</sub> . . . . .	125
7.5	Kinetik der Siliciumoxidation . . . . .	126
7.5.1	Thermische Oxidation . . . . .	128
7.5.2	Plasmaoxidation . . . . .	130
7.5.3	Zusammenfassung . . . . .	136
<b>8</b>	<b>Festkörperelektrochemie mit Gasplasmen: Experimente</b>	<b>141</b>
8.1	Plasma-elektrochemische Oxidation von Zink . . . . .	141
8.1.1	Charakterisierung der ZnO Deckschicht . . . . .	142
8.1.2	Kinetik der ZnO-Deckschichtbildung . . . . .	147
8.1.3	Galvanostatische Experimente . . . . .	147
8.1.4	Potentiostatische Experimente . . . . .	155
8.1.5	Relaxationsexperimente . . . . .	158
8.1.6	Einfluss der Plasmadichte . . . . .	160
8.1.7	Interpretation der Startphase . . . . .	163
8.1.8	Kathodische Oxidation . . . . .	164
8.1.9	Zusammenfassung . . . . .	170
8.2	Plasma-elektrochemische Oxidation von Silicium . . . . .	172
8.2.1	Galvanostatische Oxidation . . . . .	176
8.2.2	Startphase des Anlaufprozesses . . . . .	183
8.2.3	Potentiostatische Experimente . . . . .	186
8.2.4	Negativer Bias . . . . .	189
8.2.5	Diskussion der Messergebnisse . . . . .	190
8.2.6	Diskussion der Messmethode . . . . .	195
<b>9</b>	<b>Elektrochemische Austauschreaktionen an Festkörperoberflächen</b>	<b>197</b>

---

9.1 Plasma-Elektrochemische Versuche an dem Ionenleiter Yttrium(III)- stabilisiertes $\text{ZrO}_2$ . . . . .	199
9.1.1 Widerstand einer YSZ-Pumpzelle mit Plasmaelektrode . . . . .	200
9.1.2 YSZ-Pumpzelle mit partiell blockierender Plasmaelektrode . . . . .	201
9.2 Einbau von Stickstoff in Zirkoniumdioxid . . . . .	205
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>213</b>
Literatur . . . . .	216
Erläuterung von Abkürzungen und Symbolen . . . . .	232



# 1 Einführung in die Thematik

Die Elektrochemie ist eines der Querschnittsgebiete von Naturwissenschaft und Technik. So ist jeder naturwissenschaftlich Interessierte mit elektrochemischen Experimenten, wie der Elektrolyse einer Elektrolytlösung oder der elektrophoretischen Trennung von DNA, dem Aufbau einer galvanischen Zelle beziehungsweise Batterie oder Brennstoffzelle, vertraut. Dabei besteht ein elektrochemisches Experiment immer aus mindestens zwei Elektroden und einem Elektrolyt. Der Elektrolyt ist hierbei zumeist flüssig, in einer wachsenden Anzahl von Fällen aber auch fest. Dabei können auch Gase eine elektrische Leitfähigkeit besitzen und im einfachsten Fall als Elektrolyt oder gar Elektrode dienen. Hierzu müssen sich diese jedoch im ionisierten Zustand, den man Plasmazustand nennt, befinden. Während rund 99% der sichtbaren Materie (Sonnen) ein solches Plasma darstellen, sind sie in unserer Umgebung vor allem in der Form von Flammen und Leuchtstoffröhren greifbar.

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, die Möglichkeiten, die die Elektrochemie unter der Verwendung von Plasmen bietet, aufzuzeigen. Dabei fungiert das Plasma als Elektrolyt, kann aber auch analog einer gemischtleitenden Festkörperelektrode (z.B. Lanthanstrontiummanganat - LSM) direkt als Elektrode interpretiert werden. Die theoretische Behandlung von Plasmen in der Elektrochemie lässt viele Analogieschlüsse zur Flüssigelektrochemie zu, birgt aber auch neue Möglichkeiten und Fragestellungen, die bisher nur im geringen Umfang wissenschaftlich untersucht sind.

Wie bei der Elektrochemie von Flüssig- und Festelektrolyten kann man die Vorgänge an den Phasengrenzen (Elektrode/Elektrolyt) und im Volumen des Elektrolyten teilweise

getrennt voneinander betrachten. Motiviert von Applikationen in der Halbleitertechnik (Mikrostrukturierung durch Plasmaätzen), der Oberflächenbehandlung von Werkstücken (Härtung von Stählen) sowie Einsatzmöglichkeiten in der Dünnschichttechnologie (PECVD) wurde im Rahmen der Plasmaphysik ein weitgehendes Verständnis der Zusammensetzung und der Vorgänge im Inneren von Plasmen erarbeitet. Untersuchungen zu den Vorgängen an der Phasengrenze zwischen dem Plasma und damit in Kontakt stehenden festen oder flüssigen Phasen sind bei weitem geringer. Dabei sind an diesen Phasengrenzen interessante Vorgänge zu erwarten. Im Gegensatz zur Chemie in Flüssigkeiten stellt der gasförmige Elektrolyt unsolvatisierte Ionen für eine Phasengrenzreaktion zur Verfügung, was neue Reaktionspfade eröffnet. So kann ein Plasma zum Beispiel freie Sauerstoff- oder Stickstoffanionen liefern, was in Flüssigelektrolyten nicht denkbar ist. Des Weiteren treffen aus dem Plasma Elektronen, Radikale und aktivierte Neutralteilchen auf die Plasmawand, die ebenfalls neue Reaktionspfade eingehen können. Untersuchungen zu diesen Vorgängen der elektrochemischen "Plasma-Wand-Wechselwirkung" und deren Einfluss auf die Reaktionskinetik der Deckschichtbildung stellen den Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Hierzu wurden elektrochemische Ketten des Typs Pt|Plasma|MeO|Pt untersucht. Solche Zellen vereinen plasmaphysikalische und festkörperelektrochemische Aspekte und eröffnen die Möglichkeit, Plasma-Elektrochemie zu betreiben und neuartige systematische Untersuchungen zur Verwendung von Gasplasmen in der Elektrochemie durchzuführen.

Als Modellreaktion wurde zum einen die plasma-elektrochemische Oxidation von Metallen in Sauerstoffplasmen gewählt. Die thermische Festkörperreaktion der Metalloxidation stellt eine der wichtigsten Reaktionen in der Chemie dar und ist entsprechend eingehend sowohl bezüglich der mikroskopischen Vorgänge als auch der makroskopischen Kinetik untersucht. Die anodische Oxidation von Metallen in Elektrolytlösungen wiederum ist eines der Hauptfelder der Elektrochemie, so dass auch hier auf ein fundiertes Wissen zurückgegriffen werden kann. Zum anderen wurde als Modellreaktion die plasma-elektrochemische Reduktion von Zirkoniumoxid in Stickstoffplasmen gewählt.

Diese bietet sich an, da Zirkoniumoxid aufgrund seiner technischen Anwendung als Sauerstoffionenleiter einen der bestuntersuchten Festelektrolyte darstellt.

Basierend auf diesen etablierten Methoden und Modellreaktionen versucht diese Arbeit die Möglichkeiten und Grenzen der Plasma-Elektrochemie zu ergründen. Dabei steht die Untersuchung der Reaktionskinetik, die unter thermischen Bedingungen der Phasengrenzkontrolle unterliegt, im Mittelpunkt. Und obwohl - wie oben geschildert - die jeweiligen Gebiete der Plasmachemie und Festkörperelektrochemie für sich sehr gut untersucht sind, so ergibt deren Kombination eine Herausforderung, die neue theoretische und praktische Lösungswege erfordert aber auch ermöglicht. Um diese neuartigen Überlegungen dem Leser näher zu bringen, wird zunächst separat auf die Aspekte der jeweiligen Teilgebiete eingegangen und dann Schritt für Schritt die Aspekte der Plasma-Elektrochemie diskutiert.

So wird im Rahmen der Arbeit vorgeschlagen, die Kinetik der Produktschichtbildung durch Messung des Spannungsabfalls über die plasma-elektrochemische Zelle in situ zu verfolgen. Hierzu werden zunächst ausführlich die theoretischen Grundlagen zur Leitfähigkeit wachsender Oxidschichten in chemischen Potentialgradienten dargestellt, bevor im Rahmen der Experimente die Besonderheiten galvanostatischer und potentiostatischer Versuchsanordnungen bei plasma-elektrochemischen Zellen erörtert werden. Anhand der Experimente wird gezeigt, wie diese Methode neue Beiträge zur Untersuchung der makroskopischen Reaktionskinetik liefern kann.

Ein weiteres Beispiel ist die plasma-elektrochemische Oxidation von Silicium. Hier wird ein jüngst in der Arbeitsgruppe entwickeltes phänomenologisches Modell zur elektrochemischen Wachstumskinetik sehr dünner Schichten im Detail vorgestellt. Die theoretischen Überlegungen zeigen, dass aus der Überlagerung von parabolischem Wachstum im chemischen Potentialgradienten und linearem, elektrochemisch getriebenem Wachstum eine logarithmische Wachstumskinetik resultieren muss. Erst die Verwendung einer "kontaktfreien" Plasmaelektrode ermöglicht elektrochemische Experimente an hinrei-

chend dünnen Schichten. Hierzu wird das existierende Modell auf Reaktionen in plasmaelektrochemischen-Zellen übertragen. Desweiteren wird ein ausführlicher Überblick über den wissenschaftlichen Stand der Siliciumoxidation in Plasmen gegeben und dieser sowie das eigene Modell anhand der durchgeführten Experimente bewertet.

Abschließend gibt die Arbeit einen Ausblick auf den möglichen Einsatz plasmaelektrochemischer-Zellen zur feldgetriebenen Dotierung von Festkörperoberflächen, als ein weiteres Beispiel für die Kombination von elektrochemischen Triebkräften und der Beschleunigung der Phasengrenzreaktion durch Plasmen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel: Nach der Einleitung gibt das zweite Kapitel einen Einblick in die Definition und Physik von Plasmen. Es werden unterschiedliche Möglichkeiten der Erzeugung von Plasmen vorgestellt und in diesem Rahmen der Aufbau der Apparatur geschildert. Dabei werden die Vorteile der konstruierten Mikrowellen-*Downstream*-Quelle für die durchgeführten plasmaelektrochemischen Versuche vorgestellt.

Im anschließenden dritten Kapitel wird der Leser mit den Grundideen der Plasmaelektrochemie vertraut gemacht. Dazu wird zunächst das historische Gubkinsche Experiment geschildert, an dem das Konzept der Plasmaelektrode verdeutlicht wird. Das so eingeführte Konzept der Elektrochemie unter Verwendung einer Plasmaelektrode wird im Anschluss auf elektrochemische Festkörperreaktionen übertragen und die möglichen chemischen, elektrochemischen und mechanischen Reaktionen an der Phasengrenze Plasma zu Festelektrolyt ausführlich geschildert. Abschließend wird auf die Ähnlichkeit von Plasmen und Flüssigelektrolyten eingegangen.

Aufgrund der Vielseitigkeit von Plasmen und der Fülle an apparativen Variationsmöglichkeiten ist es erforderlich, dass die Apparatur und das Plasma hinreichend charakterisiert werden. Dieser Aufgabe widmet sich das vierte Kapitel, wobei die Leitfähigkeit und die Temperatur des Plasmas im Vordergrund stehen. Es wird aber auch kurz auf die spektroskopische Charakterisierung des Plasmas eingegangen.



Nachdem die ersten Kapitel das Konzept der Elektrochemie mit Plasmen vorstellen, steuert das fünfte Kapitel die benötigten Grundlagen zur Deckschichtbildung im elektrischen Feld bei. Von zentraler Bedeutung ist hier die theoretische Ableitung der Ratengleichung für den Übergang von einem parabolischen zu einem linearen Wachstum bei galvanostatischen Experimenten, das quasi-parabolisches Wachstum genannt wird. Hierzu wird auf lineare Gesetze der Diffusion zurückgegriffen. Da bei den untersuchten dünnen Oxidschichten hohe Feldstärken auftreten können, die zu einer nichtlinearen Diffusion führen, schildert das Kapitel ebenfalls die hieraus resultierende Wachstumskinetik.

Das sechste Kapitel widmet sich der Leitfähigkeit wachsender Deckschichten in chemischen Potentialgradienten. Wie in dem Kapitel anhand grundlegender Überlegungen gezeigt wird, kann für Deckschichten mit fixierten chemischen Potentialen an deren inneren und äußeren Phasengrenze eine direkte Proportionalität von Schichtdicke und Widerstand angenommen werden. Diese Ableitung ist für die kinetischen Untersuchungen grundlegend, da es diese erlaubt, die Schichtdickenzunahme in situ mittels einer Widerstandsmessung über die elektrochemische Zelle zu verfolgen. Damit liefert das Kapitel die theoretische Grundlage für die Auswertung der im praktischen Teil durchgeführten Experimente.

Die Modellsysteme Zn/ZnO und Si/SiO<sub>2</sub>, an denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, werden im siebten Kapitel beschrieben. Dabei wird sowohl auf die Defektchemie der Oxide als auch die Oxidationskinetik der Stoffsysteme eingegangen. Danach widmet sich das Kapitel Detailfragen der Defektchemie und der Oxidationskinetik, die vor allem beim SiO<sub>2</sub> aber auch beim ZnO bis heute Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion sind. Hier liefert das Kapitel eine Übersicht.

Das achte Kapitel gibt den experimentellen Teil der Arbeit wieder. Dabei wird zunächst auf die plasma-elektrochemische Oxidation von Zink eingegangen. Anhand der in Kapitel 6 eingeführten in situ-Schichtdickenbestimmung wird die Kinetik der Deckschichtbildung untersucht und mit thermischen Experimenten verglichen. Der Einfluss

des Plasmas und der elektrischen Ströme wird diskutiert. Weiterführend werden in diesem Kapitel Experimente zur plasma-elektrochemischen Oxidation von Silicium geschildert. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse zur Oxidationskinetik mit Modellen der Literatur verglichen und anhand des in Kapitel fünf eingeführten quasi-parabolischen Wachstumsgesetzes interpretiert.

Erste Versuche zu elektrochemisch getriebenen Austauschreaktionen an der Grenzfläche Festelektrolyt Plasma liefert das neunte Kapitel. Dabei wird der theoretische Gedanke, den Einbau von Dotierungen durch ein Plasma kombiniert mit elektrischen Triebkräften zu beschleunigen, erläutert und erste Experimente vorgestellt.

Zum Abschluss wird ergänzend zu den Zusammenfassungen im Text eine übergreifende Zusammenfassung in Kapitel 10 gegeben, das auch Anregungen zur Weiterarbeit liefern soll.

## **2 Plasmen im Labor - Die Plasmaapparatur**

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Einführung in die Entstehung und die Besonderheiten von Gasplasmen gegeben. Beginnend mit der Schilderung einiger technischer Anwendungen und spezieller Anforderungen an das Plasma wird der Aufbau der für die später geschilderten Versuche verwendeten Apparatur detailliert beschrieben.

### **2.1 Einführung in Gasplasmen**

Atome und Moleküle der uns umgebenden Materie gehen in den Plasmazustand über, wenn man Ihnen genügend Energie zuführt. Ausgehend vom festen Aggregatzustand lockern sich die Bindungen der Teilchen dabei, bis die Verbindung gasförmig ist. Bei weiterer Energiezufuhr reicht die Stoßenergie bei einer Kollision von Teilchen aus, um diese zu ionisieren. Dabei entstehen überwiegend positiv geladene Ionen und freie Elektronen. Dieser neue Aggregatzustand "Plasma" tritt im Vergleich zu den anderen Aggregatzuständen - fest, flüssig und gasförmig - zwar in der Natur nur selten auf, ist jedoch aus der Forschung und Technik nicht wegzudenken. Das bekannteste Beispiel ist wohl die Leuchtstoffröhre. Aber auch in vielen anderen Bereichen wie z.B. der Materialerzeugung und -bearbeitung spielen Plasmen eine sehr wichtige Rolle (Plasmasynthese, Plasmapyrolyse, Plasmaschneiden, -schweißen, -schmelzen, -zerstäuben und -ätzen). Von besonderem Interesse ist ihr Einsatz zur Mikrostrukturierung von elektronischen Bauteilen

(Wafern) oder von Flachbildschirmen, der Beschichtung von Solarzellen oder "Compact Discs" [1]. Weitere Anwendungen reichen von der Oberflächenveredelung von Werkzeugen durch Nitridierung oder Diamantbeschichtung bis hin zur Herstellung biokompatibler Materialien für Transplantate. Die Plasmapolymersation wird zur Veredlung organischer Oberflächen unter anderem von Membranen und Textilien verwendet. Eine Zusammenfassung über die Einsatzmöglichkeiten von Plasmen liefert Conrads [2]. Einen Überblick gibt Tabelle (2.1).

### 2.1.1 Was sind Plasmen?

Allgemein beschreibt der Begriff Plasma ein "ionisiertes Gas im quasi neutralen Zustand". Außer der Ladung des Plasmas wird dessen Elektronendichte und -temperatur zur Beschreibung unterschiedlicher Plasmatypes verwendet (Abb. 2.1). So spricht man von heißen und kalten, sowie von dünnen und dichten Plasmen. Wie bei Stoffen in den "konventionellen" Aggregatzuständen kann man auch für den Aggregatzustand "Plasma" weitere Kriterien für die Beschreibung heranziehen. Charakteristische Begriffe, die zur Beschreibung verwendet werden, sind unter anderem:

- stationär - instationär für das zeitliche Verhalten eines Plasmas
- homogen - inhomogen für die räumliche Verteilung eines Plasmas
- isotrop - anisotrop für die symmetrische Ausdehnung eines Plasmas
- Aus einer Ionensorte oder mehreren Ionensorten bestehend

### 2.1.2 Erzeugung von Plasmen

Es gibt viele Möglichkeiten, Plasmen zu erzeugen. Dabei muss immer Energie in ein neutrales Gas eingekoppelt werden. Dies kann zum Beispiel durch eine exotherme Reaktion in der Gasphase geschehen, woraus ein Flammenplasma resultiert. Ebenso führt die bei

---

 Oberflächenmodifikation
 

---

**Ätzen**

Strukturieren  
Reinigen

**Funktionalisieren**

Hydrophobisieren  
Hydrophilisieren  
Gewebeverträglichkeit  
Haftbarkeit  
Bedruckbarkeit

**Dotierung**

Implantation (Härten)  
Diffusion

**Deposition**

Änderung der Eigenschaften  
- mechanisch (Tribologie)  
- chemisch (Korrosionsschutz)  
- elektrisch (integrierte Schaltkreise)  
- optisch (anti-reflex Beschichtung)

**Architektur**

- Kristallographie (ebene Diamanten)  
- Morphologie (Zellgerüste)

---

## Änderungen im Volumen

**Energieumwandlung**

- Elektrische Energie → elektromagnetische Strahlung
- teilweise Anregung und Besetzung gebundener elektronischer Zustände
- Erzeugung freier Elektronen in der Gasphase
- Leuchtstoffröhren
- Hochdruckmetallampfen
- Gaslaser
- Eximer-Strahlungsquellen
- Elektrische Energie → Fusionsenergie
- Deuterium-Tritium Fusion

**Plasmachemie**

- Umwandlung spezieller Bestandteile
  - Produktion von Precusoren
  - Produktion von Eximeren
  - Reinigung von Gasen
  - Gerüche
  - Industrieabgase, Dieselabgase
- 

## Trägerfunktion

**Elektrische Ladungen**

Schutzschalter  
"spark gap switches"

**Hitze**

Schneiden und Schweißen  
Plasmaspray

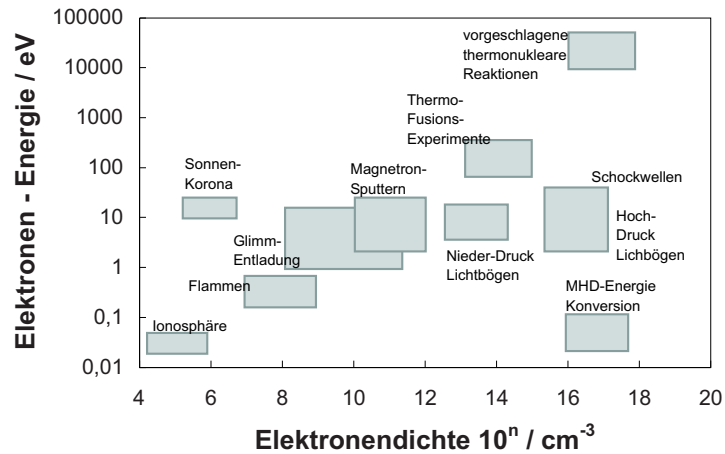
---

## Partikelquellen

Elektronen  
Ionen  
Neutralteilchen (z.B. Radikale)

---

**Tab. 2.1:** Anwendung von Plasmaquellen [3].



**Abb. 2.1:** Plasmatypen und deren Vorkommen als Funktion von Elektronenenergie und -dichte (entnommen aus [4]).

Kernreaktionen frei werdende Energie zur Ionisierung des Gases (Fusionsplasmen). Aber auch die adiabatische Kompression eines Gases kann für die Erzeugung eines Gasplasmas ausreichend sein. Man spricht hier von heißen Plasmen.

In der technischen Anwendung haben sich vor allem Niedertemperaturplasmen durchgesetzt. Diese werden durch Einkopplung elektrischer Felder (Hochspannungsentladungen) beziehungsweise elektromagnetischer Felder (Radiofrequenz- und Mikrowellenplasmen) erzeugt. Zunächst werden freie Ladungsträger, die aufgrund von Fremdiolation durch natürlich vorkommende Radioaktivität, kosmische Strahlung, UV- und Röntgenstrahlung sowie Glüh- und Photoelektronen vorhanden sind, durch das elektrische Feld beschleunigt. Dabei nehmen diese Energie auf und können weitere Neutralteilchen ionisieren. Es entsteht ein Plasma, dessen Energie zunimmt, bis sich die Energieaufnahme und der Energieverlust an den Reaktorwänden die Waage hält (stationäres Plasma). Unterschiedlich erzeugte Plasmen unterscheiden sich vor allem in ihrer Elektronendichte und -temperatur. Dies ist in Abbildung (2.1) skizziert.

Auf dem Prinzip der Stoßionisation beruht auch die DC-Gasentladung, die eine der wichtigsten technischen Plasmaquellen (unter anderem Leuchtstoffröhren) darstellt. Eine wichtige technologische Anwendung sind die "Sputter"-Prozesse des Kathodenmaterials und dessen Deposition als dünner Film auf einem Substrat. In Kombination

mit einem Magnetfeld (Magnetron) kann die Redeposition auf der Kathode verhindert werden, wodurch die Effizienz des Prozesses erhöht wird.

Der Begriff der Gasentladung beinhaltet das Phänomen des Stromflusses durch Gase oder Dämpfe. Anders als Metalle, Elektrolytlösungen oder Halbleiter zeigen Gasentladungen aber keine Ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik. Hierauf wird in Kapitel (4) detailliert eingegangen. In der hier vorliegenden Arbeit wurden Radiofrequenz- und Mikrowellenentladungen verwendet, deren Besonderheiten im Folgenden aufgezeigt und verglichen werden sollen.

### 2.1.3 RF- und Mikrowellenentladungen

Wie Liebermann [5] zusammenfassend zeigt, ist das Interesse an Plasmen mit hoher Plasmadichte besonders aufgrund deren Anwendung in der Halbleiterproduktion (Deposition dünner Filme, "resist ashing", anisotropes Ätzen und andere Anwendungen) in den letzten Jahren stetig gestiegen. Dabei stehen RF- und Mikrowellenplasmen im Mittelpunkt des Interesses. Entsprechend zahlreich sind die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet. Einen guten Überblick über das Gebiet der Plasmaquellen geben unter anderem die Artikel von Conrads [2, 3] und Ganachev [6]. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften und Phänomene von RF- und Mikrowellenplasmen basierend auf den einfachsten Modellen gegeben werden. Die typischen Anregungsfrequenzen betragen 2,45 GHz bei Mikrowellen- und 13,56 MHz bei RF-Plasmen. Tabelle (2.2) fasst einen Vergleich von RF- und Mikrowellenplasmen zusammen, wobei die einzelnen Werte durchaus voneinander abhängig sind. So bedingt die unterschiedliche Anregungsfrequenz (a) eine um zwei Größenordnungen verschiedene Wellenlängen (b). Üblich sind Reaktionskammern in der Größenordnung 10–100 cm, was in etwa den Wellenlängen typischer Mikrowellenstrahlung entspricht. Im Falle der Radiofrequenzanregung ist die Wellenlänge jedoch erheblich länger (d). Dies führt zu wesentlichen Veränderungen in

der Plasmacharakteristik (Elektronendichte und "self-bias" Potential <sup>1</sup>). Bei geringeren Frequenzen werden die Ionen im elektrischen Feld beschleunigt und treffen wie bei einer DC-Entladung auf die Elektroden. Mit zunehmender Frequenz können zunächst die Ionen und dann die Elektronen die Elektroden während der Beschleunigung im elektrischen Feld nicht mehr erreichen. Die Leistungseinkopplung in RF-Entladungen kann auf unterschiedliche Weise stattfinden:

- Kapazitive Entladungen, 'E'-Entladungen;
- Induktive Entladungen, 'H'-Entladungen.

Die elektromagnetische Einkopplung der Mikrowellenstrahlung weist Resonanzen stehender Wellen auf, dies führt unter anderem zu sprunghaften Zunahmen der Plasmadichte mit zunehmender Leistungseinkopplung. Damit ist auch ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit verbunden. Für nähere Erläuterungen siehe unter anderem [6].

Für die Anwendung in elektrochemischen Experimenten ist vor allem von Interesse, dass die Elektronendichte und damit die Leitfähigkeit im Mikrowellenplasma im Vergleich zu RF-Entladungen üblicherweise um einen Faktor 10 größer ist. Weitere Vorteile sind, dass das "self-bias" Potential weniger als 1 Volt beträgt und das Plasmapotential keiner zeitlichen Oszillation unterworfen ist.

## 2.2 Thermodynamik von Plasmen

Bei der Betrachtung der Gaskinetik und Thermodynamik eines Plasmas ist es möglich, dieses wie ein klassisches Dreikomponentengas zu behandeln, das aus Kationen ( $n_{i+}$ ),

---

<sup>1</sup>Unter "self-bias" Potential versteht man die Aufladung des Plasmas bezogen auf mit ihm in Kontakt stehende Gegenstände, wie zum Beispiel die Reaktorwände (Abb. 4.1). Ein schematische Darstellung findet sich in den Abbildung (4.1).



	Mikrowelle	RF
(a) typische Frequenz	2,45 Ghz	13,56 MHz
(b) typische Wellenlänge	12 cm	22 m
(c) typisches Verhältnis von Plasmakammer und Wellenlänge	$\geq 1$	$\ll 1$
(d) Art des elektromagnetischen Feldes	Welle	lokale Oszillation
(e) typische Elektronendichte /cm <sup>-3</sup>	$10^{11} - 10^{13}$	$10^{10} - 10^{12}$
(f) Oszillation des Plasmopotentials	keine	signifikant
(g) Einkopplung	elektromagnetisch	kapazitiv und/oder induktiv
(h) "self-bias" Potential /V	$\leq 1$	$\geq 10$

**Tab. 2.2:** Vergleich von Mikrowellen- und RF-Prozessplasmen. Teile entnommen aus [6]

Elektronen ( $n_e$ ) sowie Neutralteilchen ( $n_0$ ) besteht. Die Anionenkonzentration ( $n_{i-}$ ) kann vernachlässigt werden (Gl. 2.1):

$$n_{i+} \approx n_e \gg n_{i-} \quad (2.1)$$

Mittels des Ionisationsgrads ( $\alpha_P$ ) kann von schwach bis hin zu vollständig ionisierten Plasmen unterschieden werden (Gl. 2.2):

$$\alpha_P = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (2.2)$$

Geht man zunächst davon aus, dass sich die drei Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht (CTE - *complete thermodynamic equilibrium*) befinden, so haben alle Komponenten die gleiche Temperatur (0. Hauptsatz der Thermodynamik) (Gl. 2.3):

$$T_e = T_i = T_0 \quad (2.3)$$

Deshalb spricht man hier auch von isothermen Plasmen. Dieser Fall ist nur in Sternenplasmen erfüllt. Unter angenäherten Versuchsbedingungen (z.B. Flammen) spricht man deshalb von LTE-Plasmen (*local thermodynamic equilibrium*).

Für die Anwendung (Leuchtstoffröhren, RF Plasmen) sind aber nichtisotherme Plasmen von besonderem Interesse. In diesen als *non-LTE* oder auch als kalte Plasmen bezeichneten Zuständen beträgt die Temperatur der Elektronen  $10^4$  K bis  $10^5$  K, während die atomaren Spezies Energien besitzen, die der Raumtemperatur entsprechen [4] (Gl. 2.4). Zu den unterschiedlichen Temperaturen kommt es durch die Massenträgheit und die schlechte Energieübertragung bei Stößen zwischen den Elektronen und den schweren Ionen sowie Neutralteilchen.

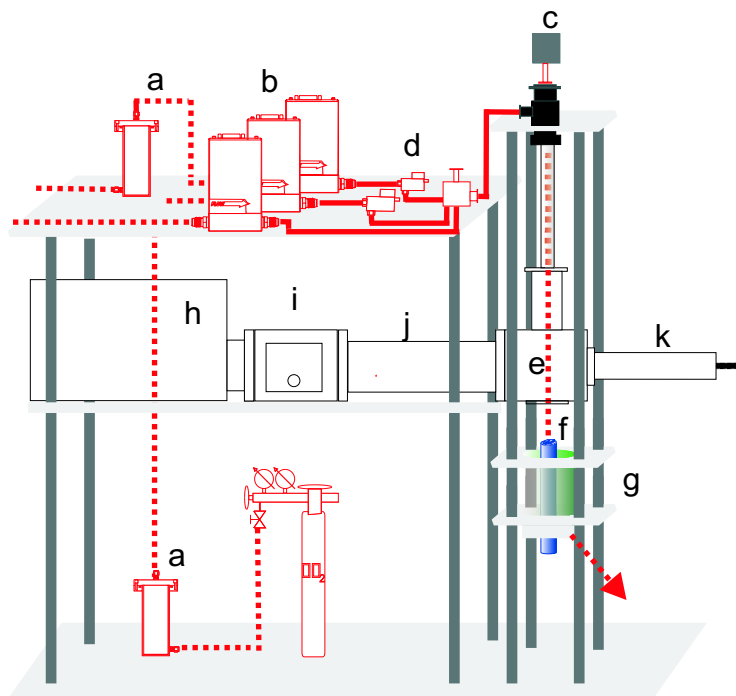
$$T_e \gg T_i \approx T_0 \quad (2.4)$$

## 2.3 Mechanischer Aufbau der Plasmaapparatur

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur zur Erzeugung der Plasmen handelt es sich um eine in der Arbeitsgruppe konstruierte und im Rahmen der Diplomarbeit installierte Mikrowellen-*Downstream*-Anlage. Sie ist für einen Druckbereich von 0,05 mbar bis 10 mbar ausgelegt. Dabei können bis zu drei unterschiedliche Gase, darunter auch korrosive Gase wie zum Beispiel Chlor, gleichzeitig kontrolliert und definiert eingeleitet werden. Der Mikrowellengenerator (Firma Muegge, Deutschland) hat eine Leistung von maximal 1200 Watt bei einer Frequenz von 2,45 GHz, was einer Wellenlänge von 12,23 cm entspricht.

Die Anlage kann in drei wesentliche Abschnitte gegliedert werden. Diese und ihre Bauteile sind im Folgenden aufgeführt und in Abbildung (2.2) gekennzeichnet.

- Gaszufuhr
  - a Trockentürme
  - b Durchflussregler
  - c Druckmessgerät ( $p < 10$  mbar)
  - d pneumatische Eckventile



**Abb. 2.2:** Skizze der Mikrowellenplasmaapparatur. Die einzelnen Bauteile und Abschnitte sind im Text geschildert.

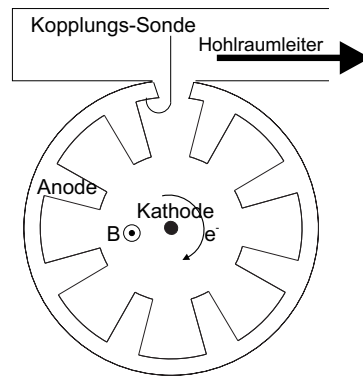
- Reaktionskammer und Probenhalter
  - e** "Downstream"-Quelle
  - f** Probenhalter
  - g** Probenkammer
  
- Mikrowellengenerator und Tuner
  - h** Mikrowellen-Generator 1200 Watt
  - i** Isolator mit Detektor-Diode
  - j** 3-STUB-Tuner
  - k** Kurzschlusschieber

### 2.3.1 Gasversorgung

Die Gaszufuhr besteht aus drei elektronisch gesteuerten Durchflussreglern (Fa. MKS, Typ 1269) mit Durchflussraten von maximal 20 Standard-Kubikzentimeter pro Minute (sccm) beziehungsweise 50 sccm. Eine effektive Durchflussregelung ist bis minimal 0,2 beziehungsweise 0,5 sccm möglich. In Kombination mit einem vor der Drehschieberpumpe positionierten Feindosierventil (Fa. Pfeiffer, Typ EVN 116) ist eine Durchflussregelung im Druckbereich von 0,05 bis 10 mbar möglich. Die Eckventile schließen pneumatisch und können elektronisch angesteuert werden. Durch die elektronische Ansteuerung der Ventile konnte auch die Druckspülung zur Reinigung der Apparatur automatisiert werden. Gerade beim Umgang mit korrosiven Gasen ist diese effektive aber auch zeitaufwendige Methode des Reinigens und Trocknens erforderlich.

### 2.3.2 Mikrowellengenerator und Tuner

Aus dem Bereich der Mikrowellenstrahlung von 300 MHz bis 300 GHz werden für technische Anwendungen - so auch bei diesen Versuchen - 2,45 GHz-, aber auch 0.915 GHz- Systeme verwendet. Die Mikrowellenstrahlung wird von einem Magnetron erzeugt, dessen Funktionsprinzip auf der Strahlungsemission von beschleunigten Ladungen beruht. Dazu werden Elektronen ( $e^-$ ) aus einer Kathode emittiert und ihre geradlinige Bewegung in einem magnetischen Feld ( $B$ ) auf Kreisbahnen abgelenkt. Die Bewegung der Elektronen auf den Kreisbahnen führt zur Emission der elektromagnetischen Strahlung (Abb. 2.3). Der Hohlraumleiter enthält einen "three stub tuner" und wird von einem Kurzschlusschieber abgeschlossen. Durch das Abgleichen der Tuner kann die Energieaufnahme des Plasmas maximiert werden. Ein Maß für die Energieaufnahme des Plasmas ist das Verhältnis von abgegebener Leistung des Magnetrons zu reflektierter Leistung. Um dieses messen zu können, enthält der Hohlleiter einen gerichteten Koppler, der eine kleine Menge eingestrahelter und reflektierter Leistung separiert und deren Energie mittels Dioden misst. Alle in dieser Arbeit angegebenen Plasmaleistungen beziehen sich auf die effektiv eingestrahelte Leistung, also die Differenz von eingestrahelter und reflektierter



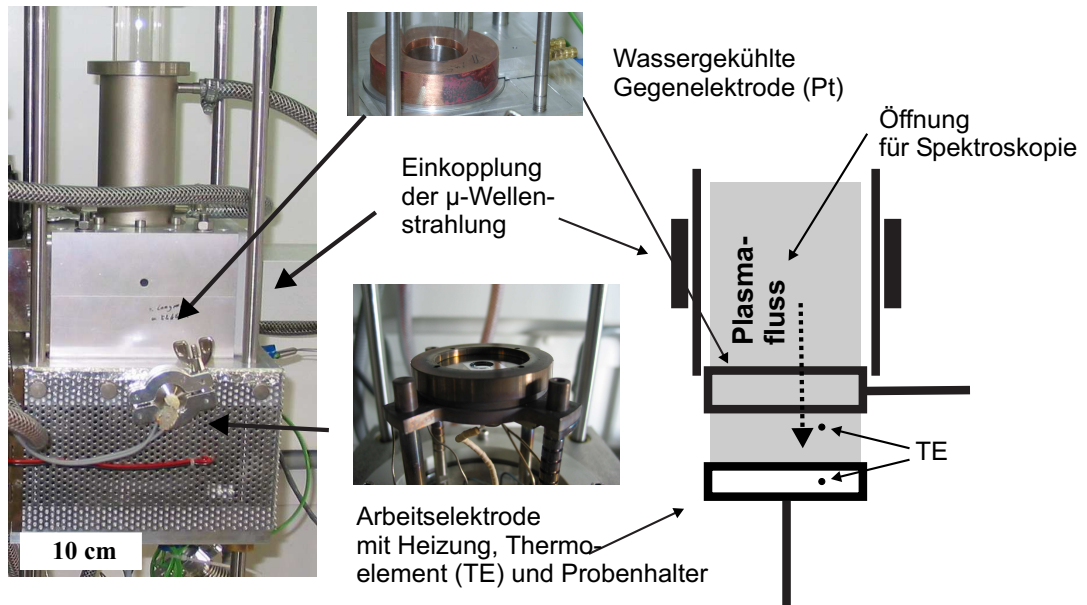
**Abb. 2.3:** Schematische Zeichnung des Aufbaus und der Funktion eines Magnetrons.

Leistung.

### 2.3.3 "Downstream"-quelle und Probenhalter

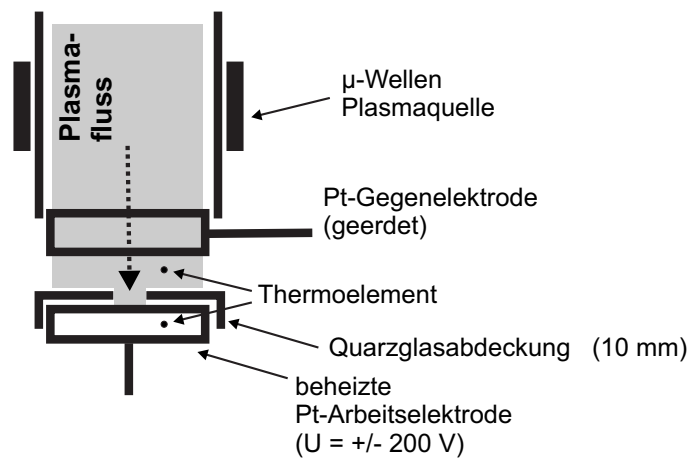
Das Plasma wird in einem Quarzglasrohr erzeugt, das den Hohlleiter senkrecht durchläuft und das Reaktionsgas mit einem Druck von 0,1 mbar - 10 mbar enthält. Abbildung (2.4) zeigt eine Aufnahme sowie eine Skizze der Plasmaquelle. In die Skizze sind die Positionen, an denen Messungen und Versuche durchgeführt wurden, eingezeichnet. Für erste Versuche wurde ein Probenhalter so aufgebaut, dass er direkt in der "Downstream-Source", dem Ort der Plasmaerzeugung, positioniert werden kann. Experimente mit diesem Aufbau verliefen erfolgreich (siehe [7]).

Die Einstellung der Proben temperatur ist jedoch nur indirekt über eine Veränderung der Plasmaparameter möglich. Außerdem wurde festgestellt, dass für elektrochemische Experimente (anodische Polarisierung der Arbeitselektrode) lediglich an der Gegenelektrode (Kationenfluss) höhere Plasmaintensitäten erforderlich sind. Ursache hierfür ist die erheblich höhere Beweglichkeit der Elektronen in der Gasphase. Somit wurde bei diesem Aufbau die Probenoberfläche unnötig hohen Plasmaintensitäten und damit auch hohen Temperaturen ausgesetzt. Aus diesen Gründen wurde ein neuer Probenhalter gebaut, der unterhalb der Plasmaquelle zu positionieren ist. In diesen wurde ein Widerstandsheizer ( $T$  bis 700 °C) sowie ein Thermoelement integriert.



**Abb. 2.4:** Aufnahme der Plasmaquelle und des Reaktionsraums (links). Detailaufnahmen der Gegenelektrode und des Probenhalters (mitte). Schematischer Schnitt durch die Plasmaquelle (rechts)

Weitere Thermoelemente sind im Reaktionsraum vorhanden, um die Plasma- sowie die Oberflächentemperatur der Probe zu bestimmen. Der Probenhalter selbst ist elektrisch geerdet. Die Probe ist gegen den Probenhalter mit Quarzglas elektrisch isoliert und wird über eine Platinelektrode kontaktiert (Abb. 2.5). Die Teile des Probenhalters, die dem Plasma direkt ausgesetzt sind, wurden ebenfalls mit Quarzglas isoliert. Die Gegenelektrode besteht aus einem zu einem zylindrisch gebogenen Platinblech, das sich an die Innenwand der Plasmaquelle anschmiegt. Der Bereich der Gegenelektrode wird mittels einer Kühlschleife gekühlt, um in der Nähe befindliche Viton-Dichtungen zu schonen. Weitere Details zur Konstruktion des Probenhalters und dessen elektrischen Eigenschaften sind in Kapitel (4) wiedergegeben.



**Abb. 2.5:** Detailzeichnung der Plasmaquelle mit Arbeits- und Gegenelektrode.





# 3 Plasmaelektrochemie - die Plasmaelektrode

Häufig werden Plasmen in der Elektrochemie und -physik intuitiv als Elektrolyte betrachtet. Dies hängt auch mit der historischen Entwicklung der wissenschaftlichen Untersuchungen zusammen. Der erste, der sich systematisch mit der Untersuchung von Plasmen beschäftigte, war der Nobelpreisträger Irving Langmuir (Nobelpreis für Chemie (1932): Für die Entdeckung und Untersuchung von Oberflächenreaktionen). Bei den Untersuchungen Langmuirs steht das Plasma als gasförmiger Leiter im Mittelpunkt. Ausgehend von Untersuchungen des Volumens und der Randschichten von elektrischen Gasentladungen geht auf seine Arbeiten die älteste und am häufigsten verwendete Sondenuntersuchung zur elektrischen Charakterisierung von Niedertemperaturplasmen zurück [8]. Die theoretische Behandlung der elektronischen Eigenschaften von Gasplasmen ist ein grundlegender Bestandteil der Plasmaforschung. Ebenso ist ihre Verwendung als elektrische Leiter zum Beispiel im Falle der Gasentladungslampe alltäglich.

In dieser Arbeit wird das Konzept verfolgt, das Plasma in einer elektrochemischen Zelle (Me|Plasma|MeO|Me) als gasförmige Elektrode zu betrachten. Als Konsequenz dieser Betrachtungsweise wird der Begriff der *Plasmaelektrode* eingeführt. Bevor die Plasmaelektrode im Folgenden unter elektrochemischen Gesichtspunkten erörtert wird, soll die historische Entwicklung von der Elektrochemie flüssiger Elektrolyte zu der Elektrochemie in Plasmen beleuchtet werden. Die sich daraus ergebenden Analogieschlüsse sollen

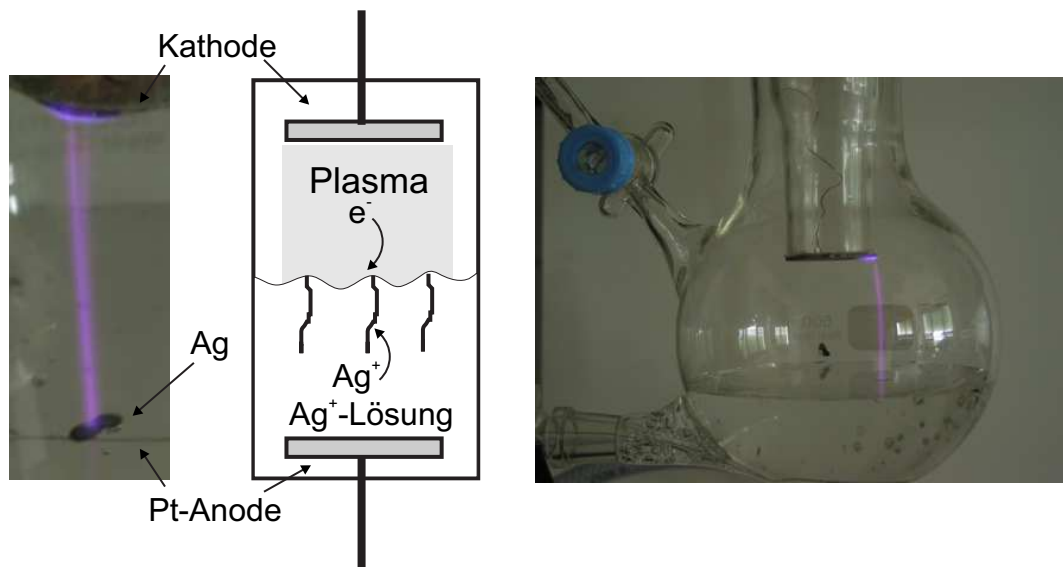
das Verständnis für die Verwendung des Begriffs "Plasmaelektrode" aufzeigen.

### 3.1 Das Gubkinsche Experiment

Systematische Untersuchungen von Gasentladungen begannen erst in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts mit den Arbeiten von Langmuir. Dabei standen in den ersten 20 Jahren der Forschung vor allem die Eigenschaften des Plasmas als gasförmiger elektrischer Leiter im Mittelpunkt [9]. Doch schon aus dem Jahr 1887 stammt eine Arbeit von Gubkin [10], der mit Gaselektroden eine Silbersalzlösung elektrolysiert. Dabei hat die Kathode keinen Kontakt mit der Lösung. Das Experiment gelingt, da zwischen der Kathode und der Elektrolytlösung Gas unter vermindertem Druck vorliegt und es so zu einer Glimm- oder Funkenentladung kommen kann. In Abbildung (3.1) ist eine schematische Zeichnung des historischen Experiments sowie ein Nachbau des Autors zu sehen.

Betrachtet man das Experiment genauer, so fällt auf, dass das Plasma die Aufgabe einer Elektrode übernimmt. Es leitet Elektronen und kontaktiert den Elektrolyten. Somit stellt diese Methode eine Möglichkeit dar, Oberflächen ohne mechanische Berührung (Metall oder Lösungsmittel) elektronisch zu kontaktieren und dient quasi als Elektrode. Die Anwendung der Plasmaelektrode bietet weitreichende Möglichkeiten. Diese sind:

- Berührungsfreies Kontaktieren ohne Kontamination (zum Beispiel durch Metall der Elektrode)
- Berührungsfreies Kontaktieren ohne mechanischen Druck (z.B. Whiskerbildung)
- Gleichmäßige Kontaktierung bei morphologischen Unebenheiten
- Dauerhafte Kontaktierung auch bei sich verändernden Oberflächen (Deckschichtbildung)



**Abb. 3.1:** Schematische Zeichnung der Gubkinschen Elektrolyse von Silbersalzlösung mittels Plasmaelektrode (Mitte). Detailaufnahme der Gasentladung in Kontakt mit dem Flüssigelektrolyten (links). Aufnahme des Nachbaus des Experiments von Gubkin (rechts). Da die Stromdichte auf der Elektrolytoberfläche eine inhomogene Verteilung aufweist (punktuelle Entladung), werden bevorzugt Silberfäden gebildet, die in die Lösung wachsen. Im geringeren Maße wird Silber flächig auf der Elektrolytoberfläche gebildet. Die Ausbildung von Fäden in den Flüssigelektrolyten hinein entspricht einem morphologisch instabilen Wachstum. Dieses ist immer dann zu erwarten, wenn die in den Elektrolyten hineinwachsende Phase eine höhere Leitfähigkeit aufweist als der Elektrolyt selbst. Eine nähere Beschreibung liefert Vennekamp [11, 12].

Zusätzlich bietet die prinzipielle Verwendung von Plasmen die Möglichkeit, Reaktionsphase und -produkte außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zugänglich zu machen oder kinetisch gehemmte Reaktionen zu beschleunigen. Auf diese Aspekte wird in den folgenden Kapiteln eingegangen. Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die Elektrochemie mit Plasmen und die Wechselwirkung des Plasmas (bzw. der Plasmaelektrode) mit Festelektrolyten und deren Oberfläche gegeben.

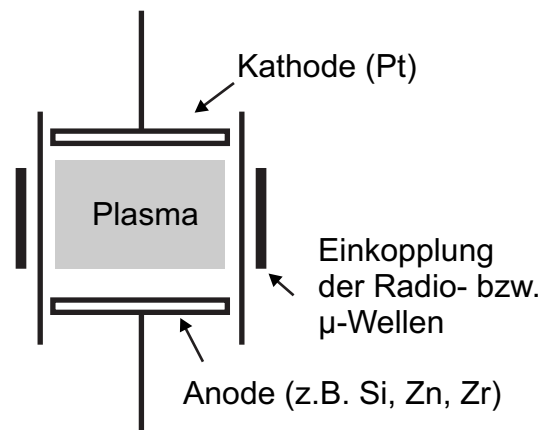
## 3.2 Elektrochemie mit Plasmen / Die Plasmaelektrode

Das Gubkinsche Experiment zeigte erstmals, wie ohne mechanischen Kontakt eine elektrochemische Reaktion an einer Elektrolytoberfläche initiiert werden kann. Die im Gubkinschen Experiment gezeigte kontaktlose Beeinflussung von Oberflächenreaktionen wurde in den sechziger Jahren auf die Oxidation von Metalloberflächen übertragen. Zunächst wurden hierzu Glimmentladungen verwendet. Hier soll jedoch nur auf experimentelle Aufbauten eingegangen werden, die aus zwei Elektroden in einem RF- oder Mikrowellenplasma bestehen, wobei das zu oxidierende Substrat anodisch gepolt ist (Abb. 3.2)<sup>1</sup>.

Dabei kontaktiert das Plasma nicht die eigentliche Elektrode, sondern die sich darauf bildende Produktphase (z.B.  $\text{SiO}_2$  auf einer Si Elektrode). Das Wachstum dieses Produkts kann nun durch Variation des elektrischen Feldes beeinflusst werden. Bezogen auf die konventionelle thermische Festkörperchemie entspricht dies einem Anlaufvorgang in einem elektrochemischen Potentialgradienten. Um ein derartiges Experiment zu verwirklichen, müssen allerdings flächige Elektroden gleichmäßig auf die wachsende Deckschicht aufgebracht werden. Vermutlich auch aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten gibt es nur wenige derartigen Experimente ohne Plasma oder

---

<sup>1</sup>Diese ersten Arbeiten stammen vor allem von Arbeitsgruppen, die gleichzeitig die Anodisierung von Ventilmetalen in Flüssigelektrolyten untersuchten [13]. Da hierbei das Plasma den Flüssigelektrolyten ersetzt, wurde das Plasma in diesen Arbeiten auch stets als Elektrolyt und nicht als Elektrode verstanden.



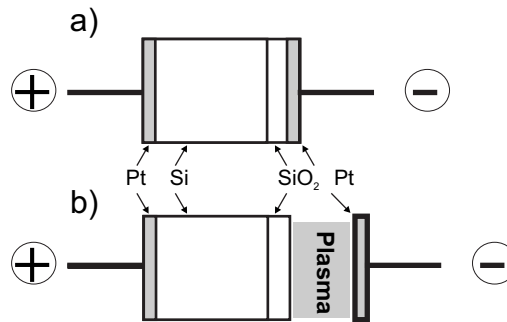
**Abb. 3.2:** Schematische Zeichnung eines Versuchsaufbaus zur Anodisierung von Metallen in Plasmen. In Anlehnung an die Untersuchungen von Taylor [14] zur Oxidation von Silicium.

Flüssigelektrolyt, die den Einfluss des elektrischen Feldes beziehungsweise des daraus resultierenden Stromflusses auf die thermische Deckschichtbildungen untersuchen. Dazu wurden unter anderem Silicium und Zink thermisch anoxidiert und dann das Metall und das Oxid mit flächig aufgedampften Metallelektroden kontaktiert [15, 16]. Dabei treten dann allerdings neue Grenzflächenprobleme auf, die die Kinetik beeinflussen.

Vergleicht man die von Jorgensen verwendete Zelle mit der oben geschilderten Plasmazelle (Abb. 3.3), so sind die Experimente aus elektrochemischer Sicht gleichartig, mit dem einzigen Unterschied, dass die Plasmazelle keine Metallelektrode zum Kontaktieren verwendet, sondern das elektrisch gut leitfähige Gasplasma. Diese Analogie verdeutlicht nochmals die Idee, in diesem Zusammenhang von einer Plasmaelektrode zu sprechen.

### 3.3 Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen Plasma und Festkörperelektrolyt

Wie das Experiment von Gubkin zeigt, ist die Idee, Plasmen als elektrischen beziehungsweise elektronischen Leiter zu verwenden, bereits 130 Jahre alt. Seitdem sind Plasmen in

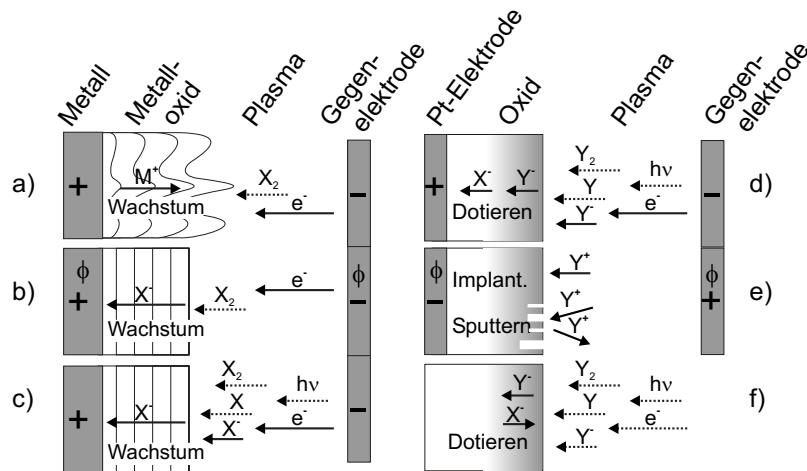


**Abb. 3.3:** Vergleichende Skizze einer anodischen Oxidation von Silicium. Mit einer Metallelektrode (a) und mit einer Plasmaelektrode (b).

technischen Prozessen weit verbreitet. Ein interessanter Gesichtspunkt dieser Elektrochemie mit Plasmen ist der gleitende Übergang zwischen Elektrochemie und Plasmabeziehungsweise Nichtgleichgewichtschemie. Betrachtet man Festkörperreaktionen im Plasma, so kann praktisch kaum zwischen dem Einfluss der "thermischen" Aktivierung durch das Plasma und dem Effekt der elektrischen Triebkraft unterschieden werden. Trotzdem oder vielleicht deswegen gibt es kaum wissenschaftliche Arbeiten, die diese Zusammenhänge beziehungsweise den Dualismus diskutieren. Aus diesem Grund soll im Folgenden ein kurzer schematischer Überblick über Festkörperreaktionen in Plasmen gegeben werden (Abb. 3.4 und 3.5). Dabei sollen Beispiele aus den einzelnen Gebieten den Dualismus von Plasmachemie und Elektrochemie bei Reaktionen in Plasmen untermauern.

### 3.3.1 Reaktionen in elektrischen Feldern des Plasmas

Wie schon zuvor beschrieben wurde, kann die Oxidation von Metallen durch von außen angelegte elektrische Felder beschleunigt werden (Abb. 3.3). Die gebräuchlichste Methode ist hier jedoch nicht die Verwendung von Metall- oder Plasmaelektroden, sondern die von Flüssigelektrolyten (gelöste oder geschmolzene Salze). In diesem Zusammenhang spricht man zumeist von anodischer Oxidschichtbildung oder allgemeiner von Anodisierung. Die Arbeiten hierzu stammen vor allem aus den fünfziger und sechziger Jahren [17]. Oxidiert werden hier zumeist so genannte Ventilmetalle ("valve metals"). Diese zeichnen



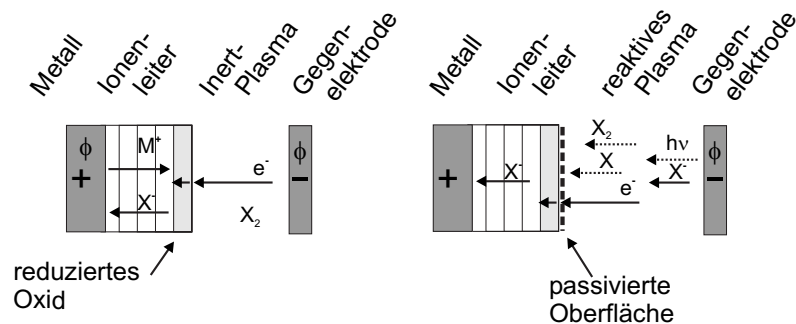
**Abb. 3.4:** Zeichnung möglicher chemischer, elektrochemischer und mechanischer Reaktionen in Plasmen. a) Elektrisch getriebene Deckschichtbildung kationenleitender Oxide. Die Morphologie der sich bildenden Schicht korreliert mit der Plasmadichte. b) Wachstum anionenleitender Oxidschichten im elektrischen Feld. c) Metalloxydation im elektrischen Feld, bei der simultan die Oberflächenreaktion durch das Plasma beschleunigt wird. d) Plasmaaktivierte Austauschreaktion, wobei die thermische Diffusion von elektrischen Feldeffekten überlagert wird. e) Ionenimplantation und Sputtereffekte aufgrund starker elektrischer Felder. f) Plasmaaktivierte Oberflächenreaktion.

sich durch eine kathodische Durchlässigkeit beziehungsweise anodische Sperrwirkung bei entsprechender Polung in Elektrolytlösungen aus. Hierzu zählen Aluminium, Tantal, Titan, Zirkonium, Niob, Hafnium sowie Legierungen dieser Metalle. Zur Oxidationskinetik (Hochfeldmodell) und den apparativen Techniken siehe Kapitel (5).

Von der Anodisierung in Flüssigelektrolyten zur Plasmaanodisierung ist es nur ein kleiner Schritt. Seit den ersten Arbeiten von Miles und Smith [18] gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit dieser Methode befassen. Akademisch sind diese Arbeiten von Interesse, da sie erstmals elektrochemische Reaktionen an Oberflächen betrachten, ohne Lösungsmittelleffekte berücksichtigen zu müssen. Ebenso ermöglicht der Ausschluss von Lösungsmitteln Reaktionen bei erheblich erhöhten Temperaturen. Allerdings stehen bei den meisten Veröffentlichungen technische Anwendungen im Vordergrund, bei denen die Verwendung von Flüssigelektrolyten nicht oder nur schwer möglich ist. So wurden auf diese Weise Dünnschichtkondensatoren, die Brücken von MOS-Transistoren, aber auch einfach Aluminiumoxid-Isolatorschichten hergestellt. Dabei ist der Prozess nicht nur

auf Oxide beschränkt, es können unter anderem auch Nitride von Aluminium, Chrom, Titan oder Zink in Stickstoffplasmen erzeugt werden.

Nachdem sich die Forschung auf diesem Gebiet bis in die neunziger Jahre vor allem auf die Silicium- und GaAs-Oxidation beschränkte, treten in jüngerer Zeit neue Gesichtspunkte in den Mittelpunkt des Interesses. So hat Vennekamp [11, 12, 19] am Beispiel der Silberoxidation im Chlorgasplasma gezeigt, dass bei der Bildung kationenleitender Schichten deren Morphologie durch die Plasmadichte gesteuert werden kann. Ähnlich gehen Uchimoto und Ogumi et al. [20, 21] vor. Diese oxidieren die Oberfläche von Silber leitenden Gläsern und bilden auf diese Weise AgI in einem Iod Plasmen. Bezugnehmend auf Abbildung (3.4) würde dies dem Fall (a) entsprechen. Abgesehen von der Metalloxidation gibt es nur wenige Arbeiten [22, 23], die Festkörperelektrochemie in Plasmen (Plasmaelektroden) zum Inhalt haben. Gedanklich sind die in dieser Arbeit geschilderten Experimente zum Stickstoffeinbau in  $ZrO_2$  (Kapitel 9) eine Weiterentwicklung der dort etablierten Ideen.



**Abb. 3.5:** Skizze der Möglichkeiten von Festkörperreduktionen in Plasmen. Links: Elektrisch getriebene Reduktion in einem Inertgasplasma. Rechts: Durch einen gehinderten Einbauprozess an der Oxidoberfläche kommt es auch in reaktiven Plasmen zu einer elektrochemischen Reduktion.

Abschließend soll noch ein Spezialfall plasmachemischer Oxidationsverfahren erwähnt werden. Wie in dem Artikel von Schreckenbach [24] zusammenfassend gezeigt wird, hat sich technisch eine besondere Art anodischer Plasmaoxidation etabliert. Hierbei



werden Metalle in Elektrolytlösungen anodisiert. Dabei wird jedoch eine Hochspannung angelegt, so dass es zu Funkenentladungen in der Lösung kommt, die an der Anodenoberfläche ein Plasma ausbilden (ANOF - anodische Oxidation unter Funkenentladung). Damit werden auch in Lösungen Reaktionen abseits des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglicht. Hieraus resultieren Produktschichten, die hinsichtlich der Morphologie, der Phasenstruktur und der chemischen Zusammensetzung von konventionell erzeugten Schichten abweichen. Vor allem die Erzeugung kalziumphosphathaltiger Schichtsysteme als biokompatible Oberflächen oder geschwärzter MgO-Oberflächen für die Photooptik [25] werden technisch verwendet.

Diese Beispiele zeigen exemplarisch den Übergang von der konventionellen Elektrochemie zur Elektrochemie unter Verwendung von Plasmen. Dabei gehen Einflüsse des elektrischen Feldes und des Plasmas ineinander über. In einem nächsten Schritt soll kurz die Wechselwirkung von Plasmen mit Festkörperoberflächen behandelt werden.

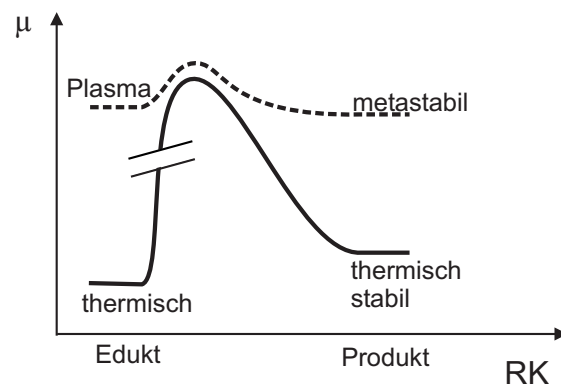
### 3.3.2 Wechselwirkung von Plasmen mit Festkörperoberflächen

Bisher stand die elektronische Leitfähigkeit des Plasmas und die daraus resultierende Möglichkeit, dieses als Elektrolyt beziehungsweise Elektrode zu verwenden, im Mittelpunkt der Betrachtung. Im Gegensatz zu Flüssigelektrolyten, bei denen lediglich die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Substrat beziehungsweise dem Reaktionsprodukt betrachtet werden muss, treten in Plasmen eine Vielzahl weiterer Wechselwirkungen auf. Wie Abbildung (3.4 (c, d, f)) zeigt, können diese sowohl die Oxidationsgeschwindigkeit eines Substrats als auch die Austauschreaktionen (Dotierung) an der Festkörperoberfläche beschleunigen. Dabei können sich thermodynamisch, elektrische und kinetische Effekte ergänzen. Als Beispiel wäre die Kombination aus beschleunigter Phasengrenzreaktion mit anschließender elektrischer Drift der dotierten Ionen in das Oxid hinein zu nennen (Abb. 3.4 (d)). Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung (3.4 (f)) eine Oberflächenreaktion, die lediglich

aus den hochenergetischen Eigenschaften des Plasmas resultiert. Hier seien einige der Prozesse aufgezählt, die stattfinden können, wenn Plasmateilchen auf eine Wand treffen:

- Wie auch bei thermischen Reaktionen können Teilchen an der Oberfläche adsorbiert werden. Der Unterschied besteht hier vor allem in der Art beziehungsweise Reaktivität der Teilchen, die auf die Wand auftreffen. Während im thermischen Fall Teilchen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit wieder desorbieren, weisen durch das Plasma aktivierte Teilchen eine erhöhte Reaktivität (u. a. Radikale oder Ionen) auf und werden somit nicht nur adsorbiert sondern auch bevorzugt in den Festkörper eingebaut.
- Aktivierte Teilchen werden nicht nur schneller in den Festkörper eingebaut, sondern eröffnen auch Reaktionspfade zu neuen beziehungsweise metastabilen Produkten (Abb. 3.6). Als Beispiel sei hier die Diamantsynthese in Plasmen genannt.
- Beschleunigt durch elektrische Felder können Ionen in der Gasphase ausreichend Energie aufnehmen, damit Sie bei einem Auftreffen auf eine Oberfläche direkt tief in das Kristallgitter eindringen (Ionenimplantation). Die hierbei auftretenden Energien können auch ausreichen, um Ionen aus dem Kristallverband zu lösen. Dies wird als Sputterprozess bezeichnet. Dieser Prozess findet aufgrund der hohen Kationenkonzentration des Plasmas hauptsächlich an der Kathode statt und wird unter anderem auch technisch in Sputteranlagen (z.B. Magnetronsputtern) eingesetzt.
- Bei allen diesen Effekten wird die kinetische Energie der Ionen und Elektronen auch zu einem großen Teil in thermische Energie umgewandelt. Dadurch kann die Oberfläche punktuell stark aufgeheizt und aufgeschmolzen werden.
- Die harten UV-Emissionen des Plasmas können Elektronen im Valenzband des Festkörpers aktivieren. Dies führt unter Umständen zu einer erhöhten Leitfähigkeit

des Oxids. Die Energie reicht aber auch aus, um - entsprechend dem Photoeffekt - den Festkörper zu ionisieren.



**Abb. 3.6:** Vergleich der Reaktionsphase eines Edukts in Abhängigkeit von dessen Aktivierung. Während die thermische Aktivierung für eine Umsetzung nicht ausreicht, kann ein im Plasma aktiviertes Edukt umgesetzt werden. Dabei eröffnen sich optional weitere Reaktionsphasedie zu metastabilen Produktphasen führen können.

Es ist festzuhalten, dass eine Analyse elektrochemischer Reaktionen in Plasmen ohne eine Diskussion der Auswirkung der aktiven Plasmaspezies ebenso unmöglich ist wie eine Analyse plasmachemischer Prozesse der Plasmaspezies ohne eine Aufladung von Randschichten und damit verbundenen elektrischen Feldern und Effekten. In der Konsequenz unterscheiden sich im Plasma erzeugte Produkte in einer Reihe von Eigenschaften von thermisch erzeugten Produkten. So können im Plasma erzeugte Produktphasen eine höhere Konzentration an ionischen Defekten aufweisen, eine höhere elektronische Leitfähigkeit und eine andere Mikrostruktur besitzen oder gar amorphe oder glasartige Strukturen ausbilden.

### 3.4 Ähnlichkeiten mit Flüssigelektrolyten

Es gibt einige offensichtliche Unterschiede zwischen Plasmen und Flüssigelektrolyten. So unterscheiden sich vor allem die kinetische Energie, die Konzentrationen und die Beweglichkeiten der geladenen Teilchen. Außerdem befinden sich die Teilchen im Plasma nicht

im thermodynamischen Gleichgewicht. Dennoch ist die Elektrochemie in Plasmen und Flüssigelektrolyten in vielen Teilen identisch oder zumindest vergleichbar. Dies reicht sogar soweit, dass in manchen wissenschaftlichen Arbeiten versucht wird, Diffusionspotentiale und elektrochemische Redox-Potentiale von Metallionen in Plasmazellen zu bestimmen. An dieser Stelle sollen nur einige Parallelen aufgezeigt werden. Eine ausführliche Gegenüberstellung findet man in der Arbeit von Caruana und McCormack [26–29]<sup>2</sup>.

### 3.4.1 Ionen in flüssiger und gasförmiger Phase

Gibt man Salze in Flüssigkeiten, so lösen sich diese auf, und die Ionen liegen isoliert beziehungsweise solvatisiert vor. Auch in Plasmen können sich Salze lösen beziehungsweise verdampfen, wie man zum Beispiel anhand der durch Metallsalze gefärbten Feuerwerke erkennen kann. Die für das Auflösen nötige Energie kommt jedoch nicht aus der Solvata-tion, sondern muss thermisch oder elektrisch aufgebracht werden. Dadurch sind Plasmen ohne kontinuierliche Energiezufuhr äußerst instabil. Der Energieeintrag von außen bietet jedoch auch die Möglichkeit, Ionen aus Neutralteilchen zu erzeugen. Durch die Coulomb-Wechselwirkung kommt es sowohl in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase zu Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen beziehungsweise Elektronen. Demnach sind die Kationen im Plasma von einer negativen Ladungswolke umgeben, die diese abschirmt. Dies ist analog zum Modell von Debye und Hückel in der flüssigen Phase, wo Ionen von einer entgegengesetzt geladenen Wolke umgeben sind.

### 3.4.2 Phasengrenzstrukturen

Taucht man Metallelektroden in flüssige Elektrolytlösungen ein, so kommt es zu einer Wechselwirkung der Elektrode mit den Ionen und es finden elektrochemische Reaktionen statt. Abhängig davon, ob eine Reduktion oder Oxidation unter den gegebenen Bedingungen bevorzugt ist, wird die Elektrode an Elektronen verarmen oder

---

<sup>2</sup>Die Arbeiten auf diesem Gebiet sind bisher theoretisch unbefriedigend und müssen durch weitere Arbeiten ergänzt werden.

angereichert werden. Die dadurch geladene Oberfläche zieht nun in den lösungsnahen Schichten entgegengesetzt geladene Ionen an, um die Ladung zu kompensieren. Ändert man durch das Anlegen einer Gleichspannung das Potential der Elektrode, so kann man diesen Effekt verstärken, erniedrigen oder umkehren.

Das einfachste Modell, das eine solche elektrolytische Doppelschicht beschreibt, ist das Modell von Helmholtz, das von einer starren Doppelschicht ausgeht. Diese ist mit zwei geladenen Kondensatorplatten vergleichbar, zwischen denen das elektrische Potential linear abfällt (vgl. Poissonsche Gleichung 5.61).

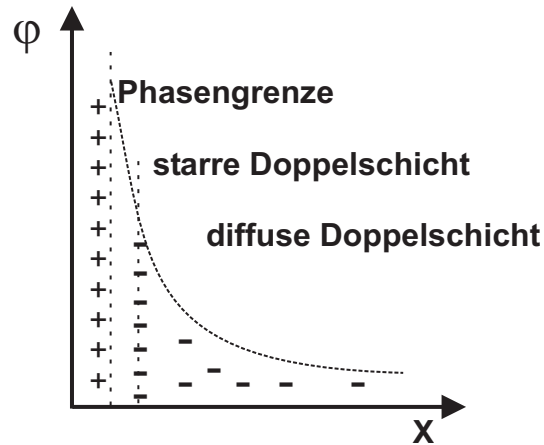
Das Modell von Helmholtz ist idealisiert und vernachlässigt, dass die starre Struktur der Doppelschicht durch die Wärmebewegung der Ionen aufgeweicht wird. Diese Überlegung einer daraus resultierenden diffusen Doppelschicht wird in dem Modell von Gouy-Chapman berücksichtigt. Stern wiederum bezieht beide Vorstellungen ein und so besteht nach seinem Modell eine elektrolytische Doppelschicht aus einem starren inneren und einem diffusen äußeren Teil. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung (3.7) zu finden.

Ausgehend von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Raumladung, kombiniert mit der Poissonschen Gleichung, ergibt sich für die Ausdehnung der Raumladungszone nach Debye und Hückel folgende Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{8\pi e_0^2 N_A}{\epsilon RT} I} \quad (3.1)$$

Neben den Konstanten  $N_A$ , der Avogadrozahl, der Boltzmann-Konstante  $k$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Lösungsmittels gehen vor allem die Temperatur und die Ionenstärke (Gl. 3.2) in die Ausdehnung der Doppelschicht ein.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (3.2)$$



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung des Doppelschichtmodells nach Stern. Gezeigt sind die starre und diffuse Doppelschicht. Deren Ausdehnungsverhältnis ist stark von der Temperatur und der Ionenkonzentration abhängig.

In Flüssigkeiten entspricht die Ausdehnung der starren Doppelschicht etwa einem halben Ionendurchmesser (0,1 nm). Die diffuse Doppelschicht beträgt für verdünnte Elektrolyte etwa mehrere 10 nm, doch schon ab einer 0,1 mol/l Lösung kann ihr Anteil vernachlässigt werden.

Im Plasma finden die gleichen Vorgänge statt. Jedoch ist die Ionenkonzentration erheblich geringer und die Temperatur höher. Außerdem kommt es aufgrund der im Vergleich zu den Ionen erheblich schnelleren Elektronen, die dadurch häufiger auf die Elektrodenoberfläche treffen, zu einer negativen Aufladung der Elektrode. Diese Effekte führen dazu, dass die Doppelschicht, die sich um eine Elektrode im Plasma ausbildet, mehrere 100  $\mu\text{m}$  betragen kann. In Niederdruckplasmen sind 25  $\mu\text{m}$  üblich, während in der Ionosphäre nur etwa 5 nm erreicht werden.

# 4 Charakterisierung des Plasmas - Charakterisierung der Plasmaapparatur

Die vollständige Charakterisierung eines Plasmas beziehungsweise einer Plasmaquelle ist Thema für eine eigenständige wissenschaftliche Arbeit und benötigt eine spezielle und apparativ sehr aufwendige Diagnostik. Häufig verwendete Untersuchungsmethoden sind hierbei die *ex situ* Verfahren der Massenspektrometrie oder Gaschromatographie. *In situ* werden unter anderem elektrische Sondenmessungen oder spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für die im Rahmen dieser Doktorarbeit geschilderten Experimente ist vor allem die elektronische Leitfähigkeit des Plasmas von Interesse. Dennoch können dabei Parameter wie die Temperatur, die Plasmazusammensetzung oder die ionische Leitfähigkeit nicht vollständig unberücksichtigt bleiben.

Im Folgenden werden die Experimente geschildert, anhand derer die optimale Einstellung der variablen Parameter (Druck und Plasmaleistung) für die durchgeführten Experimente gewählt wurde. Als abhängige Größen wurden vor allem die Leitfähigkeit und die Temperatur des Plasmas bestimmt. Außerdem wurde die Zusammensetzung des Plasmas qualitativ mit einem Emissionsspektrometer ermittelt.

## 4.1 DC-Leitfähigkeit des Plasmas

Anders als Elektrolytlösungen können Plasmen nicht als Ohmsche Leiter aufgefasst werden. Stattdessen prägt die Ionendiffusion durch die Plasmarandschicht die  $I/U$ -Charakteristik eines Plasmas, die der einer Diode ähnelt (Abb. 4.2). Da die Arbeitselektrode der verwendeten Apparatur erheblich kleiner ist als die Gegenelektrode, kann diese auch als Langmuir-Sonde aufgefasst werden. Im folgenden Abschnitt wird daher zunächst die Theorie der Langmuirsonde erläutert, um anschließend die Charakteristik der Apparatur besser deuten zu können.

### 4.1.1 Die Langmuir-Elektrode

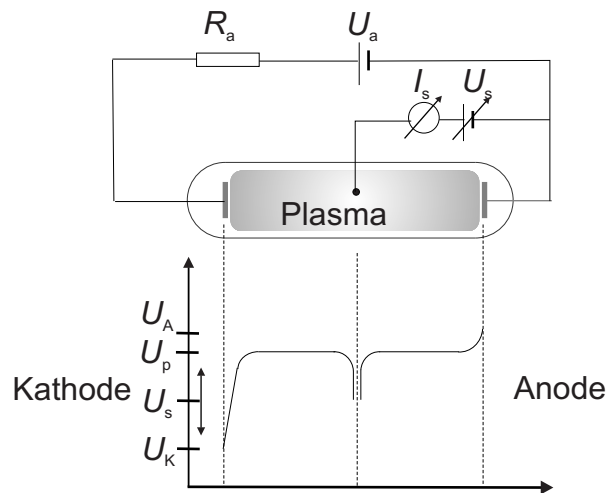
Die Methode der Plasmacharakterisierung mittels Langmuir-Elektrode wird vor allem in Glimm- oder Bogenentladungen angewendet. Dabei wird neben den Gasentladungselektroden (Anode und Kathode) eine weitere Elektrode in das Plasma eingebracht. Die großflächige Gasentladungsanode kann als Referenzelektrode verwendet werden. Diese Messanordnung mit einer kleinen zylindrischen oder kugelförmigen Elektrode nennt man Langmuirsche Einzelelektrode. Ist die Sonde negativ gegen die Referenzelektrode aufgeladen, ergibt sich der in Abbildung (4.1) dargestellte Potentialverlauf. Durch Variation des Sondenpotentials  $U_S$  kann eine vom Plasmapotential  $U_P$  abhängige Strom-Spannungs-Kennlinie aufgezeichnet werden. Abhängig vom Sondenpotential kommt es zu einem Fluss von Elektronen oder Ionen zur Sondenoberfläche hin.

### 4.1.2 Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinie

Um die Strom-Spannungs-Kennlinie quantitativ auswerten zu können, müssen drei Randbedingungen erfüllt sein:

- Durch die Sonde und die Messung darf das Plasma lediglich lokal gestört werden.

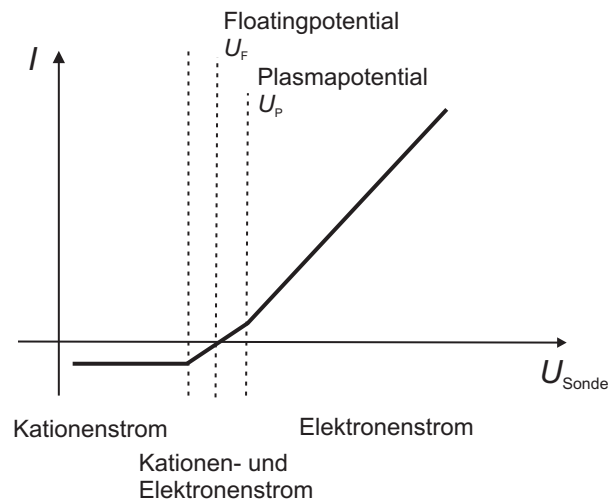




**Abb. 4.1:** Potentialverlauf und Messanordnung bei einer Langmuirschen Einzelsondenmessung. Das Plasma ist positiv geladen. Deshalb liegt das Plasmapotential näher am Anodenpotential als am Kathodenpotential. Das Sondenpotential ist frei wählbar und beeinflusst nur die unmittelbare Umgebung.

Dies setzt geringe Sondenströme voraus. Auch soll es durch den Sondenstrom zu keinen zusätzlichen Stoßionisationen kommen, und die Sonde darf keine thermische Elektronenemission aufweisen.

- Ebenso muss die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger groß sein gegenüber den Abmessungen der Sonde. Diese wiederum soll groß sein im Vergleich zu der Langmuirschicht.
- Die Ladungsträger im Plasma besitzen eine thermische Maxwell-Verteilung. Außerdem muss es sich um ein nichtisothermes Plasma mit  $T_e \gg T_{ion}$  handeln.
- Desweiteren wird bei der Auswertung davon ausgegangen, dass keine negativ geladenen Ionen anwesend sind. Dies ist für die intensiv und häufig untersuchten Edelgasplasmen gerechtfertigt. Für Plasmen anderer Gase (wie zum Beispiel  $O_2$ ,  $N_2$ ) sind diese Ionen zwar vermutlich nur in geringem Maße vorhanden, ein Einfluss auf die Messergebnisse darf jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im Fall der stark elektronegativen Halogene können Anionen sogar ein Hauptbestandteil des Plasmas sein, und die einfache formale Behandlung verliert ihre Gültigkeit.



**Abb. 4.2:** Charakteristischer Strom-Spannungsverlauf einer Langmuirschen Einzelsonde

Abbildung (4.2) zeigt schematisch den charakteristischen Verlauf einer Strom-Spannungsmessung mit einer Langmuirschen Einzelelektrode. Der Strom setzt sich dabei aus dem Elektronenstrom und dem Kationenstrom zusammen. Anionen werden nicht berücksichtigt. Betrachtet man zunächst eine Sonde auf Plasmapotential, so fließen ungerichtete Elektronen- und Ionenströme auf die Elektrode. Die Anzahl der auf der Elektrode auftreffenden geladenen Teilchen entspricht der aus der allgemeinen Gastheorie bekannten Gleichung für Teilchenstöße mit einer Wand. Für die Häufigkeit der Wandstöße ist dabei die Geschwindigkeit der Teilchen ausschlaggebend. Da die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen aufgrund der geringeren Masse erheblich größer ist als die der Ionen, überwiegt der Elektronenstrom auf die Sonde. Dieser nimmt mit steigendem Potential der Sonde zu.

Wird das Potential der Sonde abgesenkt, nimmt der Fluss der Kationen auf die Elektroden zu. In diesem Übergangsbereich liegt das so genannte "Floating"-Potential, welches dem Potential der frei im Plasma aufgehängten Sonde entspricht. Da bei diesem Potential der Ionenstrom dem Elektronenstrom entspricht, resultiert kein effektiver Stromfluss.

Im zunehmend negativeren Potential wird ein Gebiet reinen Kationenflusses erreicht. Es fließt ein konstanter Ionensättigungsstrom, der aus dem Bohmschen Schichtkriterium resultiert. Einen Übersichtsartikel zur Langmuir-Sonde findet sich bei Pfau und Tichý [2].

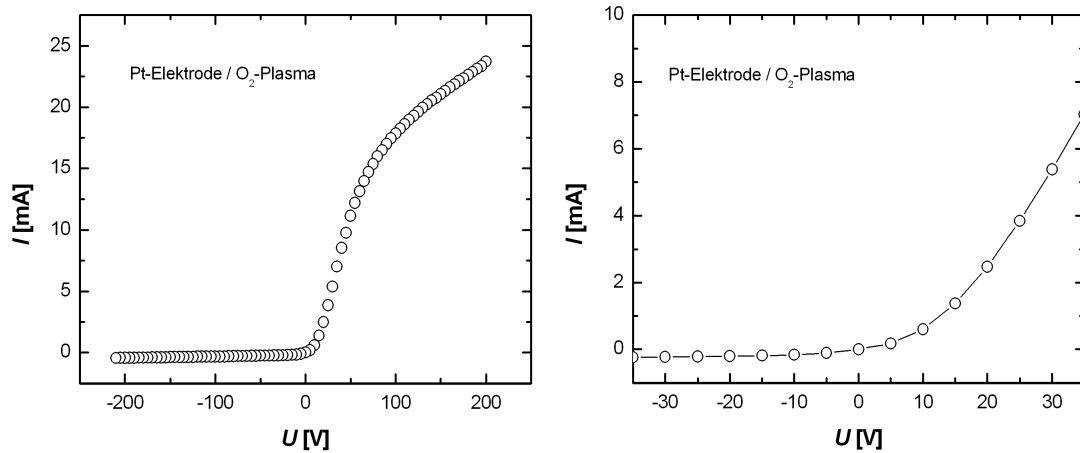
Der Verlauf einer solchen  $I/U$ -Kennlinie ist maßgeblich von der Elektronentemperatur und der Dichte der geladenen Teilchen abhängig. Im Umkehrschluss können diese Größen aus einer  $I/U$ -Kennlinie ermittelt werden. Die für die Plasmaapparatur ermittelten Werte liegen im Bereich von 5 eV für die Elektronentemperatur. Die Plasmadichte kann mit  $10^{11}$  bis  $10^{12}$  geladenen Teilchen pro  $\text{cm}^3$  angegeben werden [7]. Dies ist vergleichbar mit den Standardwerten für eine Niederdruckgasentladung. Allerdings sind diese Größen nicht nur stark von der Plasmaleistung, sondern auch vom Gasdruck, dem Einbauort der Sonde und anderen konstruktiven Parametern abhängig. Bei der Suche nach den optimalen Betriebsparametern für die Experimente soll deshalb nicht anhand dieser Parameter geurteilt werden, sondern direkt die Leitfähigkeit betrachtet werden.

### 4.1.3 Charakteristik der Arbeitselektrode

Betrachtet man eine  $I/U$ -Kennlinie, die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aufgenommen wurde, so ist deren Verlauf qualitativ mit der Charakteristik einer Langmuirsondenmessung vergleichbar (Abb. 4.3). Für die in Abbildung (4.3) gezeigte Messung wurden bereits optimierte Plasmaparameter eingestellt. Im Folgenden soll im Detail gezeigt werden, wie diese ermittelt wurden.

### 4.1.4 Potential der Gegenelektrode

Das Plasma in der verwendeten Apparatur hat, im Gegensatz zu konventionellen elektrochemischen Experimenten, nicht nur leitenden Kontakt zu den Elektroden, sondern auch zu geerdeten Teilen der Apparatur. Betrachtet man die durchzuführenden coulometrischen Experimente, so stellt dies zunächst kein Problem dar, solange keine der



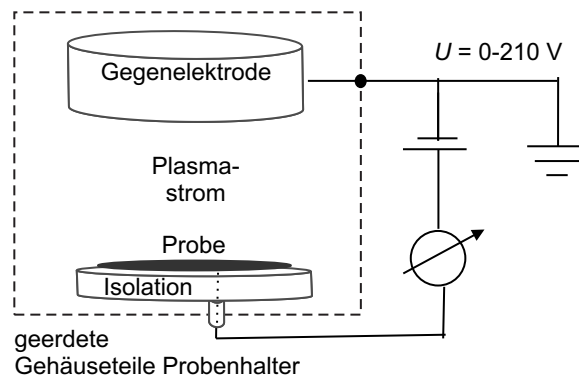
**Abb. 4.3:** Links: Gemessene Strom-Spannungskennlinie zwischen Arbeits- und Gegenelektrode der Apparatur ( $p = 0,2$  mbar;  $P = 222$  W;  $T \approx 150$  °C;  $A = 0,8$  cm<sup>2</sup>). Rechts: Vergrößerung. Das "Floating"-Potential beträgt weniger als 1 Volt.

Elektroden geerdet ist und somit keine Kurzschlüsse auftreten können.

Außerdem werden für die elektrochemischen Experimente Potentialdifferenzen zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode eingestellt. In der Flüssig- und Festkörperelektrochemie verwendet man hierzu noch eine dritte stromlose Elektrode, die als Referenz fungiert. So hat es sich auch im Plasma experimentell als schwierig erwiesen, lediglich zwei im Plasma "frei schwebende" Elektroden zu verwenden, und es lag experimentell auf der Hand, das Erdpotential als Bezugspunkt zu verwenden. Ein weiteres Problem stellt die Wechselwirkung der Gegenelektrode mit dem Plasma dar. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass das durchströmende Plasma durch diese Elektrode auf- oder entladen wird. Mit dieser Voraussetzung können zwei Konzepte unterschieden werden:

- geerdete Arbeitselektrode:

Da der Probenhalter meist aus Metall besteht, ist dieser zwangsläufig geerdet. Daher bietet es sich an, diese Erdung zu verwenden und die Probe auf Erdpotential im Plasma zu positionieren. Dieses Konzept wurde in mehreren Arbeiten angewendet [11]. Allerdings muss dann sichergestellt werden, dass der gesamte Probenhalter und auch alle anderen geerdeten Teile der Apparatur nicht mit dem Plasma



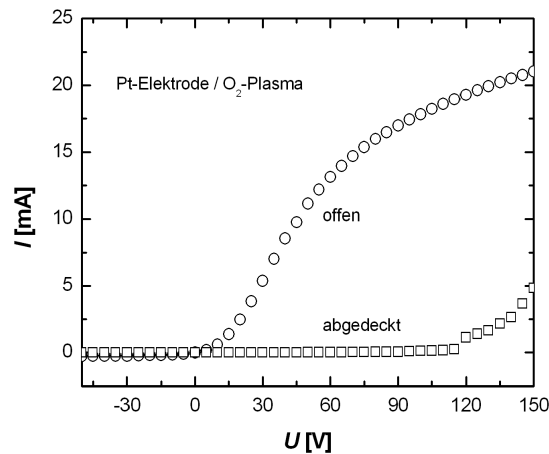
**Abb. 4.4:** Skizze der Polung und Anordnung der Elektroden in der verwendeten Apparatur.

in Kontakt treten können. Dies erfordert eine aufwendige elektrische Isolation, die in einem Plasma nicht einfach zu bewerkstelligen ist. Da in diesem Aufbau das Potential der Gegenelektrode variiert wird, kann es auch zu Ladungsänderungen des Plasmas kommen. Bei der verwendeten Apparatur kann dieser Effekt nicht abgeschätzt werden und muss daher als großer Nachteil gewertet werden.

- geerdete Gegenelektrode:

Aufgrund der beim Konzept der geerdeten Arbeitselektrode auftretenden Probleme und Nachteile wurde bei den hier durchgeführten Experimenten eine geerdete Gegenelektrode verwendet. Dies gewährleistet, dass das auf die Arbeitselektrode strömende Plasma immer das gleiche Potential hat. Außerdem ist es experimentell einfach durchzuführen. Der einzige Nachteil besteht darin, dass die Arbeitselektrode und die Probe elektrisch gegen den geerdeten Probenhalter isoliert werden müssen. Dies wurde durch eine angepasste Quarzglasscheibe und Abstandshalter aus Aluminiumoxid gewährleistet (Abb. 4.4). Allerdings hat diese elektrische Isolation auch eine thermische Isolation zur Folge, so dass es nicht mehr möglich ist, Temperaturen oberhalb 550 °C an der Probe zu realisieren.

Die Güte der Isolation wurde getestet, indem eine elektrisch leitende Probe mit einer Aluminiumoxidscheibe abgedeckt wurde. Mit diesem Aufbau wurde ein  $I/U$ -Diagramm aufgenommen. Wie in Abbildung (4.5) zu erkennen ist, fließen erst ab



**Abb. 4.5:** Gemessene Strom-Spannungskennlinie zwischen Arbeits- und Gegenelektrode der Apparatur. Der Vergleich zwischen einer Kennlinie mit einem Standardaufbau (offen) und mit isolierter Arbeitselektrode (abgedeckt) zeigt die Güte der Isolation der Arbeitselektrode. ( $p = 0,2$  mbar;  $P = 222$  W;  $T \approx 150$  °C;  $A = 0,8$  cm<sup>2</sup>; Sauerstoff Mikrowellenplasma)

einer Spannung von etwa 90–100 Volt relevante Kurzschlussströme. Da die Experimente überwiegend mit Spannungen kleiner als 90 Volt durchgeführt wurden, kann die Isolation als ausreichend betrachtet werden.

## 4.2 Variable Parameter und resultierende Eigenschaften des Plasmas

### 4.2.1 Die Plasmaleistung

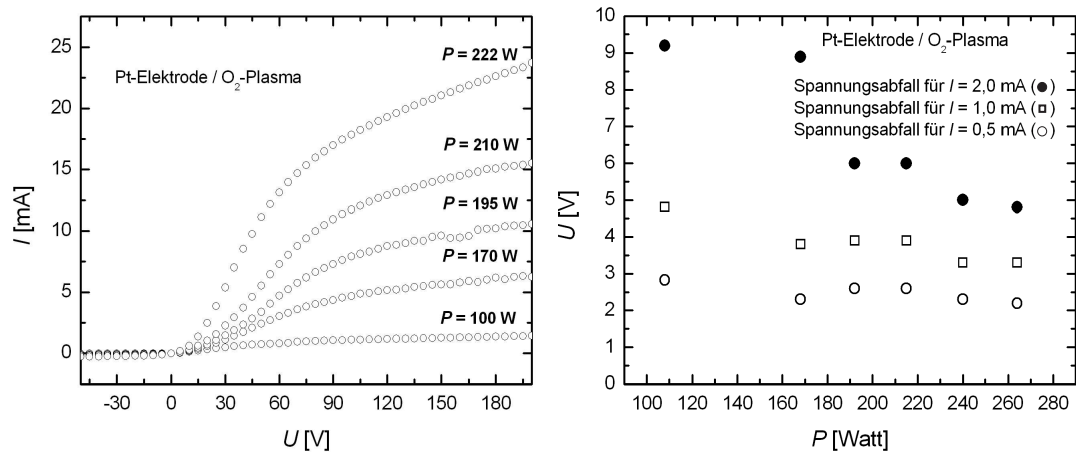
Die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden bei Stromstärken zwischen 0,25 und 4 mA durchgeführt. Teilweise wurden aber auch Ströme von bis zu 10 mA benötigt. Wie Abbildung (4.6 (links)) zeigt, ist die  $I/U$ -Kennlinie im relevanten anodischen Bereich stark von der eingekoppelten Plasmaleistung abhängig. Dabei können die benötigten Stromstärken(-dichten) überhaupt erst ab einer Plasmaleistung von etwa 200 Watt erreicht werden. Die dafür notwendigen Spannungen

sind jedoch sehr hoch ( $U \gg 10$  Volt). Um Nebeneffekte wie zum Beispiel elektrische Überschlüge zu vermeiden, sollte das dabei über dem Plasma abfallende Potential möglichst gering sein. Als praktikabel haben sich Werte wesentlich kleiner als 10 Volt erwiesen.

In Abbildung (4.6 (rechts)) ist der Spannungsabfall über das Plasma für die am häufigsten verwendeten Ströme ( $I = 0,5$  bis  $2$  mA) in Abhängigkeit von der Plasmaleistung gezeigt. Während bei kleinen Stromdichten eine höhere Plasmaleistung keinen wesentlichen Vorteil (geringeren Spannungsbedarf) zur Folge hat, nimmt der Spannungsbedarf für einen Strom von  $2$  mA stark mit zunehmender eingekoppelter Plasmaleistung ab. Dabei fällt auf, dass es sich hier nicht um einen kontinuierlichen Zusammenhang von Spannungsbedarf und Plasmaleistung handelt. Vielmehr treten bei etwa  $180$  Watt und  $240$  Watt Stufen auf, bei denen der Spannungsbedarf stark abnimmt. Bei einer Plasmaleistung von etwa  $190$  Watt ist die benötigte Stromdichte mit einer Spannung von  $6$  Volt erreichbar. Bei dieser Betrachtung wurde bereits ein als optimal angesehener Gasdruck verwendet. Dessen Ermittlung wird im folgenden Abschnitt geschildert.

### 4.2.2 Der Gasdruck

Neben der Plasmaleistung kann vor allem der Gasdruck variiert werden, um hohe Stromstärken zu ermöglichen. Mit der Verminderung des Gasdrucks geht direkt eine Verminderung der Teilchendichte einher. Dadurch wird zum einen pro Teilchen mehr Energie in das Plasma eingekoppelt. Das Plasma wird stärker ionisiert und damit leitfähiger. Im Vergleich mit der Elektrochemie in Flüssigkeiten bedeutet dies eine höheren Dissoziationsgrad und damit eine vergrößerte spezifische Leitfähigkeit. Gleichzeitig nimmt aber auch die Konzentration der Gasteilchen ab. Diese beiden Effekte wirken sich gegenläufig auf die Leitfähigkeit des Plasmas aus. Dieser Effekt ist in Abbildung (4.7) zu erkennen. Bei konstanter Plasmaleistung und Spannung zwischen den Elektroden nimmt der Strom und damit die Leitfähigkeit bis zu einem Gasdruck von etwa  $0,15$  mbar zu, um bei noch



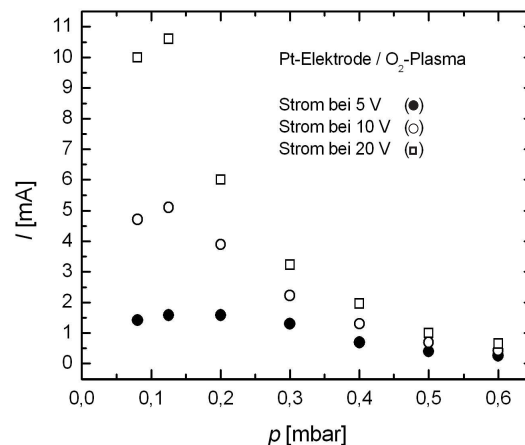
**Abb. 4.6:** Links: Gemessene Strom-Spannungskennlinie zwischen Arbeits- und Gegenelektrode der Apparatur bei unterschiedlichen Plasmaleistungen ( $p = 0,2$  mbar;  $P = 222$  W;  $A = 0,8$  cm<sup>2</sup>). Rechts: Spannungsabfall über das Plasma als Funktion der Plasmaleistung. Der Spannungsabfall bei  $I = 2$  mA ist stark von der Plasmaleistung abhängig.

geringeren Drücken wieder abzunehmen. Experimentell ist ein Druck von 0,2 mbar gut und vor allem stabil einzuregeln. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit des Plasmas ausreichend und noch nicht so stark vom Druck abhängig wie etwa bei 0,15 mbar. Aus diesem Grund wurde ein Gasdruck von 0,2 mbar als optimal für die durchzuführenden Versuche angesehen. Ein wichtiger Aspekt ist die Korrelation des Gasdrucks mit der Temperatur des Plasmas. Mit der verstärkten elektronischen Anregung bei niedrigen Drücken geht auch eine höhere thermodynamische Temperatur einher. Gleichzeitig nimmt mit vermindertem Druck die Anzahl der Teilchen-Wandstöße ab und damit der Energieübertrag des heißen Plasmas auf die Probe. Diese Wechselwirkung wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 4.2.3 Die Plasmatemperatur

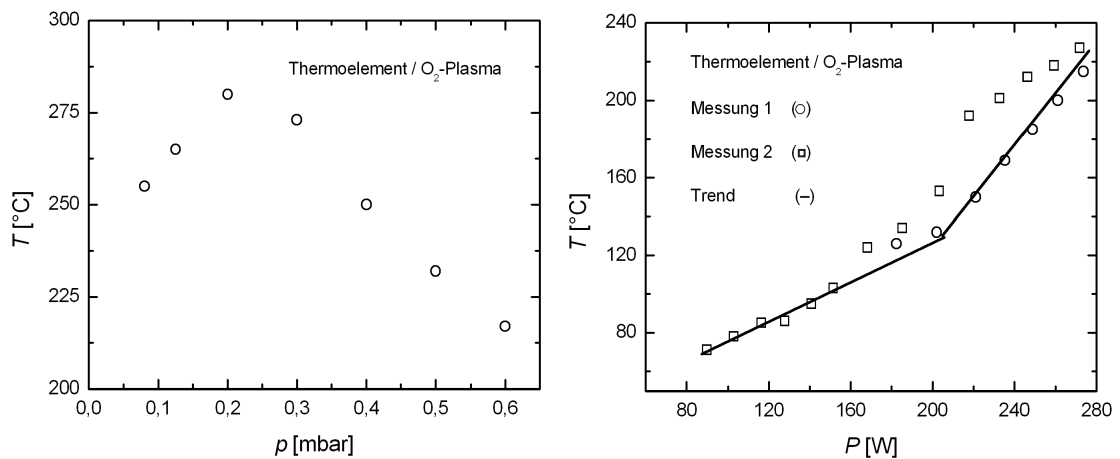
Hat man sich auf einen Druck und eine Plasmaleistung, die die erwünschte Leitfähigkeit des Plasmas erbringen, festgelegt, so stellt sich zwangsläufig eine Temperatur des Plasmas ein. Diese kann durch weitere Parameter (zum Beispiel Kühlung) nur schwer





**Abb. 4.7:** Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bei drei Spannungen ( $U = 5; 10$  und  $20$  V) als Funktion des Gasdrucks. Bei einem Gasdruck von  $150$  mbar hat der Strom unabhängig von der Spannung ein Maximum ( $p = 0,08\text{--}0,6$  mbar;  $P = 222$  W;  $A = 0,8$  cm<sup>2</sup>).

variiert werden. Eine andere Überlegung wäre zum Beispiel den Druck zu variieren und die eingekoppelte Leistung entsprechend anzupassen, um dadurch eine niedrigere Gastemperatur zu erzielen. Um diese Möglichkeit abzuwägen, wurde die Temperatur des Plasmas mit einem Thermoelement (Durchmesser  $1$  mm) etwa  $1\text{--}2$  mm über der Arbeitselektrode als Funktion der Plasmaleistung und des Gasdrucks bestimmt. Wie Abbildung (4.8 (links)) zeigt, nimmt die Temperatur des Plasmas mit zunehmendem Druck ab. Die dadurch reduzierte Leitfähigkeit kann durch verstärkte Leistungseinkopplung prinzipiell kompensiert werden. Dies hat jedoch ebenfalls einen Einfluss auf die Temperatur des Plasmas. Der Zusammenhang ist in Abbildung (4.8 (rechts)) dargestellt. Dabei muss man zwei Abschnitte unterscheiden. Bei geringen Plasmaleistungen nimmt die Temperatur annähernd linear mit der eingekoppelten Leistung zu. Dieser lineare Zusammenhang ist auch aus Aspekten der Energieerhaltung zu erwarten (Die eingekoppelte Leistung wird über Umwege doch in thermische Energie umgewandelt). Bei einer Plasmaleistung von  $200$  Watt weist die Kurve allerdings einen Knick auf. In der Folge ist die Korrelation von Plasmaleistung und Gastemperatur zwar immer noch linear, jedoch stärker ausgeprägt. Diese Unstetigkeit, die auch schon bei dem Zusammenhang von Leitfähigkeit und



**Abb. 4.8:** Temperatur des Plasmas, gemessen mit einem Thermoelement mit 1 mm Durchmesser. Links: Temperatur in Abhängigkeit des Gasdrucks ( $p = 0,08\text{--}0,6$  mbar;  $P = 222$  W). Rechts: Temperatur des Plasmas an der Probenoberfläche als Funktion der Plasmaleistung. Gezeigt sind zwei Messungen und eine vom Autor vorgeschlagenen Trendlinie ( $p = 0,2$  mbar;  $P = 90\text{--}280$  W).

Plasmaleistung beobachtet wurde (Abb. 4.7), kann mehrere Ursachen haben. Zum einen hängt die Art des erzeugten Plasmas (induktiv oder kapazitiv gekoppelt) auch von der eingekoppelten Plasmaleistung ab. Ein Wechsel zwischen den beiden Modifikationen hat Auswirkungen auf alle Plasmaeigenschaften und damit auch auf die Temperatur und die Leitfähigkeit. Zum anderen dehnt sich das Plasma in der "Downstream"-quelle mit steigender Leistung auch räumlich aus. Im Zusammenhang mit dieser räumlichen Ausdehnung ist es denkbar, dass ab einer bestimmten Plasmaleistung (hier 200 Watt) die Arbeitselektrode und damit das Thermoelement aus einem Plasmarandbereich in den Kern der Plasmafackel eintritt. Eine endgültige Entscheidung, welche der beiden Mechanismen für die Beobachtung verantwortlich ist, kann mit den durchgeführten Messungen nicht abschließend beantwortet werden.

Ebenso stellt das Messverfahren mittels eines abgeschirmten Thermoelementes eine Unsicherheit dar. Zwar ist es prinzipiell möglich, die Temperatur eines Plasmas mittels Thermoelement zu ermitteln. Dessen Oberfläche ist jedoch geerdet und wird dadurch

im Vergleich zu einer elektrisch isolierten Oberfläche intensiver von geladenen Teilchen getroffen, was zu einer verstärkten Erwärmung des Thermoelements führt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Temperatur im für die Experimente relevanten Bereich ( $P > 200$  Watt) mit steigender Plasmaleistung stark ansteigt. In der Konsequenz wird vom Autor keine Möglichkeit gesehen, durch gleichzeitige Variation von Druck und Leistung bei konstanter Leitfähigkeit eine geringere Plasmatemperatur einzustellen. Somit ist die Plasmatemperatur (ca. 140–180 °C) bei allen Experimenten von den Versuchsbedingungen vorgegeben. Dabei liegt die Temperatur des Plasmas weit unter der für die durchzuführenden Festkörperreaktionen benötigten Proben­temperatur. Auf deren Regelung soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

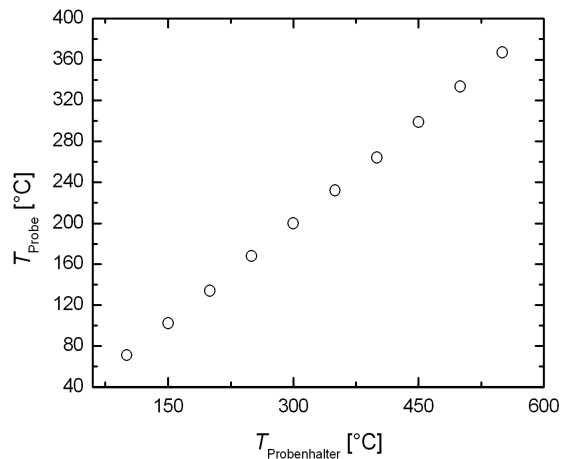
#### 4.2.4 Die Proben­temperatur

Die Plasmatemperatur ist im Vergleich zu den für die Festkörperreaktionen benötigten Proben­temperaturen gering <sup>1</sup>. Da die Plasmatemperatur nicht unabhängig geregelt werden kann, wurden die Proben extern durch einen Heizzeller beheizt. Das Beheizen mit einem Heizzeller hat im Gegensatz zu einer Ofenheizung den Nachteil, dass die Ober­flächentemperatur der Probe nicht mit der mess- und regelbaren Temperatur des Proben­tell­ers übereinstimmt. Real bildet sich über die Probe ein Temperaturgradient aus, der stark von der Umgebungs-(Plasma)temperatur aber auch von Gasdruck und -strömung abhängt. Hinzu kommt, dass die Ober­flächentemperatur nur schwer bestimmt werden kann (Ein Pyrometer konnte aus apparativen Gründen nicht verwendet werden). Die hier angegebenen Temperaturen sind lediglich durch das Aufpressen eines Thermo­elements bestimmt worden. Wie Abbildung (4.9) zeigt, liegen die so an der Probenoberfläche gemessenen Temperaturen erheblich unter den im Heizzeller eingestellten Temperaturen.

Betrachtet man die Temperatur des Heizzellers, bei der die Experimente zur Zinkoxi­dation durchgeführt wurden ( $T = 300$  °C), näher, so beträgt die Temperaturdifferenz

---

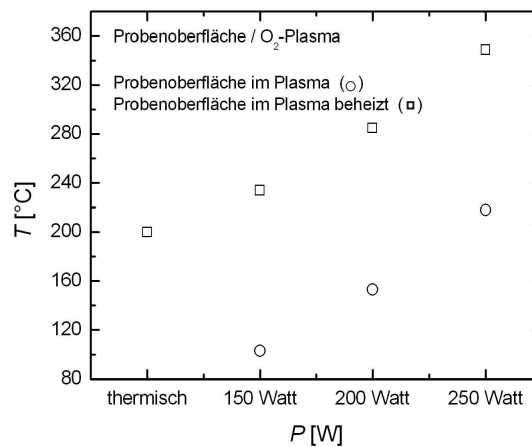
<sup>1</sup>Zum Beispiel wird für die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Oxidation von Zink eine Proben­temperatur von 280 °C eingestellt.



**Abb. 4.9:** Vergleich von Heizer- und Oberflächentemperatur ohne Plasma (Heizplatte mit eingebautem Thermoelement und Probenoberfläche mit aufgespresstem Thermoelement). Beide Thermoelemente haben einen Durchmesser von ca. 1mm ( $p = 0,2$  mbar).

zur Probenoberfläche  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Abb. 4.10). Da nicht festgestellt werden kann, ob dies lediglich ein Offset durch das Messverfahren ist (aufgespresstes Thermoelement), muss zunächst von einer Oberflächentemperatur von  $250 \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgegangen werden. Misst man jedoch die Temperatur bei gezündetem Plasma, so beträgt die auf diese Weise gemessene Oberflächentemperatur  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Auch wenn man die Oberflächentemperatur immer noch nicht exakt kennt, so hat man sie doch auf einen engen Bereich vom  $290 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingeengt (Abb. 4.10).

Abschließend ist festzustellen, dass bei allen Experimenten die Temperatur der Probenoberfläche mehr als  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  über der Plasmatemperatur liegt, so dass ein Einfluss der Plasmatemperatur auf die Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden kann. Viel mehr unterstützt die Plasmatemperatur die Einstellung einer gezielten Temperatur an der Probenoberfläche. Im Plasmabetrieb können auf diese Weise die Temperaturen auf etwa  $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$  genau angegeben werden. Dennoch stellt dies eine Ungenauigkeit und Unsicherheit dar, die bei einer Weiterentwicklung der Apparatur durch die Verwendung eines Ofens oder einer Heizlampe reduziert werden sollte.



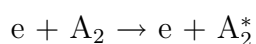
**Abb. 4.10:** Temperatur auf der Probenoberfläche ohne und mit Heizplatte ( $T = 300\text{ °C}$ ). Die Temperatur auf der Probenoberfläche steigt mit zunehmender Plasmaleistung. Die Temperatur wird mit einem auf die Probenoberfläche aufgedrückten Thermoelement ( $d = 1\text{ mm}$ ) gemessen ( $p = 0,2\text{ mbar}$ ;  $P = 0\text{--}250\text{ W}$ ).

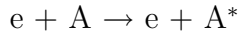
### 4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Ein weiteres zur Verfügung stehendes Verfahren zur Plasmadiagnostik ist die spektroskopische Untersuchung der Plasmaemission im UV-VIS-Bereich. Der Vorteil dieser passiven Methode ist zum einen die störungsfreie Untersuchung des Plasmas. Zum anderen ist es aber auch möglich, über sehr heiße, dichte und unzugängliche Plasmen Informationen zu erhalten.

Die Emission des Plasmas rührt von unterschiedlichen Prozessen her und kann Aufschluss über Trägerdichte und Temperatur geben. Die Emissionsprozesse können wie folgt eingeordnet werden:

- Die Anregungsstrahlung wird von vibrations- und rotationsangeregten oder von elektronisch angeregten Molekülen und Radikalen emittiert. Erzeugung der emittierenden Spezies im Plasma:





- Die Rekombinationsstrahlung tritt bei der Reaktion von Elektronen und Ionen zu Neutralteilchen auf.
- Die Bremsstrahlung rührt von der Ablenkung (Beschleunigung) der Elektronen im Coulombfeld der Ionen her.

Je nach Ursprung der Strahlung resultiert ein Linien- oder Bandenspektrum beziehungsweise ein kontinuierliches Spektrum. Kontinuierliche Spektren, bei denen das Plasma als schwarzer Strahler aufgefasst werden kann, dienen zur Ermittlung von  $T_e$ , basierend auf dem Stefan-Boltzmann-Gesetz. Aus Linienspektren können Informationen über die Art, Konzentration, Energie und Energieverteilung der emittierenden Spezies gewonnen werden. Am nächstliegenden ist die Auswertung der Linienintensitäten. Diese wird von der Boltzmann-Verteilung der Plasmaelektronen, der Besetzungszahl und der Übergangswahrscheinlichkeit der emittierenden Energieniveaus bestimmt. Im Rückschluss sind somit Aussagen über  $T_e$  beziehungsweise die Elektronengeschwindigkeit  $v_e$  und die Plasmadichte  $n_e$  möglich (Gl.: 4.1). Außerdem gehen auch die Anregungsenergie ( $W_a$ ) oder stoffspezifische Größen wie der Stoßquerschnitt  $q_a$  in die Emissionsintensität ein [30].

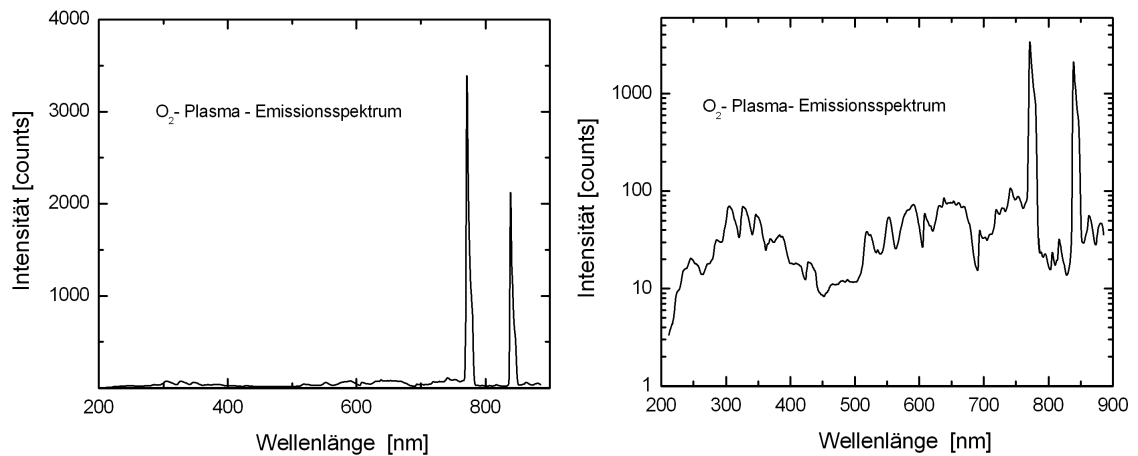
$$I_E = q_a n_0 \cdot n_e \cdot v_e \left(1 + \frac{W_A}{kT_e}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_A}{kT_e}\right) \cdot h\nu \quad (4.1)$$

Handelt es sich bei dem Linienspektrum um ein Rotations- oder Rotationsschwingungsspektrum, so kann aus der Intensitätsverteilung der einzelnen Rotationsübergänge auf die Temperatur des rotierenden Moleküls geschlossen werden. Ebenso kann die Linienbreite, die basierend auf dem Doppler-Effekt von der Geschwindigkeit und somit von der Temperatur des Teilchens abhängt, als Indikator für die Temperatur dienen.

Bildungsreaktion	Ionisierungsenergie
Beispiele aus [4]	Werte aus [31]
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2 e^-$	$O_2 \rightarrow O_2^+ (^4\Pi_g) + e^-$ (12 eV) / $O_2 O_2^+ (^4\Pi_u) + e^-$ (16,1 eV)
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$O_2 \rightarrow O_2^+ (^2\Pi_u) + e^-$ (16,2 eV) / $O_2 O_2^+ (^2\Pi_g) + e^-$ (16,1 eV)
$O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3^+ + O$	
$O_2^+ + 2 O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	
$e^- + O \rightarrow O^+ + 2 e^-$	$O \rightarrow O^+ + e^-$ (13,6 eV)
$e^- + O_2 \rightarrow O^+ + O + 2 e^-$	$O_2 \rightarrow O^+ + O + e^-$ (19,2 eV)
	$O_2 \rightarrow O^+ + O^-$ (18,9 eV)
$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O$	$O_2 + e^- \rightarrow O^- + O$ (3 eV)
$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	
$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	
$O_2^- + 2 O_2 \rightarrow O_4^- + O_2$	
$e^- + O_2 \rightarrow O_2 (^1\Delta_g) + e^-$	
$e^- + O_2 \rightarrow 2O + e^-$	

**Tab. 4.1:** Bildungsreaktionen und notwendige Ionisierungsenergien für die Erzeugung potentieller Sauerstoffspezies im Plasma.

Neben der Bestimmung der Teilchendichte und der Energie der Teilchen kann die Spektroskopie nicht nur zur Charakterisierung, sondern auch zur Identifikation der vorhandenen Spezies dienen. Hierzu werden die Emissionsspektren des Plasmas mit bekannten Spektren verglichen. Auf diese Weise kann eine Zuordnung getroffen werden. Man muss aber beachten, dass mit dieser Methode zwar eine Spezies eindeutig identifiziert werden kann, aber die Existenz weiterer Radikale, Ionen oder Moleküle nicht ausgeschlossen werden kann. Für umfassendere Untersuchungen müssen aktive Methoden angewendet werden. Gängige Verfahren sind hier (Resonanz-)Anregungen mit Fremdstrahlung wie zum Beispiel von Lasern oder Mikrowellen. Eine Übersicht über die Möglichkeiten der Plasma-diagnostik geben Röpcke et al. [2]. Tabelle (4.3) zeigt einige potentielle Sauerstoffspezies sowie die entsprechende Bildungsreaktion und die notwendigen Ionisierungsenergien.



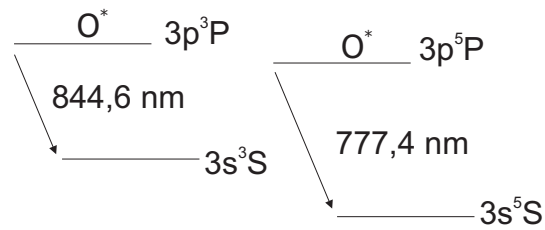
**Abb. 4.11:** Emissionsspektrum eines Mikrowellenplasmas des Sauerstoffs. Links: bei der linearen Darstellung sind nur die Emissionspeaks der O-Radikale zu erkennen. Rechts: bei der logarithmischen Darstellung treten weitere Peaks auf, die von weiteren Radikalen,  $O^+$ ,  $O_2^+$  und von Spuren von Verunreinigungen wie Stickstoff herrühren. Eine eindeutige Zuordnung wird in [7] vorgenommen, ist jedoch in den abgebildeten Spektren nicht möglich ( $p(O_2) = 0,2$  mbar,  $P = 215$  W).

### 4.3.1 Auswertung der Spektren

Alle Spektren wurden mit einem MS260i Imaging Spektrograph (Firma L.O.T.-Oriel) aufgenommen. Dieser enthält zur Auftrennung der Wellenlängen drei Gitter (150 l/mm, 1200 l/mm, 2400 l/mm), woraus unterschiedliche Auflösungen resultieren. Die Detektion erfolgt mit einem CCD-Chip. Zur Aufzeichnung der Übersichtsspektren wurde das 150 l/mm Gitter mit der geringeren Auflösung verwendet. Für die höherauflösenden Spektren wurde das 1200 l/mm Gitter verwendet.

Zunächst ist eine Betrachtung eines Übersichtsspektrums sinnvoll. Dabei fallen vor allem die intensivsten Emissionslinien bei 777 nm und 844 nm auf (Abb. 4.11). Die beiden intensiven Peaks sind auf die in Abbildung (4.12) gezeigten Übergänge angeregter Sauerstoffradikale zurückzuführen. Wie Collart [32] zeigt, beruht der Entstehungsmechanismus für den angeregten Sauerstoff auf der Dissoziation eines angeregten Sauerstoffmoleküls.

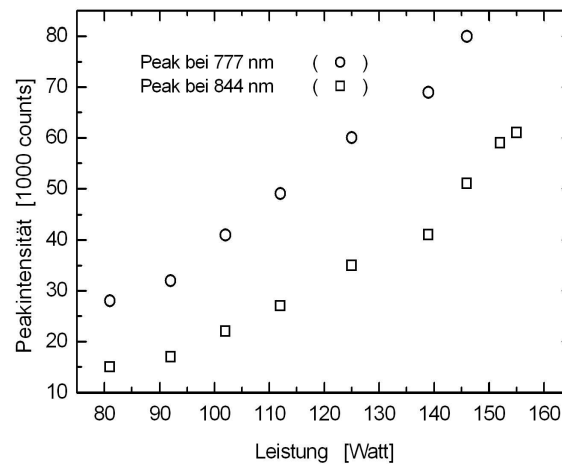




**Abb. 4.12:** Schematische Darstellung der Energieniveaus und Strahlungsübergänge des O-Radikals.

Eine detaillierte Auswertung der hochauflösenden Spektren kann in früheren Arbeiten gefunden werden [7]. Zusammenfassend konnte mittels der spektroskopischen Untersuchungen jedoch lediglich Sauerstoffradikale eindeutig nachgewiesen werden. Außerdem kann  $O_2^+$  im Plasma mit hoher Wahrscheinlichkeit identifiziert werden. Einige sehr schwache Linien deuten auf die Anwesenheit von einwertigen Sauerstoffkationen ( $O^+$ ) hin. Auffällig ist, dass kein Rotationspektrum des Sauerstoffmoleküls gefunden werden konnte, welches in RF-Plasmen deutlich zu erkennen ist [33]. Eine Existenz weiterer Spezies ist nicht ausgeschlossen, zumal mehrere Linien nicht zugeordnet werden konnten. Für eine umfassende Plasmaanalyse kann die Emissionsspektroskopie nur in Verbindung mit weiteren Methoden wie Massenspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie quantitative Ergebnisse liefern. Aus diesem Grund konzentrieren sich die folgenden Untersuchungen vor allem darauf, quantitative Aussagen mittels der Emissionsspektroskopie zu erlangen. Dabei stellte sich die Frage, ob mit dieser Methode auch in situ-Untersuchungen des Plasmas in Bezug auf eine Korrelation zur Leitfähigkeit möglich sind. Dies hätte den immensen Vorteil, dass nach der Probenjustage die "Qualität" beziehungsweise die Leitfähigkeit des Plasmas überprüft werden könnte, ohne mit weiteren Elektroden in das Plasma eingreifen zu müssen. Dies ist bei der zur Zeit verwendeten Versuchsanordnung nur vor dem Einbringen der Probe durchführbar. Zwar sind auch nach der Probenjustage Leitfähigkeitsmessungen zwischen Probe und Gegenelektrode möglich, diese sind allerdings zusätzlich von folgenden Faktoren abhängig:

- Art, Größe und Lage der Probe

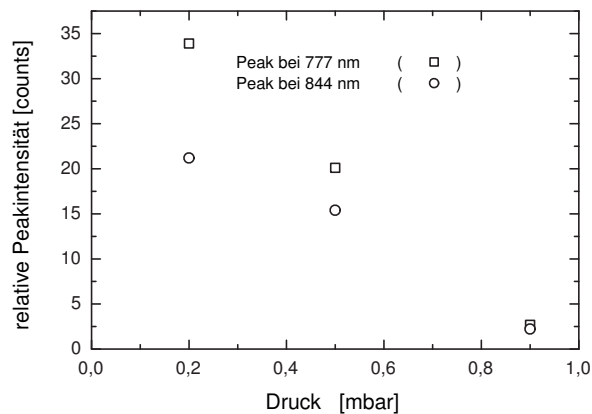


**Abb. 4.13:** Intensitäten der Emissionslinien des O-Radikals in Abhängigkeit von der Plasmaleistung ( $P = 80\text{--}160$  W;  $p = 0,3$  mbar; Sauerstoff Mikrowellenplasma ).

- Kontakt zwischen Probe und Elektrode
- Dicke der aufwachsenden Oxidschicht
- Temperatur der Probe

Aus diesem Grund wurden wie bei der Untersuchung der Leitfähigkeit auch bei den spektroskopischen Untersuchungen der Druck und die Plasmaleistung variiert. Da lediglich die Emissionslinien des O-Radikals (bei 777 nm und 844 nm) quantitativ ausgewertet werden können, wurde deren Intensität als Funktion der Plasmaleistung und des Gasdrucks aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung (4.13) und (4.14) dargestellt. Dabei zeigen sich qualitativ vergleichbare Zusammenhänge wie bei den Untersuchungen zur Leitfähigkeit. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen der Konzentration aktivierter Neutralteilchen (O-Radikale) und freier Elektronen in einem Plasma.

Eine genauere Untersuchung wurde jedoch nicht durchgeführt, da eine kontinuierliche spektroskopische in situ-Untersuchung konstruktionsbedingt nicht möglich ist.



**Abb. 4.14:** Intensitäten der Emissionslinien des O-Radikals in Abhängigkeit vom Gasdruck ( $P = 215$  W;  $p = 0,2\text{--}0,9$  mbar; Sauerstoff Mikrowellenplasma ).

Außerdem ist bei der Interpretation der Spektren zu beachten, dass die Spektren in der Mitte der Plasmaquelle aufgenommen wurden, wo das Plasma andere Eigenschaften aufweist als ca. 5 cm entfernt an der Elektroden-/Probenoberfläche (dieser Bereich ist für spektroskopische Untersuchungen nicht zugänglich).

Somit bleibt festzuhalten, dass die spektroskopischen Untersuchungen ein interessantes und potentialversprechendes Gebiet der Plasmaanalytik sind. Im Rahmen dieser Arbeit sind die daraus resultierenden Ergebnisse jedoch eher als untergeordnet zu betrachten, da folgende Probleme nicht behandelt werden konnten:

- Bestimmung der Konzentrationen der Plasmaspezies an den Elektroden.
- Bestimmung der Konzentration geladener Plasmaspezies.
- Temperaturbestimmung des Plasma, da keine Rotationsspektren identifiziert werden konnten.

## 4.4 Fazit

Bezüglich der Charakterisierung des Plasmas muss man zwei Zielsetzungen unterscheiden. Zum einen die exakte Charakterisierung des Plasmas bezüglich seiner Zusammensetzung: Hier konnte mittels Emissionsspektroskopie gezeigt werden, dass schon bei geringer Plasmatemperatur ( $T \ll 150 \text{ °C}$ ) eine große Konzentration an Sauerstoffradikalen vorhanden ist. Detaillierte qualitative oder quantitative Aussagen zur Plasmazusammensetzung sind jedoch nicht möglich.

Zum anderen die Charakterisierung der Plasmaelektrode in Bezug auf deren Leitfähigkeit und Temperatur: Dabei steht vor allem die Einstellung einer hohen Leitfähigkeit bei geringer Plasmatemperatur im Vordergrund. Dies geschieht durch eine Anpassung der beiden Parameter Gasdruck und eingekoppelte Leistung. Dabei zeigt sich, dass bei einem Druck von 0,2 mbar und einer eingekoppelten Plasmaleistung von ca. 220 Watt für die durchzuführenden Experimente eine ausreichende und vor allem konstante Leitfähigkeiten ( $I_{\max} \approx 6 \text{ mA}$ ) erreicht werden kann. Die aus diesen Einstellungen resultierende Plasmatemperatur beträgt ca. 140–180 °C und liegt somit mehr als 100 °C unterhalb der Proben temperatur.

Eine weiteres Problem stellt die Einstellung und Bestimmung der Proben temperatur dar. Hierzu wird die zusätzliche Heizwirkung des Plasmas ausgenutzt, wodurch sich der maximale Temperaturunterschied zwischen Ober- und Unterseite der Probe auf etwa 20 °C ( $T_{\text{soll}} = 300 \text{ °C}$ ) verringert, so dass die Temperatur auf  $\pm 10 \text{ °C}$  genau angegeben werden kann.

# 5 Deckschichtbildung im elektrischen Feld

## 5.1 Einleitung

Die Diffusion von positiven und negativen Ladungsträgern ist bei der Deckschichtbildung von Metallen häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Fluss der Teilchen ( $\vec{j}_s$ ) resultiert dabei zum einen aus der Diffusion im Konzentrationsgradienten ( $\nabla c_s$ ), zum anderen aber auch aus einer Drift im elektrischen Feld ( $E$ ). Bei dicken Schichten wird dieser Zusammenhang durch eine lineare Flussgleichung beschrieben:

$$\begin{aligned}\vec{j}_s &= -\frac{\sigma_s}{(zF)^2} \nabla \tilde{\mu}_s = -\frac{\sigma_s}{(zF)^2} (\nabla \mu_s + zF \nabla \phi) \\ \vec{j}_s &= -\left( D_s \frac{dc_s}{dx} + u_s c_s \nabla \phi \right)\end{aligned}\tag{5.1}$$

Die Leitfähigkeit ( $\sigma_s$ ), der Diffusionskoeffizient ( $D_s$ ) sowie die elektrische Beweglichkeit ( $u_s$ ) sind ineinander überführbar. Elektrische Felder können dabei einerseits durch die ambipolare Diffusion selbst hervorgerufen werden, andererseits aber auch aus Oberflächenladungen, Raumladungszonen oder externen elektrischen Spannungen resultieren. Die auf der Diffusion im elektrischen Feld basierenden theoretischen Beschreibungen des

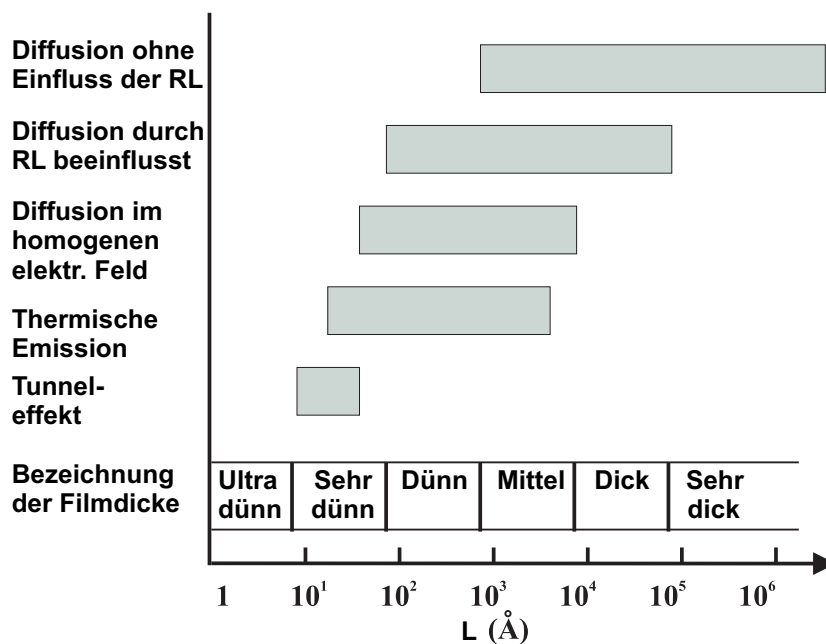
$L(\text{\AA})$	übliche Bezeichnung
$< 5$	Ultradünn
5–50	Sehr dünn
50–500	Dünn
500–5 000	Übergang
5000–50 000	Dick
$> 50\,000$	Sehr dick

**Tab. 5.1:** Einteilung von Schichtdicken nach [34].

Schichtwachstums sind mannigfaltig. Dabei ist eine Unterteilung in Bereiche verschiedener typischer Schichtdicken hilfreich (siehe Tab.: 5.1).

Diese grobe Unterteilung rührt von den diesen Reaktion dominierenden Prozessen her, die sich mit zunehmender Schichtdicke ändern. Dazu gehören unter anderem die Elektronen-Transportmechanismen und lineare beziehungsweise nicht-lineare Transportprozesse im elektrischen Feld. Betrachtet man zunächst ultradünne Schichten, so haben elektrische Felder noch keinen maßgeblichen Einfluss. Vielmehr hängt das Wachstum von der Adsorption und atomaren Neuordnungen an der Oberfläche und den damit verbundenen Platzwechselphänomenen ab. Erst im Bereich sehr dünner Schichten spielen Transportvorgänge im elektrischen Feld eine Rolle. Dabei wirkt sich ein nicht-linearer elektrischer Feldeffekt auf den Ionenfluss aus. Der für den Ladungsausgleich notwendige Transport von Elektronen kann zunächst mittels Tunneleffekt erklärt werden. Bei etwas dickeren Schichten tritt an dessen Stelle die thermische Emission von Elektronen von einer Grenzfläche zur anderen. Bei dicker werdenden Schichten müssen die Elektronen dann durch das Oxid diffundieren. Dadurch stehen diese nicht mehr unbegrenzt zur Verfügung und eine weitere Beschreibung der Wachstumskinetik ist nur noch unter der Berücksichtigung gekoppelter Flüsse möglich. Dabei wird in diesem mittleren Schichtdickenbereich häufig das Modell eines homogenen elektrischen Feldes angewendet. Mit Zunahme der Schichtdicke spielen Raumladungseffekte im zunehmenden Maße eine Rolle, während die Defektkonzentration annähernd konstant bleibt. Dies hat zur Folge, dass die Diffusion im homogenen Feld nun durch Raumladungseffekte modifiziert wird. Erst bei sehr dicken Schichten kann man diese Raumladungseffekte wiederum vernachlässigen,

so dass erst hier der Wachstumsprozess auf reinen Diffusionsprozessen unter Erhaltung der lokalen Raumladungsneutralität erfolgt. Wie aus Abbildung (5.1) zu erkennen ist, sind die Übergänge fließend und eine generelle Aussage ist nur schwer möglich. Desweiteren haben externe elektrische Felder in den einzelnen Schichtdickenabschnitten unterschiedliche Auswirkungen, so dass für den Oxidationsprozess eines jeden Stoffes (Metall und Halbleiter) individuelle Betrachtungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und externen elektrischen Feldern angestellt werden müssen. Im Folgenden soll nun auf die Mechanismen eingegangen und die Ratengleichung für die Deckschichtbildung in elektrischen Feldern näher beschrieben werden. Dazu werden zunächst dicke Schichten und das daraus resultierende pseudoparabolische Wachstum betrachtet. Im Gegensatz dazu wird im Anschluss das Hochfeldmodell sehr dünner Schichten beschrieben. Außerdem wird eine kurze Einführung in das Modell des homogenen Feldes gegeben. Abschließend wird der Einfluss von Raumladungszonen prinzipiell geschildert, wobei spezielle Fälle am Beispiel der Siliciumoxidation in Kapitel (7.5) erläutert werden.



**Abb. 5.1:** Auftragung der Schichtdicken mit den verschiedenen Transportmechanismen für Ladungsträger. Dabei wird nach den unterschiedlichen Mechanismen des Elektronentransports und eventueller Raumladungen (RL) unterschieden [34].

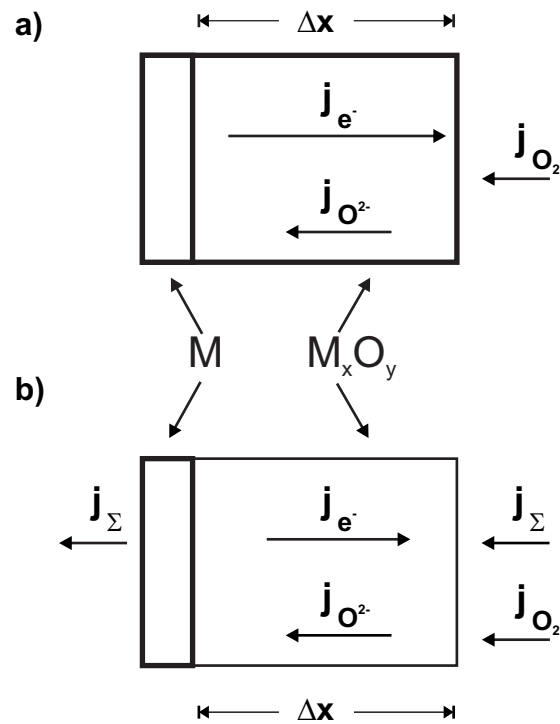
## 5.2 Ratengleichungen für das Wachstum dicker Deckschichten

Die Beschreibung der Diffusion und der Oxidschichtbildung unter dem Einfluss von elektrischen Feldern ist in der Literatur vielfach beschrieben [35]. Bei diesen Überlegungen wird allerdings entweder die ambipolare Diffusion von Ladungsträgern (Diffusionsfeld) betrachtet oder von konstanten externen Potentialen an den Phasengrenzen ausgegangen. Die Diffusion und damit die Deckschichtbildung bei konstantem Strom, also in galvanostatischen Experimenten, wird hingegen selten betrachtet. Dies rührt daher, dass der konzentrationsgetriebene Anteil an der Ionenmigration häufig vernachlässigt werden kann, woraus eine zeitlich konstante Drift und damit ein lineares Wachstum resultiert [36]. Die einzige ausführliche dem Autor bekannte Arbeit ohne Vernachlässigung der Diffusion stammt von Korte und Franz [37,38]. Diese Überlegungen beziehen sich auf das Wachstum eines Spinells zwischen zwei Oxidphasen im elektrischen Feld. Ergänzend hierzu wird im Folgenden die diffusionskontrollierte Deckschichtbildung auf Metallen oder Halbmetallen unter Einfluss von elektrischen Feldern allgemein gültig abgeleitet. Exemplarisch veranschaulicht werden die Überlegungen für ein anionenleitendes Oxid. Auf kationenleitende Oxide kann das Modell einfach übertragen werden. Das Modellsystem  $M/M_xO_y$  wird in Abbildung (5.2) verdeutlicht.

Um den Diffusionsprozess überschaubar und einfacher beschreiben zu können, wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Kationen  $M^{n+}$  besitzen im Oxid eine vernachlässigbare Beweglichkeit, so dass der Kationenfluss nicht berücksichtigt werden muss ( $\vec{j}_{M^{n+}} = 0$ ).
2. Die Reaktionen an den Phasengrenzen  $M/M_xO_y$  und  $M_xO_y/O_2$  sind nicht gehemmt. Somit kann das Schichtwachstum als diffusionskontrolliert angesehen werden.
3. Es kommt zu keinen dynamischen Wechselwirkungen zwischen den auftretenden



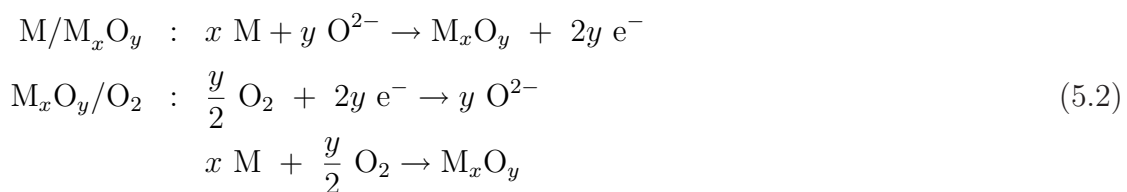


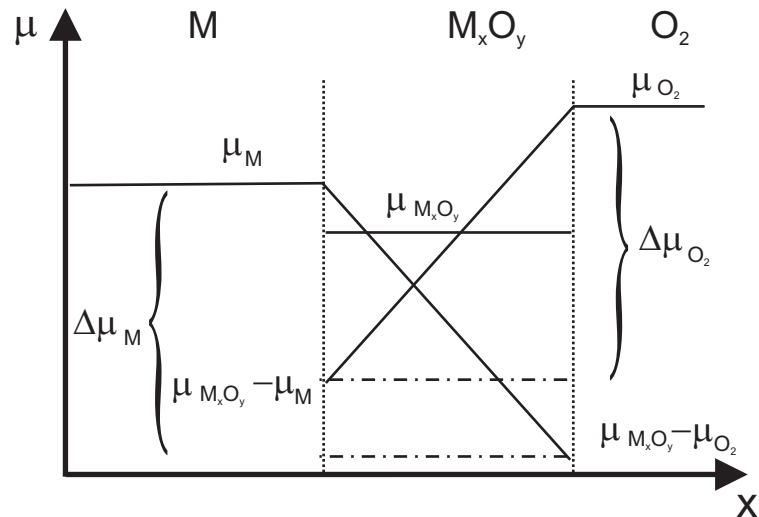
**Abb. 5.2:** Skizze der Flüsse durch das System  $M/M_xO_y$  ohne äußeres elektrisches Feld (a) und unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes beziehungsweise Fluss geladener Teilchen ( $j_{\Sigma}$ )(b).

Flüssen. Die entsprechenden Kreuzkoeffizienten in der linearen Transporttheorie verschwinden, das heißt  $L_{ij} = 0$ .

4. Von außen können nur Elektronen und molekularer Sauerstoff in das System eingebracht werden. Der Anionenstrom, der im Falle eines Plasmaexperiments durch die äußere Elektrode in das System eintritt, ist klein gegenüber dem Elektronenstrom und kann vernachlässigt werden.

An der Bildung der Oxidschicht sind zwei Phasengrenzreaktionen beteiligt:





**Abb. 5.3:** Dargestellt ist der qualitative Verlauf der chemischen Potentiale der Komponenten M,  $M_xO_y$  und  $O_2$  über eine Oxideckschicht ( $M_xO_y$ ).

Abbildung (5.3) zeigt die Potentialverläufe der Produkte und Edukte in dem betrachteten Modellsystem. Die gezeigten Potentialgradienten der Anion und Elektronen bewirken deren Drift durch die sich bildende Deckschicht. In der Deckschicht resultiert ein Fluss geladener Teilchen ( $\vec{j}_\Sigma$ ), der sich aus einem ionischen ( $\vec{j}_{\text{ion}}$ ) und einem elektronischen Anteil ( $\vec{j}_{\text{el}}$ ) additiv zusammensetzt (Abb. 5.2).

$$\vec{j}_\Sigma = \vec{j}_{O^{2-}} + \vec{j}_{e^-} \quad (5.3)$$

Die Teilflüsse sind direkt proportional zu den Strömen der Spezies.

$$\vec{i}_{\text{ion}} = -2F\vec{j}_{O^{2-}} \quad \text{und} \quad \vec{i}_{\text{el}} = -F\vec{j}_{e^-} \quad (5.4)$$

Aufgrund der gekoppelten Ladungen müssen sich die Ladungsflüsse bei thermischen Experimenten zu Null addieren.

$$\sum_{s=1}^r i_s = \sum_{s=1}^r z_s F j_s = 0 \quad (5.5)$$

Wird durch ein externes elektrisches Feld ein Gesamtstrom ( $\vec{i}_\Sigma$ ) durch die Oxidschicht getrieben, so gilt Gleichung (5.6):

$$\sum_{s=1}^r i_s = \sum_{s=1}^r z_s F j_s = \vec{i}_\Sigma \quad (5.6)$$

Da sich die Flüsse nicht beeinflussen und der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig sein soll, können die Flüsse und die daran gekoppelten Anionen- und Elektronenströme mit einem linearen Ansatz beschrieben werden:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = -\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{(-2F)^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \quad \text{und} \quad \vec{i}_{\text{O}^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \quad (5.7)$$

$$\vec{j}_{\text{e}^-} = -\frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad \text{und} \quad \vec{i}_{\text{e}^-} = \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (5.8)$$

Berücksichtigt man die Flusskopplung aus Gleichung (5.3), so kann man für den Gesamtstrom schreiben:

$$\vec{i}_\Sigma = \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (5.9)$$

Gleiches gilt für die Flüsse:

$$\vec{j}_\Sigma = -\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{(-2F)^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} - \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (5.10)$$

Durch Auflösen von Gleichung (5.9) nach ( $\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$ ) erhält man:

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \frac{\vec{i}_\Sigma - \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-}}{\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F}} = \frac{2F}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \vec{i}_\Sigma - \frac{2\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (5.11)$$

Für eine anwendbare Beschreibung des Sauerstoffflusses und das damit verbundene Schichtwachstum ist eine Formulierung der Flussgleichung in Abhängigkeit von messbaren äußeren Parametern notwendig. Dies gelingt, indem man einen Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Potential der Elektronen ( $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$ ) und dem messbaren Sauerstoffpotential ( $\mu_{\text{O}_2}$ ) herstellt (lokales Gleichgewicht):

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} - \mu_{\text{O}}}{2} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}}{2} \quad (5.12)$$

Entsprechend kann Gleichung (5.11) für den Sauerstoffionenfluss umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} &= \frac{2F}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \vec{i}_{\Sigma} - \frac{2\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \nabla \left( \frac{\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}}{2} \right) \\ &= \frac{2F}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \vec{i}_{\Sigma} - \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}} \nabla \mu_{\text{O}_2}\end{aligned}\quad (5.13)$$

Durch Auflösen nach  $\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$  erhält man eine Gleichung, die den Gradienten des elektrochemischen Potentials des Sauerstoffanions basierend auf den bekannten bzw. messbaren Größen  $\vec{i}_{\Sigma}$  und  $\mu_{\text{O}_2}$  beschreibt.

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \frac{\frac{2F}{\sigma_{\text{O}^{2-}}}}{\left(1 + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}}\right)} \vec{i}_{\Sigma} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}}}{\left(1 + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{O}^{2-}}}\right)} \nabla \mu_{\text{O}_2}\quad (5.14)$$

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \frac{2F}{(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-})} \vec{i}_{\Sigma} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \sigma_{\text{e}^-}}{(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-})} \nabla \mu_{\text{O}_2}\quad (5.15)$$

Diese Gleichung, in der das elektrochemische Potential der Sauerstoffanionen durch bekannte beziehungsweise messbare Größen ausgedrückt wird, kann direkt in die Flussgleichung (5.7) der Sauerstoffanionen eingesetzt werden:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = -\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{(-2F)^2} \cdot \left( \frac{2F}{(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-})} \vec{i}_{\Sigma} + \frac{\frac{1}{2} \cdot \sigma_{\text{e}^-}}{(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-})} \nabla \mu_{\text{O}_2} \right)\quad (5.16)$$

Durch Vereinfachen dieser Gleichung und Einführung der Überföhrungszahlen (5.17)

$$\begin{aligned}t_{\text{O}^{2-}} &= \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{e}^-} + \sigma_{\text{O}^{2-}}} \\ t_{\text{e}^-} &= \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{e}^-} + \sigma_{\text{O}^{2-}}}\end{aligned}\quad (5.17)$$

erhält man für den Fluss der Anionen durch die Deckschicht folgende Gleichung:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = -\frac{t_{\text{O}^{2-}}}{2F} \vec{i}_{\Sigma} - \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^-} \cdot \sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-}} \nabla \mu_{\text{O}_2} \quad (5.18)$$

Diese Formel zeigt, dass sich der Gesamtfluss der Sauerstoffanionen durch die Oxidschicht aus zwei Flüssen additiv zusammensetzt. Dabei wird einer der Flüsse durch einen chemischen Potentialgradienten ( $\nabla \mu_{\text{O}_2}$ ) verursacht, während der andere das Resultat eines elektrisch durch die Schicht getriebenen Gesamtstroms ( $\vec{i}_{\Sigma}$ ) ist. Die Richtigkeit dieses Zusammenhangs kann durch eine Grenzwertbetrachtung überprüft werden:

- Setzt man den Gesamtstrom durch die Deckschicht gleich 0 ( $\vec{i}_{\Sigma} = 0$ ), so reduziert sich Gleichung (5.18) zu:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = -\frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^-} \sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-}} \nabla \mu_{\text{O}_2} \quad (5.19)$$

Diese Gleichung entspricht exakt den Erwartungen eines rein thermischen Experiments.

- In gleicher Weise kann man auch annehmen, dass der Anionendrift ohne Einfluss eines chemischen Potentialgradienten erfolgt ( $\nabla \mu_{\text{O}_2} = 0$ ). Der Driftanteil in Gleichung (5.18) entfällt woraus resultiert:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} \cdot (-2F) = \vec{i}_{\text{O}^{2-}} = t_{\text{O}^{2-}} \vec{i}_{\Sigma} \quad (5.20)$$

Diese Gleichung beschreibt ein klassisches Überführungsexperiment, bei dem der Anteil der jeweiligen transportierten Spezies deren Überführungszahl entspricht.

- Einen weiteren, nur im elektrochemischen Experiment zu verwirklichenden Grenzfall, stellt die Situation da, bei der trotz chemischem Potentialgradienten kein Stofftransport stattfindet ( $\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = 0$ ). Dementsprechend kann Gleichung (5.18) wie folgt geschrieben werden:

$$\vec{j}_{\text{O}^{2-}} = -\frac{t_{\text{O}^{2-}}}{2F} \vec{i}_{\Sigma} - \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^-} \sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^-}} \nabla \mu_{\text{O}_2} = 0 \quad (5.21)$$

$$\vec{i}_{\Sigma} = -\frac{2F}{t_{O^{2-}}} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{e^-} \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \nabla \mu_{O_2} \quad (5.22)$$

Basierend auf Gleichung (5.22) kann somit der aufzuwendende elektrische Strom ( $\vec{i}_{\Sigma}$ ) berechnet werden, der notwendig ist, um bei gegebenem Potentialgradienten das Schichtwachstum zu stoppen oder umzukehren. In der Literatur wird dieses Experiment auch als Stop-Experiment bezeichnet.

Bisher wurden lediglich Flüsse betrachtet. Der Massefluss hat jedoch direkt die Bildung einer Deckschicht zur Folge. Diese ist abhängig vom Molvolumen ( $V_m^{A_xO_y}$ ) des gebildeten Oxids sowie dem Stöchiometrikoeffizienten ( $y$ ) der diffundierenden Spezies. Somit kann über Gleichung (5.23) der Teilchenfluss direkt mit der Änderung der Dicke der Produktschicht mit der Zeit ( $\frac{dx}{dt}$ ) in Bezug gesetzt werden.

$$\vec{j}_{O^{2-}} \cdot V_m^{A_xO_y} \cdot \frac{1}{y} = \frac{dx}{dt} \quad (5.23)$$

Somit lässt sich die Formel für die zeitliche Änderung der Schichtdicke in die folgende Form bringen:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{V_m^{A_xO_y}}{y} \cdot \frac{t_{O^{2-}}}{2F} \vec{i}_{\Sigma} - \frac{V_m^{A_xO_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{e^-} \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \nabla \mu_{O_2} \quad (5.24)$$

### 5.2.1 Deckschichtbildung ohne elektrisches Feld

Die Deckschichtbildung ohne elektrisches Feld entspricht einer klassischen thermischen Oxidation. Bei dieser findet kein Ladungstransfer über die Grenzschichten statt, was dazu führt, dass der Gesamtstrom gleich 0 ist ( $\vec{i}_{\Sigma} = 0$ ). Analog zu Gleichung (5.19) vereinfacht sich Gleichung (5.23) zu:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{V_m^{A_xO_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{e^-} \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \nabla \mu_{O_2} \quad (5.25)$$

Durch Integration der Gleichung und unter der Annahme, dass  $\nabla \mu_{O_2} \cong \frac{\Delta \mu_{O_2}}{\Delta x}$  ist, erhält man:

$$\int_0^{\Delta x} x dx \cong -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \cdot \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \Delta\mu_{O_2} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2} \Delta x^2 \cong -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \cdot \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \Delta\mu_{O_2} \Delta t \quad (5.26)$$

Ein Vergleich mit der empirischen Gleichung zur Deckschichtbildung von Tammann führt zur Bestimmung der Tammanschen Anlaufkonstante für parabolische Wachstumsprozesse (vgl. u. a. [39–42]):

$$\frac{1}{2} \Delta x^2 = k_{\text{Tam}} \Delta t \quad (5.27)$$

$$k_{\text{Tam}} = -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \cdot \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \Delta\mu_{O_2} \quad (5.28)$$

Eine Oxidation findet nur statt, wenn das chemische Potenzial des Sauerstoff an der äußeren Phasengrenze größer ist als an der inneren Phasengrenze ( $\Delta\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{M|MO} - \mu_{O_2}^{MO|O_2} < 0$ ). Gleichung (5.28) ist somit nur für positive Werte von  $k_{\text{Tam}}$  definiert. Das Sauerstoffpotential an der inneren Phasengrenze kann bei Kenntnis der Bildungsenthalpie des Oxids ( $\Delta_R G_{A_x O_y}^0$ ) über das Massenwirkungsgesetz berechnet werden. Das Sauerstoffpotential an der äußeren Phasengrenze hingegen ist über den Sauerstoffpartialdruck frei einstellbar ( $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln a_{O_2}$ ). Basierend auf diesen Gleichungen ist die Sauerstoffpotentialdifferenz zwischen innerer und äußerer Phasengrenze berechenbar und kann in Gleichung (5.28) eingesetzt werden:

$$k_{\text{Tam}} = -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \cdot \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}} \cdot \left( \frac{2}{y} \Delta_R G_{A_x O_y}^0 - RT \ln a_{O_2} \right) \quad (5.29)$$

Dieser Grenzfall führt zu einer klassisch parabolischen Wachstumskinetik. Die Anlaufkonstante kann nach Gleichung (5.29) berechnet werden. Im Umkehrschluss kann durch experimentelle Bestimmung der Konstante zum Beispiel die Ionenleitfähigkeit des Oxids bestimmt werden.

### 5.2.2 Deckschichtbildung - galvanostatische Bedingungen

Bei der elektrochemischen Oxidation sind sowohl potentiostatische als auch galvanostatische Bedingungen gebräuchlich. Die resultierende Wachstumskinetik ist generell unterschiedlich, so dass beide Fälle getrennt diskutiert werden müssen. Nimmt man galvanostatische Versuchsbedingungen an, so ist der erste Summand aus Gleichung (5.24) konstant und liefert in der Folge einen stetigen Beitrag zum Schichtwachstum. Dieser ist direkt proportional zur eingestellten Stromdichte. Der Anteil des zweiten Summanden am Schichtwachstum ist davon unabhängig, verringert sich aber mit zunehmender Schichtdicke. Daraus folgt, dass bei sehr geringen Schichtdicken ( $\Delta x$ ) und dem daraus resultierenden großen chemischen Potentialgradient der Beitrag des elektrischen Stromes zum Schichtwachstum gegebenenfalls vernachlässigt werden kann. Wie bei der thermischen Deckschichtbildung geht nur der zweite Summand in Gleichung (5.24) in die Berechnung des Anlaufvorgangs ein, der durch ein parabolisches Schichtwachstum gekennzeichnet ist (Gl. 5.27). Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der chemische Potentialgradient ab und damit das durch ihn getriebene parabolische Schichtwachstum. Ausschlaggebend für das Wachstum ist nun die konstante elektrische Triebkraft, woraus ein lineares Wachstum resultiert:

$$\int_0^{\Delta x} dx = -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{t_{O^{2-}}}{2F} \cdot \vec{i}_\Sigma \int_0^{\Delta t} dt \quad (5.30)$$

Die Integration liefert ein Ergebnis der Form:

$$\Delta x = k_{elF} \Delta t \quad (5.31)$$

mit

$$k_{elF} = -\frac{V_m^{A_x O_y}}{y} \cdot \frac{t_{O^{2-}}}{2F} \cdot \vec{i}_\Sigma \quad (5.32)$$

Diese Überlegungen gelten nur für die Grenzbereiche des Verlaufs der Deckschichtbildung. Um die Wachstumskinetik durchgängig zu beschreiben, muss die vollständige



Lösung von Gleichung (5.24) betrachtet werden. Die Lösung dieser Gleichung entspricht formal der Lösung einer Differentialgleichung der Form:

$$\frac{dx}{dt} = C_1 + \frac{C_2}{\Delta x} \quad (5.33)$$

Ihre allgemeine Lösung lautet:

$$\Delta x - \frac{C_2}{C_1} \ln(C_1 \Delta x + C_2) + C_3 = C_1 \Delta t \quad (5.34)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (5.33) und (5.24) führt zu folgender Lösung:

$$\Delta x - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln \left( \frac{k_{\text{elF}}}{k_{\text{Tam}}} \Delta x + 1 \right) + C_3 - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln k_{\text{Tam}} = k_{\text{elF}} \Delta t \quad (5.35)$$

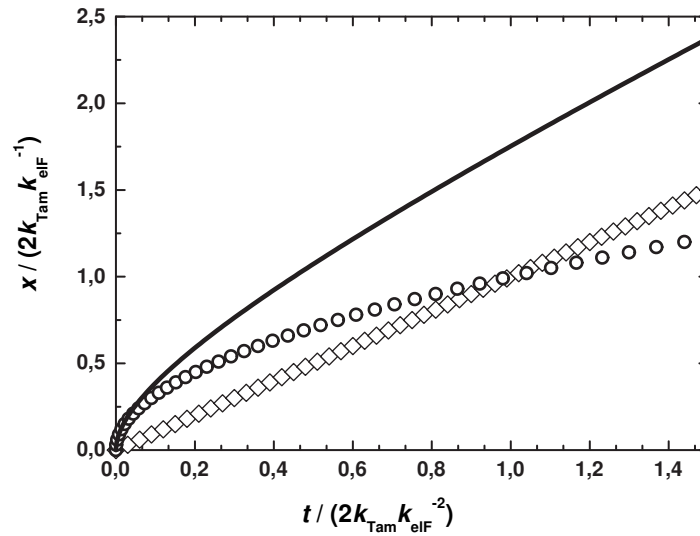
$(C_3 - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln k_{\text{Tam}})$  ist die Schichtdicke  $\Delta x$  zum Zeitpunkt  $\Delta t = 0$ . Führt man als Randbedingung ( $\Delta x_{t=0} = 0$ ) ein, so erhält man eine Gleichung, die die Kinetik der Deckschichtbildung bei Diffusion im Potentialgradienten und konstanter Drift im elektrischen Feld quantitativ beschreibt:

$$\Delta x - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln \left( \frac{k_{\text{elF}}}{k_{\text{Tam}}} \Delta x + 1 \right) = k_{\text{elF}} \Delta t \quad (5.36)$$

In Abbildung (5.4) sind die erwähnten zeitlichen Verläufe der Schichtdickenzunahme gegenübergestellt. Die Simulation der allgemein gültigen Wachstumskinetik in Abbildung (5.4) zeigt den erwarteten Übergang von einem parabolischen in ein lineares Wachstum. Das durch Gleichung (5.36) beschriebene Wachstum wird deshalb auch als quasi-parabolisch bezeichnet.

### 5.2.3 Deckschichtbildung - Potentiostatische Bedingungen

Liegen potentiostatische Versuchsbedingungen vor, so stehen beide Summanden in Gleichung (5.24) in einer antiproportionalen Abhängigkeit zur Schichtdicke. Dies wird ersichtlich, wenn man den ursprünglichen Ausdruck für  $i_{\Sigma}$  (Gl. 5.9) betrachtet.



**Abb. 5.4:** Simulation des zeitlichen Verlaufs des Deckschichtwachstums basierend auf Gleichung (5.24) (Linie). Als Vergleich sind ein linearer Verlauf ( $\diamond$ ) und ein parabolischer Verlauf ( $\circ$ ) wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 i_{\Sigma} &= \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} + \frac{\sigma_{e^{-}}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^{-}} \\
 &= \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla (\mu_{O^{2-}} - 2F\phi) + \frac{\sigma_{e^{-}}}{F} \nabla (\mu_{e^{-}} - F\phi) \\
 &= - \left( \frac{\sigma_{O^{2-}}}{1} + \frac{\sigma_{e^{-}}}{1} \right) \nabla \phi + \left( \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \nabla (\mu_{O^{2-}}) + \frac{\sigma_{e^{-}}}{F} \nabla (\mu_{e^{-}}) \right)
 \end{aligned} \tag{5.37}$$

Diese Umstellung (Gl. 5.37) zeigt, wie sich der effektive Gesamtstrom beziehungsweise Teilchenfluss aus zwei Anteilen zusammensetzt. Das über der Deckschicht abfallende Potential kann wiederum in einen extern aufgeprägten Anteil ( $\nabla \phi_{\text{ex}}$ ) und einen Anteil ( $\nabla \phi_{\text{int}}$ ), der aus der Kopplung der Ladungsträgerflüsse folgt (Gl. 5.5), unterteilt werden.

$$i_{\Sigma} = - \left( \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{1} + \frac{\sigma_{\text{e}^{-}}}{1} \right) (\nabla \phi_{\text{ex}} + \nabla \phi_{\text{int}}) + \left( \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla (\mu_{\text{O}^{2-}}) + \frac{\sigma_{\text{e}^{-}}}{F} \nabla (\mu_{\text{e}^{-}}) \right) \quad (5.38)$$

Der Term  $\left( -(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^{-}}) \cdot \nabla \phi_{\text{int}} + \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla (\mu_{\text{O}^{2-}}) + \frac{\sigma_{\text{e}^{-}}}{F} \nabla (\mu_{\text{e}^{-}}) \right)$  entspricht den Teilströmen von Sauerstoffionen und Elektronen im chemischen Potentialgradienten ohne extern aufgeprägtes elektrisches Feld (Gl. 5.7). Da sich die transportierten Ladungen über die Deckschicht zu Null addieren müssen (Gekoppelte Ladungsflüsse Gl. 5.5), entfällt dieser Anteil bei der Betrachtung des Gesamtstroms über die Deckschicht. Für den elektrischen Strom beziehungsweise Fluss im extern aufgeprägten elektrischen Potentialgradienten resultiert eine Ohmsche Beziehung (Gl. 5.39).

$$i_{\Sigma} = -(\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^{-}}) \nabla \phi_{\text{ex}} \quad (5.39)$$

Für die Ratengleichung (5.24) des Wachstums resultiert somit Gleichung (5.40).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V_{\text{m}}^{\text{A}_x\text{O}_y}}{y} \cdot \frac{t_{\text{O}^{2-}}}{2F} (\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^{-}}) \nabla \phi_{\text{ex}} - \frac{V_{\text{m}}^{\text{A}_x\text{O}_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^{-}} \sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^{-}}} \nabla \mu_{\text{O}_2} \quad (5.40)$$

Analog zur Definition der Anlaufkonstante bei der Lösung von Gleichung (5.25) kann auch hier eine parabolische Wachstumskonstante ( $\tilde{k}_{\text{Tam}}$ ) definiert werden (Gl. 5.41). Diese ist jedoch im Gegensatz zu  $k_{\text{Tam}}$  nicht nur vom chemischen Potentialgradienten, sondern auch vom elektrischen Potentialegradienten ( $\nabla \phi \approx \frac{\Delta U}{\Delta x}$ ) abhängig. Liegt während der Reaktion kein äußeres elektrisches Feld an der Probe an, so vereinfacht sich der Zusammenhang zu Gleichung (5.29).

$$\tilde{k}_{\text{Tam}} = \frac{V_{\text{m}}^{\text{A}_x\text{O}_y}}{y} \cdot \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \Delta U - \frac{V_{\text{m}}^{\text{A}_x\text{O}_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^{-}} \sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}^{-}}} \Delta \mu_{\text{O}_2} \quad (5.41)$$

Wie stark der Einfluss des elektrischen Potentialgradienten auf diese parabolische Wachstumskonstante ist, hängt vor allem von der Leitfähigkeit der Schicht und der

Überföhrungszahl des Sauerstoffanions ab. Betrachtet man Gleichung (5.41) für den Grenzfall sehr hoher ionischer und geringer elektronischer Leitfähigkeiten, so stellt man fest, dass auf Grund der Nernst-Planck-Kopplung das Wachstum im chemischen Potentialgradienten (der zweite Term) durch die elektronische Leitfähigkeit limitiert wird. Während das Wachstum im elektrischen Potentialgradienten (der erste Term) unverändert bleibt. Dies hat unmittelbar zur Folge, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes Oxidschichten gebildet werden können, deren Bildung unter thermischen Bedingungen aufgrund der Nernst-Planck-Kopplung gehemmt ist.

$$\left(\tilde{k}_{\text{Tam}}\right)_{\sigma_{\text{O}^{2-}} \gg \sigma_{\text{e}^-}} = \frac{V_{\text{m}}^{\text{AxO}_y}}{y} \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F}\right) \Delta U - \frac{V_{\text{m}}^{\text{AxO}_y}}{y} \cdot \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{1} \Delta \mu_{\text{O}_2} \quad (5.42)$$

## 5.3 Nichtlineare Diffusion in dünnen Schichten - das Hochfeldmodell

### 5.3.1 Einführung

Die bisher gezeigte Ratengleichung für das Schichtwachstum führt, wie beschrieben, zu einer parabolischen Wachstumsrate bei der Oxidation von Metallen (Gl. 5.27). Wenn die Reaktion jedoch bei niedriger Temperatur oder sehr dünnen Schichten stattfindet, so wird experimentell ein logarithmisches Wachstum beobachtet <sup>1</sup>:

$$x = k_0 \ln\left(\frac{t}{\tau} + 1\right) \approx k_0 \ln t - k_0 \ln \tau \quad (5.43)$$

Tatsächlich stellt die bisher gezeigte Ratengleichung einen Grenzfall da, der nur für dicke Deckschichten und hohe Temperaturen gegeben ist. Dabei wurde von einem linearen Zusammenhang zwischen elektrischem Fluss und Feldstärke ausgegangen. Dieser

---

<sup>1</sup>Erstmals wurde das logarithmische Wachstum von Tammann und Köstner [43] 1922 beschrieben. Es kann unter anderem auf die Oxidation von Kupfer, Zink, Cadmium, Blei, Mangan, Zinn, Eisen, Nickel, Aluminium, Titan und Tantal bei niedrigen Temperaturen und dünnen Schichten angewendet werden. Es gibt in der Literatur mehrere Ansätze, die das Zustandekommen eines logarithmischen Wachstums zu erklären versuchen. Einen Überblick liefert Uhlig [44].

Zusammenhang ist allerdings bei sehr dünnen Schichten nicht mehr gegeben. Für diesen Fall hat Verwey [45] bereits 1935 das "Hochfeldmodell" entwickelt. Dieses berücksichtigt eine Absenkung der Energiebarriere für die Vorwärtsbewegung der Ionen durch das elektrische Feld. Wie Lohrengel [46] ausführlich beschreibt, kann basierend auf diesem Modell das logarithmische beziehungsweise invers logarithmische Wachstum dünner Oxidschichten erklärt werden. Die entsprechende Ableitung ist in der Literatur weitverbreitet und Basis für viele ergänzende Modelle. Im Folgenden soll eine kurze Einführung in dieses Modell gegeben werden.

### 5.3.2 Das Hochfeldmodell

Betrachtet wird die feldgetriebene Diffusion von Ionen auf Zwischengitterplätzen und über Leerstellen. Der Sprung von einem Gitterplatz auf einen anderen in der Entfernung ( $a$ ) benötigt eine Aktivierungsenergie ( $W$ ). Betrachtet man eine senkrecht durchflossene Fläche in der Schicht, so setzt sich der Teilchenfluss aus den zwei entgegengesetzten Teilflüssen zusammen, einem Fluss nach rechts ( $\frac{dn_{\rightarrow}}{dt}$ ) und einem Teilchenfluss nach links ( $\frac{dn_{\leftarrow}}{dt}$ ).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{\rightarrow}}{dt} + \frac{dn_{\leftarrow}}{dt} = n_x p_{\rightarrow} + n_{x+a} p_{\leftarrow} \quad (5.44)$$

Dabei hängen die Teilchenflüsse zum einen von der molaren Konzentration der diffundierenden Spezies ( $n_a; n_{a+x}$ ) in den Ebenen links und rechts der betrachteten Fläche ab. Zum anderen ist die Sprungrate ( $r$ ) von Bedeutung, die in Gleichung (5.45) beschrieben wird:

$$r = \nu \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (5.45)$$

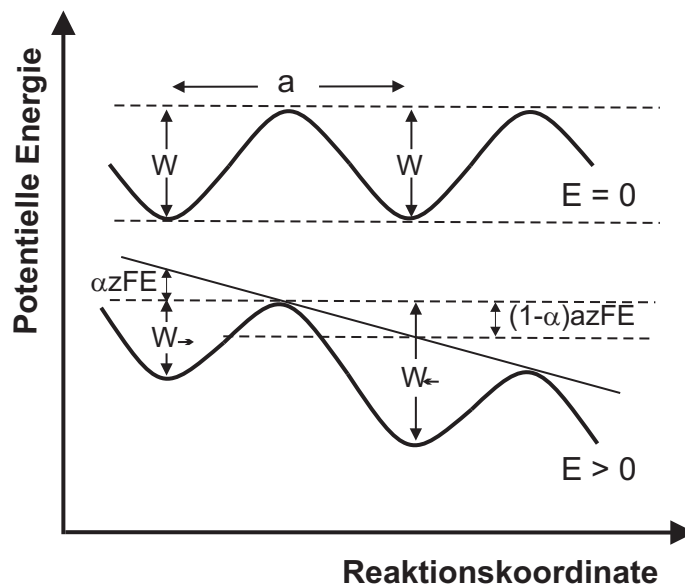
Dabei ist  $\nu$  die Versuchsfrequenz und wird häufig mit der Frequenz des harmonischen Oszillators gleichgesetzt (Debye-Frequenz). Wird die Diffusion nicht durch elektrische

Felder beeinflusst, so ist  $W$  für beide Diffusionspfade gleich groß. Wird jedoch ein elektrisches Feld überlagert, so wird die Potentiallandschaft (Abb. 5.5) verzerrt und  $W$  wird richtungsabhängig.

$$W_{\rightarrow} = W - \alpha azFE \quad (5.46)$$

$$W_{\leftarrow} = W + (1 - \alpha)azFE$$

Über den Koeffizienten  $\alpha$  wird die Symmetrie des Aktivierungsberges beschrieben, so dass  $\alpha \cdot a$  die Position des Maximums wiedergibt.  $z$  ist die Ladungszahl der migrierenden Spezies und  $F$  ist die Faradaykonstante.



**Abb. 5.5:** Dargestellt ist der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Aktivierungsenergie "hüpfender" Ionen.

Für den Konzentrationsverlauf der diffundierenden Spezies kann für den stationären Fall in erster Näherung ein linearer Gradient angenommen werden (vergleiche Kapitel

6), so dass gilt:

$$\frac{dn}{dt} = ar_{\rightarrow c_x} - ar_{\leftarrow} \left( c_x + \frac{dc}{dx} a \right) \quad (5.47)$$

Durch Einsetzen von  $p$  und  $W$  erhält man eine Gleichung, die die Diffusion im Konzentrationsgradienten und im elektrischen Feld beschreibt.

$$\frac{dn}{dt} = a\nu \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left[ c_x \cdot \exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) - \left( c_x + \frac{dc}{dx} a \right) \exp\left(\frac{-(1-\alpha)azFE}{RT}\right) \right] \quad (5.48)$$

Anhand dieser Gleichung können zwei Grenzfälle diskutiert werden. Zum einen kann für thermische Oxidationen ohne äußere elektrische Spannung die Feldstärke vernachlässigt werden. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (5.48) zu:

$$\frac{dn}{dt} = a^2\nu \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \frac{dc}{dx} \quad (5.49)$$

Dies entspricht wieder dem klassischen linearen Diffusionsansatz und ein Vergleich mit dem Fickschen Diffusionsgesetz (Gl. 6.3) zeigt, dass sich diese entsprechen. Somit gilt für den Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$D = a^2\nu \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (5.50)$$

Vernachlässigt man andererseits aufgrund hoher Feldstärken die Diffusion im Konzentrationsgradienten, vereinfacht sich Gleichung (5.48) ebenfalls. Setzt man noch für den schwer messbaren Teilchenfluss  $\frac{dn}{dt}$  die Stromdichte  $i$ , so erhält man:

$$i = zF \frac{dn}{dt} = a\nu\rho \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left[ \exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)azFE}{RT}\right) \right] \quad (5.51)$$

Dabei ist  $\rho$  die Konzentration der mobilen Ladungen ( $zFc$ ).

Wie aus den Gleichungen (5.51) und (5.48) hervorgeht, hat das elektrische Feld im Gegensatz zur linearen Diffusion (Gl. 5.1) einen exponentiellen Einfluss auf das Schichtwachstum. Man bezeichnet diesen auch als nicht-linearen Feldeffekt. Elektrische Felder können dabei unter anderem aus Oberflächenladungen, Raumladungszonen, ambipolarer Diffusion oder externen elektrischen Spannungen resultieren. Im Folgenden soll zunächst auf die grundlegenden Oxidationsmechanismen der nicht-linearen Diffusion eingegangen werden, bevor auf Spezialfälle wie die Diffusion in Raumladungszonen eingegangen wird.

### 5.3.3 lineares und logarithmisches Wachstum

Gleichung (5.51) entspricht der Gleichung für die Gesamtstromdichte an Elektroden in der Butler-Volmer-Kinetik (Lehrbücher der Elektrochemie z.B. [47]). Wie bei der Analyse der Stromdichte an Elektroden, so können auch hier zwei Grenzfälle unterschieden werden:

- Unter der Annahme, dass  $\frac{azFE}{RT} < 1$  ist, kann man Gleichung (5.51) linearisieren und man erhält:

$$i = a\nu\rho \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left(\frac{azFE}{RT}\right) \quad (5.52)$$

- Ist die Feldstärke groß genug, dass die Rücksprungrate vernachlässigt werden kann, so ist der Ionenfluss exponentiell abhängig von  $E$ .

$$i = a\nu\rho \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) \quad (5.53)$$

Dabei ist noch zu beachten, dass nicht die Feldstärke während eines Experiments vorgegeben wird, sondern lediglich eine externe Spannung. Geht man von einem in der Schicht homogenen elektrischen Feld aus, so gilt:

$$\frac{dU}{dx} = E \approx \frac{\Delta U}{\Delta x} \quad (5.54)$$



Basierend auf diesen Gleichungen kann die Geschwindigkeit des Schichtwachstums sowohl für galvanostatische als auch potentiostatische Versuchsbedingungen ermittelt werden.

- Bei kleinen Feldern besteht ein linearer (Ohmscher) Zusammenhang von Stromstärke und Feldstärke. Das Schichtwachstum verläuft im potentiostatischen Versuchsaufbau parabolisch, da  $E$  mit  $x$  abnimmt. Im galvanostatischen Fall ist die Wachstumsrate, wie zu erwarten, konstant.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{y} \cdot V_m^{A_x O_y} \cdot \frac{i}{zF} = \frac{1}{y \cdot zF} \cdot V_m^{A_x O_y} \cdot a\nu\rho \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left(\frac{azFE}{RT}\right) \quad (5.55)$$

- Bei hohen Feldstärken besteht ein exponentieller Zusammenhang von  $i$  und  $U$ . Setzt man  $a\nu\rho \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) = i_0$  und  $\left(\frac{azFE}{RT}\right) = \beta$ , so resultiert für  $i$ :

$$i = i_0 \exp(\beta \cdot E) = i_0 \exp\left(\beta \cdot \frac{U}{x}\right) \quad (5.56)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{y \cdot zF} \cdot V_m^{A_x O_y} \cdot i_0 \exp\left(\beta \cdot \frac{U}{x}\right) \quad (5.57)$$

Für die Differentialgleichung (5.57), für die es keine eindeutige Lösung gibt, existieren mehrere Lösungsansätze. Ein erster stammt von Mott [48] und liefert ein logarithmisches Wachstumsgesetz.

$$x = A - B \log t \quad (5.58)$$

Ein verfeinerter Lösungsansatz stammt von Cabrera und Mott [49] und ist als invers oder reziprok logarithmisches Wachstumsgesetz bekannt:

$$\frac{1}{x} = A' - B' \log t \quad (5.59)$$

Lohrengel [46] beschreibt das Schichtwachstum basierend auf einer numerischen Lösung der Differentialgleichung, welche qualitativ gut mit dem invers logarithmischen Wachstumsgesetz übereinstimmt.<sup>2</sup>

Abschließend muss hier bemerkt werden, dass diese theoretischen Überlegungen ohne eine Berücksichtigung gekoppelter Ladungsträgerflüsse auskommen (feldgetriebene Reaktion). Wie unter anderem von Lohrengel [46] exemplarisch für Aluminium in flüssigen Elektrolyten gezeigt wird, ist der logarithmische Zusammenhang von  $I$  und  $t$  gegeben. Ebenso kann ein Faradayscher Zusammenhang von Produktschicht und geflossener Ladung festgestellt werden. Neben der Gültigkeit dieser nicht-linearen Diffusionskinetik bei vielen galvanischen Oberflächenprozessen in der Elektrochemie flüssiger Elektrolyte, spielt sie auch bei der thermischen Oxidation von Metallen eine große Rolle. Darauf soll im Folgenden eingegangen werden.

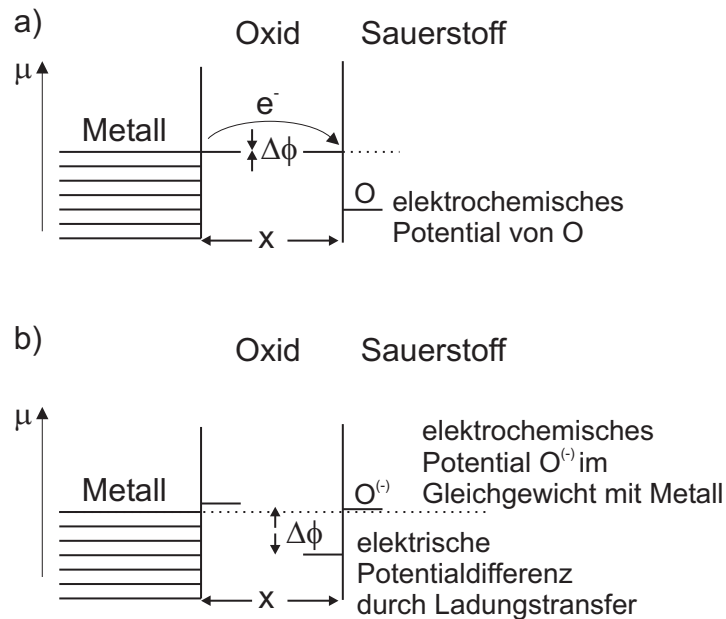
### 5.3.4 Sehr dünne Schichten: Nichtlineare Diffusion - Theorie von Cabrera und Mott

Ende der 40er Jahre des 20. Jahrhunderts publizierte zunächst Mott [48,50,51] und später Cabrera [49] eine Theorie zur Bildung dünner Oxidschichten bei niedrigen Temperaturen. Dabei wird angenommen, dass der auf der Oxidoberfläche adsorbierte atomarer Sauerstoff neue freie Energieniveaus erzeugt. Diese werden unter der Bildung von Sauerstoffanionen durch Elektronen aus dem Metall gefüllt. Dies führt zu einem Angleichen der Oberflächenniveaus an das Fermi-niveau des Metalls und damit zu einer Potentialdifferenz über die Schicht in der Größenordnung von einem Volt. Da die Schichtdicken nur wenige Angstrom betragen, kann ein elektrisches Feld von bis zu  $10^7$

V/cm resultieren.

---

<sup>2</sup>Im Gegensatz zum logarithmischen Wachstumsgesetz beschreibt das invers logarithmische Wachstumsgesetz einen asymptotischen Verlauf der Oxidschichtbildung, wie er in der Natur häufig beobachtet wird.



**Abb. 5.6:** Dargestellt wird der Aufbau einer elektrischen Potentialdifferenz über eine dünne Oxidschicht als Folge der Besetzung von Energieniveaus des adsorbierten Sauerstoffs (Ionisierung) durch Elektronen aus dem Metall. a) vor der Ionisierung b) nach erfolgtem Ladungstransfer (elektrochemisches Gleichgewicht).

Diese Felder sind nach Mott groß genug, um die Diffusionsbarriere der diffundierenden Ionen zu beeinflussen. Somit muss für die resultierenden Ionenflüsse die nicht-lineare Flussgleichung (Gl. 5.48) angewendet werden. Da das so erzeugte Oberflächenpotential von der Schichtdicke unabhängig ist, haben die gleichen Überlegungen wie in Kapitel (5.3.3) ihre Gültigkeit. Es resultiert das dort gezeigte logarithmische beziehungsweise invers logarithmische Wachstum. Dieses wird tatsächlich häufig bei Anlaufprozessen, vor allem bei niedrigen Temperaturen, beobachtet (Kap. 5.3).

Während das Grundkonzept dieses Modells, die nichtlineare Diffusion im elektrischen Feld, erzeugt durch Oberflächenladungen, weitgehend anerkannt ist, sind Details immer noch Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Dabei steht zumeist im Vordergrund, das Modell den experimentellen Ergebnissen anzupassen. Dies geschieht, indem weitere Randbedingungen wie die Ladungsträgerverteilung, Oberflächenreaktionen [52], Kopplung der Ladungsflüsse [34, 53, 54] oder Raumladungszonen eingeschlossen werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Einflüsse und Randbedingungen, darunter Raumladungszonen und Oberflächenreaktionen, wird bei Lohrengel [46] gegeben.

### 5.3.5 Raumladungszonen

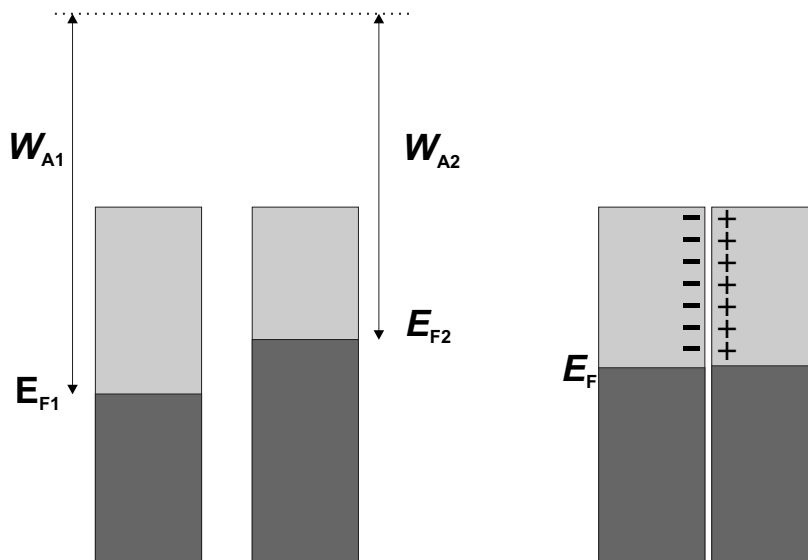
Bisher basieren alle hier gezeigten Theorien auf der Annahme eines konstanten elektrischen Feldes. Im Folgenden soll nun der Fall betrachtet werden, dass durch die Ausbildung einer Raumladung (Gl. 5.60) das lokale elektrische Feld maßgeblich beeinflusst wird.

$$\rho(x) = \sum_{s=1}^r z_s e c_s(x) \quad (5.60)$$

Der Parameter  $r$  gibt die Summation über alle Defektspezies wieder. Wenn  $\rho(x) \simeq 0$  ist, spricht man von einer lokal neutralen Raumladung (es ist keine Raumladung vorhanden), diese Näherung ist bei dicken Schichten möglich.

Raumladungen können unter anderem wie folgt entstehen [13, 34, 55]:

- **Kontaktpotentiale:** Zwei benachbarte Phasen streben dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen. Das heißt die elektrochemischen Potentiale der beiden Phasen gleichen sich an. Die Teilchen der Phasen (Ionen, Elektronen und Atome beziehungsweise Moleküle) weisen allerdings zumeist unterschiedliche chemische Potentiale auf. Aus diesem Grund kann sich das elektrochemische Gleichgewicht nur durch einen Transfer von elektrischen Ladungen einstellen. Dies führt zu einer Aufladung der Randschicht und damit zur Bildung von Raumladungszonen (vgl. Abbildungen 5.6 und 5.7).
- **Spannungsinduzierte Ladungen:** In Analogie zu den oben aufgeführten Kontaktpotentiale können auch extern angelegte elektrische Spannungen zu einer Induktion oder Verarmung weiterer Ladungsträger führen. Gerade bei elektrochemischen



**Abb. 5.7:** Schematische Darstellung des Kontaktpotentials zweier Phasen in der Randschicht. Zwei getrennte Phasen weisen zunächst ein unterschiedliches elektrochemisches Potential ( $E_F$ ) beziehungsweise Austrittsarbeit ( $W_A$ ) der Elektronen auf. Treten die Phasen in Kontakt, so gleichen sich die Potentiale in der Grenzschicht an. Dadurch werden diese elektrisch geladen.

Umsetzungen oder bei Reaktionen in Plasmen kann dieser Effekt eine große Rolle spielen.

- Dynamische Einflüsse: Wie Fromhold [34] zeigt, gibt es noch eine Vielzahl weiterer dynamischer Vorgänge bei der Deckschichtbildung, die zu einer Bildung von Raumladungszonen führen können. Hierbei beeinflussen sich die wandernden Ladungsträger gegenseitig und bilden so eine Raumladungszone im Inneren der Deckschicht aus.

Die theoretischen Betrachtungen in der Literatur zum Einfluss der Raumladungszone auf die Deckschichtbildung sind vielfältig und übersteigen den Rahmen dieser Arbeit bei weitem. Der Leser sei unter anderem auf die Arbeiten von Fromhold verwiesen. Dieser hat ein entsprechendes Raumladungsmodell für anodische Oxidationsprozesse entwickelt [53] und auf die anodische Plasmaoxidation von Blei und anderen Metallen [56] angewandt. Der grundlegende Schritt besteht darin, die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes  $E(x)$  von der Ladungsträger Konzentration  $c(x)$  zu beschreiben. Dazu wird

die Poissonsche Gleichung verwendet:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = \frac{z e c_i(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (5.61)$$

Durch Integration der Poissonschen Gleichung (5.61) erhält man für den Verlauf des elektrischen Feldes:

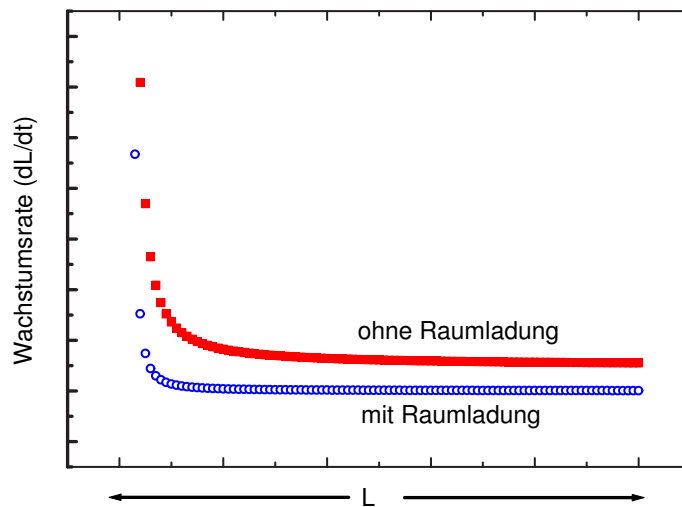
$$E(x) = E_0 + \frac{1}{\epsilon} \cdot \int_0^L q(x) dx = E_0 + \frac{1}{\epsilon} \cdot \int_0^L \left[ \sum_{s=1}^r z_s e c_s(x) \right] dx \quad (5.62)$$

Dabei ist  $E_0$  das sogenannte Oberflächenladungsfeld, welches nach der Gaussschen Beziehung direkt proportional zur Oberflächenladung  $q(0)$  ist:

$$E_0 = q(0)/\epsilon \quad (5.63)$$

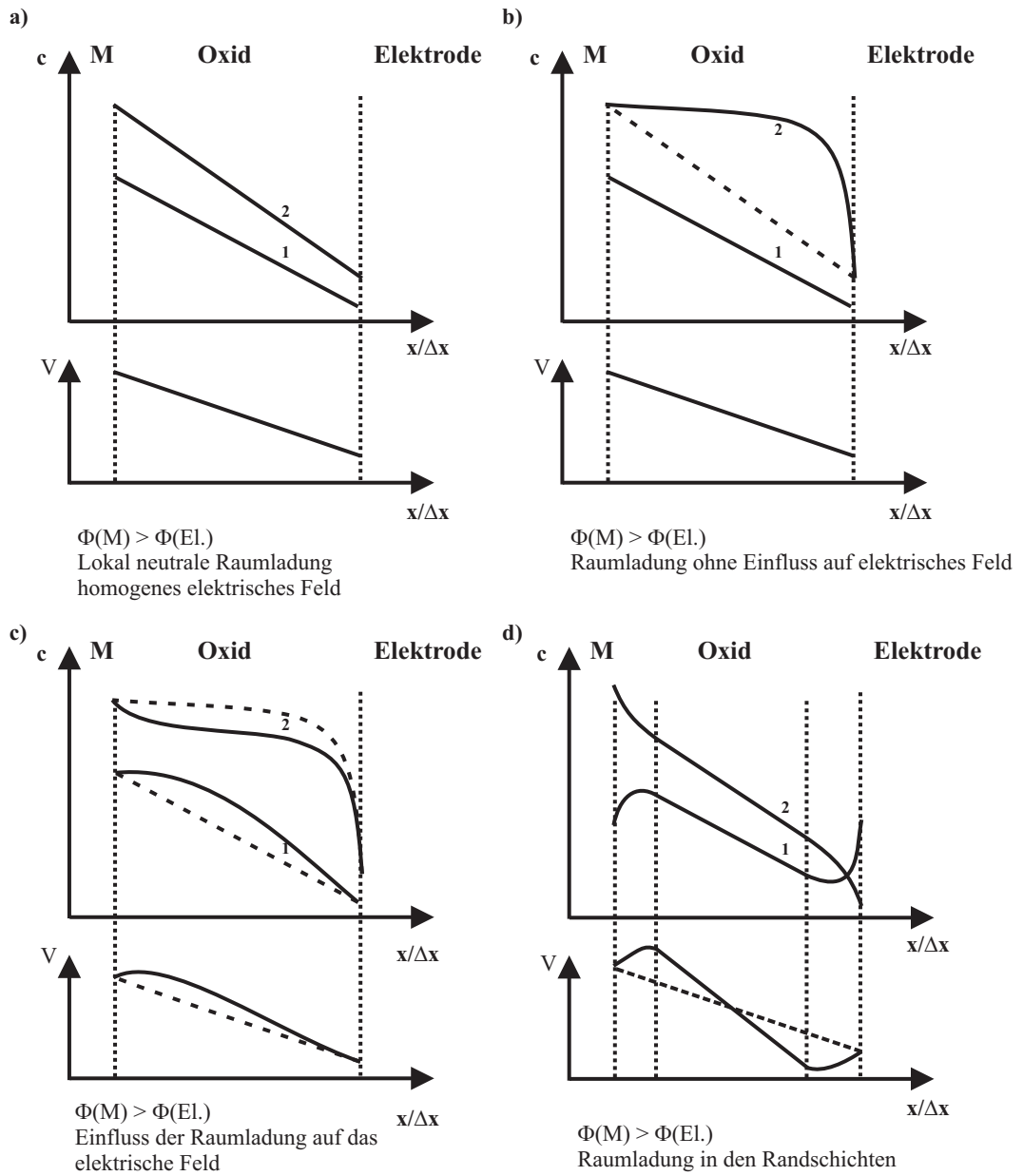
Mit dieser Beschreibung des örtlich veränderlichen elektrischen Feldes kann die Gleichung für Flüsse in starken Feldern (Gl. 5.53), auch ohne die Annahme eines homogenen elektrischen Feldes, gelöst werden.

Abbildung (5.8) zeigt schematisch, wie durch den Einfluss der Raumladungszone das Deckschichtwachstum schneller abklingt. Eine exakte numerische Lösung ist unter anderem bei Fromhold zu finden [53, 56]. Die hier gezeigten Überlegungen von Fromhold berücksichtigen tatsächlich zunächst nur eine Raumladung, die aus der Ionenwanderung selbst resultiert. Dadurch ist der Effekt dieser Raumladung zwangsläufig immer retardierend. Tatsächlich muss allerdings nicht nur die selbstinduzierte Raumladung berücksichtigt werden, sondern auch Raumladungen, die -wie bereits erwähnt- aufgrund von Kontaktpotentialen oder Oberflächenladungen induziert werden. Bei Fromhold [34] findet sich eine ausführlich theoretische Behandlung entsprechender Effekte. Statt diese sehr umfangreiche Abhandlung an dieser Stelle wiederzugeben, wird in Kapitel (7.5) am Beispiel der Siliciumoxidation gezeigt werden, wie sich unterschiedliche Konzepte der Raumladungszone auf die Interpretation des Deckschichtwachstums auswirken.



**Abb. 5.8:** Die Abbildung zeigt schematisch den Verlauf der Wachstumsrate in Abhängigkeit der Schichtdicke. Der direkte Vergleich zeigt, dass unter dem Einfluss der Raumladung die Wachstumsgeschwindigkeit schneller abnimmt.

Abschließend sei in Abbildung (5.9) schematisch der Übergang von einem raumladungsfreien Modell zu einem Modell mit ausgeprägten Raumladungszonen gegenübergestellt. In der Abbildung ist auch dargestellt, dass gerade bei großen, induzierten Feldern kleine Raumladungszonen das elektrische Feld nicht beeinflussen (Theorie des Homogenen Feldes (Kap. 6.3.2)). Die dargestellten Raumladungsmodelle wurden exemplarisch aus [34] entnommen. Ebenso ist eine Raumladung in der Randschicht dargestellt. Diese entspricht einer zeitlich invarianten Raumladungszone, die mit zunehmender Schichtdicke im Vergleich zum Volumen an Bedeutung verliert. Damit kann das Modell auf das Problem einer einfachen diffusionskontrollierten Reaktion innerhalb der dominierenden neutralen Zone reduziert werden.



**Abb. 5.9:** In den Abbildungen sind die Konzentrationen zweier diffundierender Spezies dargestellt. a) Ohne die Ausbildung von Raumladungszonen verlaufen alle Gradienten linear. b) Bei großen elektrischen Feldern hat die Ausbildung von Raumladungszonen keinen Einfluss auf den Gradienten des elektrischen Feldes. c) Ausbildung von einer über die Deckschicht ausgedehnten Raumladungszone. d) Die Raumladungszone ist auf die Randschichten beschränkt und hat keinen Einfluss auf die Diffusionsprozesse im Volumen.



# 6 Der spezifische elektrische Widerstand wachsender Oxidschichten

## 6.1 Einleitung

Die Untersuchung der Wachstumskinetik von Deckschichten auf Metallen und Halbleitern ist wegen ihrer praktischen Bedeutung seit hundert Jahren Gegenstand der Forschung. Gängige in situ-Methoden für die dazu notwendige Schichtdickenbestimmung sind die Gravimetrie, Volumetrie sowie Röntgentechniken. In einzelnen Experimenten wird mittlerweile auch die Ellipsometrie angewendet. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Verfahren in Plasmen liefert Meichsner [57]. Abgesehen von der ex situ-Präparation von Querschnitten stellen alle diese Methoden spezielle Anforderungen an die zu untersuchenden Schichten. Überprüft man die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Schichten auf die Anwendbarkeit der klassischen Untersuchungsmethoden, so werden schnell experimentelle Grenzen erkennbar. Zum einen ist die Oberfläche der Proben ( $A = 0,8 \text{ cm}^2$ ) zu gering, um Gewichtsänderungen, die bei den durchgeführten Versuchen nur wenigen Nanometern Oxidschicht entsprechen, zu wiegen. Die Verwendung einer Quarzmikrowaage scheitert an den hohen Temperaturen ( $T > 300 \text{ °C}$ ). Zum anderen sind die zu untersuchenden Schichten teilweise amorph und inhomogen, womit eine Auswertung von Röntgenbeugungsexperimenten mit den gegebenen

Möglichkeiten ebenso wenig sinnvoll ist. Auch die für optische Methoden geforderte Transparenz der Proben ist bei den zwangsläufig auf Metallsubstraten wachsenden Metalloxidschichten nicht gegeben. Lediglich eine Messung des reflektierten Lichts konnte für eine qualitative Untersuchung verwendet werden [7].

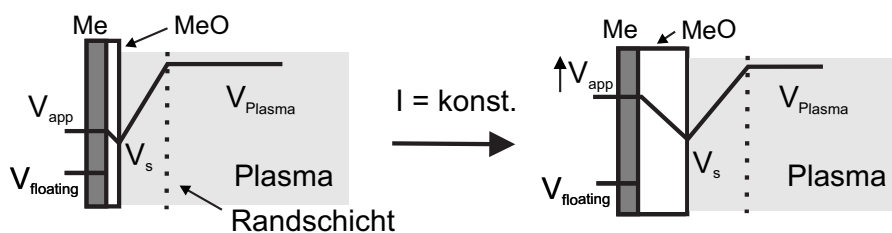
## 6.2 In situ-Monitoring der Deckschichtzunahme durch Leitfähigkeitsmessungen

Das von Jorgensen [15,58] (vergleiche Kap. 3) beschriebene Experiment einer elektrochemischen Kette (Me—MeO—Pt(O<sub>2</sub>)) eröffnet jedoch eine weitere Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung. Eine derartige elektrische Messung hätte bei kleinen Messspannungen den großen Vorteil, keine Störung hervorzurufen. Diese basiert auf der Korrelation der Schichtdicke und des elektrischen Widerstands einer Deckschicht (Abb. 3.3). Ein grundsätzliches Problem ist aber die Notwendigkeit der Anbringung einer Elektrode auf der Oxidschicht. Es ist Ziel dieses Kapitels, den Einsatz "kontaktfreier" Plasmaelektroden zu untersuchen. Verwendet man im Gegensatz zu den üblichen Experimenten keine Metallelektrode, sondern eine Plasmaelektrode, dann muss bei der Auswertung der Widerstandszunahme zwischen potentiostatischen und galvanostatischen Experimenten unterschieden werden. Bei der Durchführung der galvanostatischen Experimente an einer solchen elektrischen Zelle erhöht sich der Spannungsabfall über diese mit wachsender Schichtdicke. Dies ist am Beispiel der Untersuchung einer Oxidation mittels Plasmaelektrode in Abbildung (6.1) veranschaulicht.

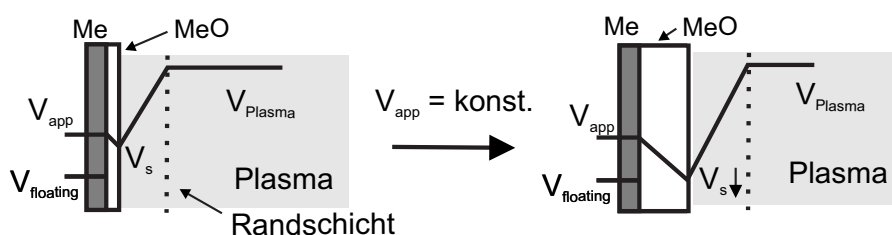
Im Falle von galvanostatischen Bedingungen kann der Widerstand des stationären Plasmas als konstant angesehen werden. Nimmt allerdings die Stromdichte - wie im Fall von potentiostatischen Bedingungen - während des Experiments ab, so muss zusätzlich zu der sich bildenden Oxidschicht der sich ändernde Potentialabfall über die Plasmarandschicht berücksichtigt werden (Abb. 6.2). Mit diesem einhergehend verändert sich auch

der Potentialabfall über die Deckschicht. Lediglich der Potentialabfall über die gesamte Messzelle ist konstant (voltastatisches Experiment). Wertet man dieses dennoch wie ein potentiostatisches Experiment aus (konstante Potentiale an der Oberfläche des Festelektrolyten), entsteht ein systematischer Fehler. Dieser kann jedoch, wenn der Potentialabfall über die Deckschicht im Vergleich zur Potentialveränderung über das Plasma und dessen Randschicht groß ist, vernachlässigt werden. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass sich mit der Stromdichte ebenfalls der Widerstand des Plasmas ändert (gekrümmte  $I/U$ -Kennlinie). Dieser Effekt ist vor allem bei kleinen Stromdichten ausgeprägt und eine rechnerische Korrektur ist in der Genauigkeit limitiert.

In der Elektrochemie flüssiger Elektrolyte sind entsprechende elektrochemische Experimente eine angewandte und anerkannte Methode [46]. Auch in der Plasmachemie gibt es Beispiele, wo diese Methode bereits angewendet wurde [14, 59].



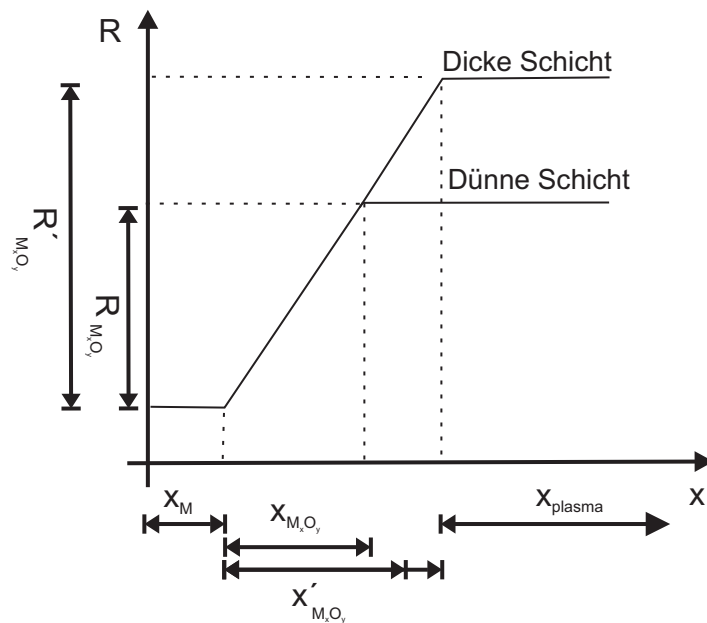
**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung des elektrischen Potentialverlaufs über eine Deckschicht bei einer galvanostatischen Plasmaoxidation. Mit zunehmender Schichtdicke (rechts) muss das elektrische Potential der Probe nachgeführt werden, um den Stromfluss konstant zu halten. Der Potentialabfall über die Plasmarandschicht ist aufgrund der galvanostatischen Bedingungen konstant.



**Abb. 6.2:** Schematische Darstellung des elektrischen Potentialverlaufs über eine Deckschicht bei einer potentiostatischen Plasmaoxidation. Mit zunehmender Schichtdicke (rechts) nimmt der Stromfluss ab, und das Oberflächenpotential nähert sich dem *Floating*-Potential des Plasmas.

Dabei unterscheiden sich die Arbeiten grundlegend:

- Ältere Arbeiten setzen eine direkte Proportionalität von Schichtdicke und Spannungsabfall (beziehungsweise Deckschichtwiderstand) voraus (Abb. 6.3) und schließen aus den Messergebnissen direkt auf die Wachstumskinetik.
- In anderen Arbeiten wird der zeitliche Verlauf des Spannungsabfalls basierend auf einem Modell für die Wachstumskinetik (zum Beispiel Hochfeldoxidation) hergeleitet. Diese theoretischen Modelle sind meist nur für das spezielle System entwickelt, sind aber nicht allgemein gültig. Vor allem bei dünnen Deckschichten, wenn Raumladungszonen eine dominierende Rolle spielen, wird die direkte Proportionalität von Schichtdicke und Deckschichtwiderstand unter anderem durch exponentielle Zusammenhänge abgelöst.



**Abb. 6.3:** Schematisches Profil des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht. Dargestellt ist ein plasma-elektrochemischer Aufbau. Der Widerstand der Phasengrenzen wird hier vernachlässigt.

Im folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang von Schichtdicke und Deckschichtwiderstand für eine diffusionskontrollierte Reaktion gezeigt und diskutiert. Dieser Zusammenhang wird in allen dem Autor bekannten Arbeiten ohne Begründung als linear

angenommen. Da die mobilen Ladungsträger allerdings nicht gleichmäßig im Volumen verteilt sind, sondern selbst einen Gradienten ausbilden, ist dieser Zusammenhang nur unter bestimmten Randbedingungen erfüllt. Im Rahmen dieser Betrachtung wird auch der Einfluss des Messstroms auf den mittleren Schichtwiderstand diskutiert.

## 6.3 Zusammenhang von Schichtdicke und Widerstand - makroskopischer Ansatz

Bevor man die aus den Experimenten erhaltenen Widerstände der Oxidschichten für eine Auswertung der Wachstumskinetik verwenden kann, muss der Zusammenhang von Schichtdicke und Schichtwiderstand bekannt sein. Betrachtet man den Widerstand einer Oxidschicht bei konstanter Fläche ( $A$ ) als Funktion der Schichtdicke ( $\Delta x$ ), so besteht der folgende generelle Zusammenhang:

$$R(\Delta x) = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\Delta x} \rho(x) \cdot dx = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\Delta x} \frac{1}{\sigma(x)} \cdot dx \quad (6.1)$$

Dabei ist die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$ , beziehungsweise der spezifische Widerstand  $\rho$ , eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Diese ist jedoch innerhalb der Schicht nicht konstant, da sich die wachsende Schicht in einem chemischen Potential- beziehungsweise Aktivitätsgradienten befindet. Im Folgenden wird nun gezeigt werden, unter welchen Bedingungen der Verlauf des Konzentrationsgradienten eindeutig vorhergesagt werden kann und folglich eine Aussage über den Widerstand  $R(L)$  getroffen werden kann. Dazu muss zunächst das betrachtete System, beziehungsweise die entsprechende Oxidationskinetik, definiert werden. Hier soll zunächst ein diffusionskontrollierter Prozess angenommen werden, bei dem die Reaktionen an den Phasengrenzen in einem quasi-Gleichgewichtszustand sind. Das heißt, sie sind unabhängig von externen Strömen und Feldern. Dies hat für die theoretischen Überlegungen zwei Bedingungen zur Folge:

- Die chemischen Potentiale, beziehungsweise Konzentrationen der migrierenden Spezies, sind an der äußeren und inneren Phasengrenze ( $c_s(L)$  und  $c_s(0)$ ) fixiert und sind zeitlich konstant.
- Die Flüsse in der Deckschicht sind ortsunabhängig ("steady state").

$$j_{M,O}(x_1) = j_{M,O}(x_2) \neq f(x) \quad (6.2)$$

Allgemein muss man die gekoppelte Diffusion von Elektronen und Ionen im Konzentrationsgradienten und im elektrischen Feld betrachten. Dieser Zusammenhang wird durch die lineare Flussgleichung (Gl. 5.1) beschrieben.

Basierend auf diesen Annahmen, beziehungsweise unter diesen Voraussetzungen, kann Gleichung (6.1) eindeutig gelöst werden. Dies wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

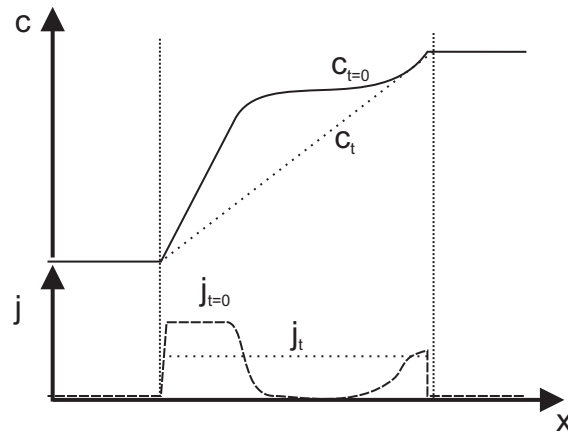
### 6.3.1 linearer Konzentrationsgradient

Zunächst sollen die elektrischen Felder in der Deckschicht als vernachlässigbar klein angenommen werden. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (5.1) und man erhält das Ficksche Gesetz (Gl. 6.3).

$$\vec{j}_s = -D_K \nabla c_s \quad (6.3)$$

Die Konsequenz der Annahme des kontinuierlichen Flusses führt bei konstantem  $D$  zwangsläufig zu einem linearen Konzentrationsgradienten. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung (6.4) veranschaulicht.

Diese Überlegung gilt zunächst nur für eine wandernde Spezies, kann aber leicht auf die gekoppelte Diffusion zweier Ladungsträger erweitert werden. Dabei müssen sich aufgrund der gekoppelten Ladungen die Ladungsflüsse zu Null addieren (Gl. 6.4). Somit können die Flüsse von Ladungsträgern und damit ihre Konzentrationsgradienten nicht



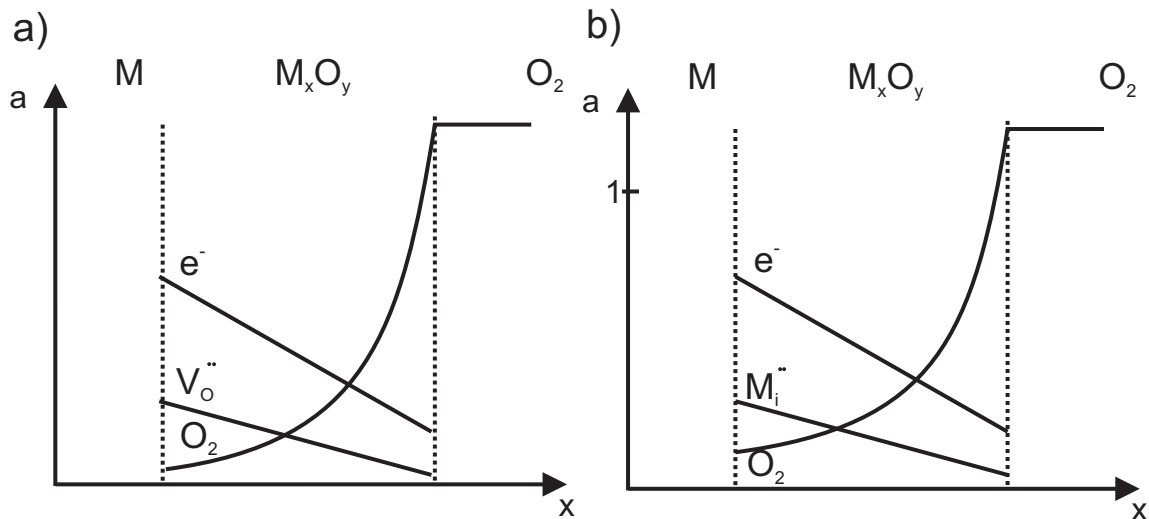
**Abb. 6.4:** Schematischer Zusammenhang von Konzentrationsgradient und Teilchenfluss in einer Grenzschicht zwischen einer unendlichen Quelle und einer unendlichen Senke. Dargestellt ist eine Störung in dem gesetzmäßig linearen Konzentrationsgradienten. Aufgrund der Rückkopplung zwischen Konzentrationsgradient und Fluss (1. Ficksches Gesetz und Randbedingungen) kommt es zur Ausbildung eines linearen Konzentrationsgradienten und damit zu einem konstanten Fluss.

unabhängig voneinander betrachtet werden. Abbildung (6.5) zeigt schematisch die Konzentrationsgradienten der Ladungsträger über eine Deckschicht bei thermodynamischem Gleichgewicht auf beiden Seiten der Schicht.

$$\sum_{s=1}^r z_s \cdot j_s = \sum_{s=1}^r z_s \cdot (-D_K \nabla c_s) = 0 \quad (6.4)$$

In der Folge muss schon bei der Diffusion zweier Ladungsträger neben der chemischen Triebkraft noch ein elektrisches Feld berücksichtigt werden und die Diffusion erfolgt im elektrochemischen Potentialgradienten. Der Zusammenhang wird durch die Flussgleichung (Gl. 5.1) beschrieben. Wie die Herleitung von Gleichung (5.40) in Kapitel (5) zeigt, hat ein extern aufgeprägtes elektrisches Feld und damit auch ein Messstrom keine Auswirkung auf den Fluss von Sauerstoffionen und Elektronen im chemischen Potentialgradienten.

Damit ist auch der Gradient der mobilen Spezies unverändert und nur durch die Sauerstoffpartialdrücke an der inneren und äußeren Phasengrenze fixiert (Abb. 6.5). Auf



**Abb. 6.5:** Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile der diffundierenden Spezies in der Deckschicht. Die Sauerstoffaktivität ist an den Phasengrenzen fixiert. a) Sauerstoffionenleitende Schicht b) kationenleitende Schicht.

dieser Grundlage kann für die Ortsabhängigkeit der Leitfähigkeit folgende Gleichung formuliert werden:

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= \sum zF \cdot u_i \cdot c_i(x) \\ \sigma(x) &= \sum zF \cdot u_i \cdot \left( c_i(M/M_xO_y) + \frac{x}{\Delta x} \cdot (c_i(M_xO_y/O_2) - c_i(M/M_xO_y)) \right) \quad (6.5) \\ \sigma(x) &= K + K' \cdot \frac{x}{\Delta x}\end{aligned}$$

Dabei sind  $K = \sum zF \cdot u_i \cdot c_i(M/M_xO_y)$  und  $K' = \sum zF \cdot u_i \cdot \Delta c_i$ . Gleichung (6.5) kann nun in die Beschreibung des Deckschichtwiderstandes (Gl. 6.1) einbezogen werden:

$$R(\Delta x) = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\Delta x} \frac{1}{K + K' \cdot \frac{x}{\Delta x}} \cdot dx = \frac{\Delta x}{K' \cdot A} \cdot \int_0^{\Delta x} \frac{1}{\frac{K\Delta x}{K'} + x} dx \quad (6.6)$$

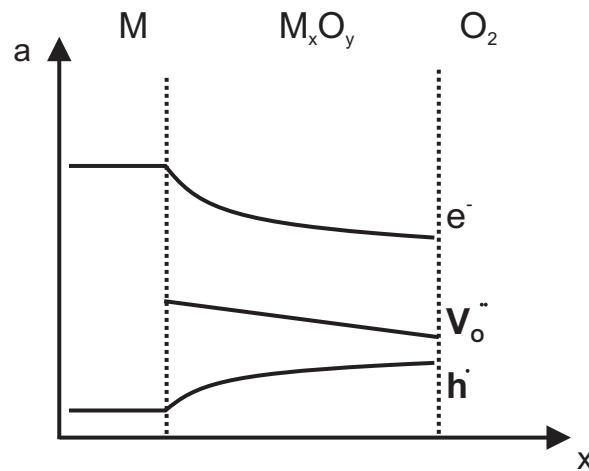
Die Integration von Gleichung (6.6) liefert ein Ergebnis, das die direkte Proportionalität von Deckschichtwiderstand und Schichtdicke bei fixierten Randkonzentrationen zeigt:



$$\begin{aligned}
R(\Delta x) &= \frac{\Delta x}{A \cdot K'} \cdot \left| \ln \frac{K \cdot \Delta x}{K'} + x \right|_0^{\Delta x} \\
R(\Delta x) &= \frac{\Delta x}{A \cdot K'} \cdot \left( \ln \left( \frac{K \cdot \Delta x}{K'} + \Delta x \right) - \ln \frac{K \cdot \Delta x}{K'} \right) \\
R(\Delta x) &= \frac{\Delta x}{A \cdot K'} \cdot \ln \left( \frac{K'}{K} + 1 \right)
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Diese Ableitung, die auch schon in den Arbeiten von Maier zur Leitfähigkeit in Aktivitätsgradienten [60] zur Berechnung der mittleren Leitfähigkeit gezeigt wird, gilt jedoch nur für lineare Konzentrationsprofile der elektrisch leitenden Spezies. Abweichungen vom linearen Konzentrationsgradienten können unter anderem unter folgenden Bedingungen auftreten:

- Muss man mehrere ionische und elektronische (z.B.  $e'$  und  $h'$ ) Flüsse berücksichtigen, so sind die einzelnen Konzentrationsprofile der mobilen Defekte nicht mehr linear. In diesem Fall muss das Ficksche Gesetz, wie in Abbildung (6.6) am Beispiel  $e'$  und  $h'$  gezeigt, auf die einzelnen Defektpaare angewendet werden. Der Verlauf der Konzentrationsprofile wird in der Folge durch die Massenwirkungskonstanten und die Beweglichkeiten der einzelnen Ladungsträger bestimmt.
- Prinzipiell müssen auch weitere Einflüsse (zum Beispiel variable Diffusionskoeffizienten) berücksichtigt werden, die eine Abweichung von der Linearität der Konzentrationsgradienten bewirken.
- Aber auch die zuvor getroffene Annahme, dass ein elektrisches Feld den Konzentrationsgradienten nicht beeinflusst, ist nur bei sehr kleinen Feldern korrekt. So kann ein elektrisches Feld zur Ausbildung von Raumladungszonen in den Grenzschichten führen. Wie unter anderem Fromhold [34] für dünne Schichten zeigt, kann das elektrische Feld einen immensen Einfluss auf die Ladungsträgerverteilung über die



**Abb. 6.6:** Schematischer Zusammenhang der Konzentrationsgradienten in einer wachsenden Deckschicht, wenn sich innerhalb der Schicht der Leitfähigkeitsmechanismus ändert.

gesamte Schicht haben. Die theoretischen Grundlagen werden im folgenden Kapitel (6.3.2) gezeigt.

### 6.3.2 Theorie des homogenen elektrischen Felds: Konzentrationsgradienten

Wie die Auflistung der Einflüsse zeigt, ist der für die Herleitung von Gleichung (6.7) verwendete lineare Gradient der Ladungsträger ein Spezialfall. Da gerade der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Konzentrationsgradienten besonders wichtig ist, soll auf diesen Fall näher eingegangen werden.

Betrachtet man zunächst dünne Schichten, so hat Fromhold [61] gezeigt, dass teilweise für die weitere Ableitung der Wachstumsgeschwindigkeit von einem homogenen elektrischen Feld ( $E_0$ ) ausgegangen werden kann. Dies ist vor allem bei starken Feldern aus Oberflächenladungen möglich, da dann die inneren elektrischen Felder durch Raumladungen vernachlässigt werden können. Diese Vereinfachung wird auch Näherung des homogenen Feldes (*zero space-charge limit*) genannt.

Als Randbedingung bei der Lösung der linearen Flussgleichung (6.8) wird auch hier von örtlich konstanten Flüssen "steady state" (6.2) und gekoppelten Flüssen ausgegan-

gen.

$$\vec{j}_s = -D_s \frac{dc_s(x)}{dx} + u_s \vec{E}_0 c_s(x) \quad (6.8)$$

Damit weist dieser Ansatz einige Parallelen zu Wagners Theorie des parabolischen Wachstums auf. Das von Wagner postulierte lokale Gleichgewicht der diffundierenden Spezies wird von Fromhold in seinen Arbeiten jedoch als nicht zwingend angesehen <sup>1</sup>.

Im vorherigen Abschnitt wurde Gleichung (6.8) bereits unter Vernachlässigung des elektrischen Feldes und der Voraussetzung eines lokalen Gleichgewichts gelöst. Als Lösung für  $c(x)$  resultierte der lineare Konzentrationsgradient. Im Falle eines homogenen Feldes ist die Lösung etwas komplexer:

$$c_s(x) = c_s(0) \exp(ze_0 E_0 x/kT) + (j_s/u_s E_0) [1 - \exp(ze_0 E_0 x/kT)] \quad (6.9)$$

Gleichung (6.9) ist zunächst nur eine Lösung der Differentialgleichung unter der Bedingung, dass  $j$  und  $E$  ortsunabhängig sind.  $c_s(0)$  und  $c_s(L)$  sind die Defektkonzentrationen an der inneren und äußeren Phasengrenze. Gleichung (6.9) kann nun direkt in die Gleichung für die Leitfähigkeit (6.5) eingesetzt werden.

$$\sigma(x) = \sum z e_0 u_s \cdot (A_s + B_s \exp(z_s e E_0 x/kT)) \quad (6.10)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} A_s &= [c_s(L) - c_s(0) \exp(z_s e E_0 L/kT)]/[1 - \exp(z_s e E_0 L/kT)] \\ B_s &= c_s(0) - A_s \end{aligned} \quad (6.11)$$

Um die Frage nach der Veränderung des Widerstands mit der Schichtdicke zu klären, betrachtet man die mittlere Leitfähigkeit der Schicht ( $\bar{\sigma}(x)$ ). Diese ergibt sich durch

<sup>1</sup>In den Arbeiten von Fromhold [54,61,62] wird ein Vergleich der beiden Theorien ausführlich diskutiert.

Integration von Gleichung (6.10) in den Grenzen von 0 bis  $L$  bezogen auf die Schichtdicke ( $L$ ) (Gl. 6.12). Die hier gezeigten Zusammenhänge werden detailliert von Fromhold [34, 61] hergeleitet und diskutiert.

$$\bar{\sigma}(x) = \int_0^L \sigma(x) dx / \int_0^L d(x) \quad (6.12)$$

$$\bar{\sigma}(x) = ze_0 \cdot u_s \cdot A_s + (u_s \cdot B_s \cdot kT/E_0L) [\exp(z_s e E_0 L / k_B T) - 1] \quad (6.13)$$

Gleichung (6.13) macht deutlich, dass  $\bar{\sigma}(x)$  vom Produkt  $E_0 \cdot L$  abhängig ist. Für konstante Spannungen und homogene Felder entspricht dies aber wiederum dem elektrischen Potentialabfall  $V(L) = -E_0 \cdot L$  über die Schicht. Dieser ist, solange dieser nicht durch äußere Einflüsse geändert wird, konstant. Somit ist auch für potentiostatische Versuchsanordnungen der Schichtwiderstand direkt proportional zur Schichtdicke.

Für galvanostatische Bedingungen oder allgemein, wenn die externe elektrische Potentialdifferenz während des Schichtwachstums nicht konstant bleibt, muss berücksichtigt werden, dass auch die Konstanten  $A_0$  und  $B_0$  mit der Schichtdicke variieren. Dies hat eine neue Verteilung der Ladungsträgerkonzentrationen und damit nach Gleichung (6.13) Auswirkungen auf die mittlere Leitfähigkeit der Schicht. Eine quantitative Betrachtung ist zwar prinzipiell möglich, aber auch schon eine qualitative Betrachtung zeigt, dass dieser Effekt nur bei sehr dünnen Schichten berücksichtigt werden muss. Dies rührt daher, dass im Falle elektrochemischer Reaktionen mit externem elektrischen Feld das Produkt ( $ze_0 E_0 L$ ) in der Regel erheblich größer ist als das Produkt von  $kT$ . Berücksichtigt man diesen Zusammenhang ( $ze_0 E_0 L / kT \gg 1$ ) sowohl in Gleichung (6.13) als auch in den Konstanten  $A_s$  und  $B_s$  so vereinfacht sich Gleichung (6.13) zu:

$$\bar{\sigma}(x) \approx ze_0 \cdot u_s \cdot c_s(0) + u_s \cdot \Delta c_s \cdot (k_B T / E_0 L) \quad (6.14)$$

Betrachtet man erneut die Konzentrationsverteilung über die Schicht (Gl. 6.9) und setzt für die Feldstärke ( $E$ ) den Spannungsabfall über die Schicht ein ( $U/L$ ), so ergibt sich Gleichung (6.15).

$$c_s(x) = A_s + B_s \exp(z_s e U \frac{x}{L} / k_B T) \quad (6.15)$$

Hierbei handelt es sich um eine kontinuierliche Funktion, die das Konzentrationsprofil zwischen zwei fixierten Defektkonzentrationen an den Phasengrenzen beschreibt. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass für diesen Fall eine direkte Korrelation von Widerstand und Schichtdicke angenommen werden kann. Damit werden die bisher gezeigten Fälle verallgemeinert.

### 6.3.3 Korrelation von Schichtdicke und Widerstand bei gestreckten Funktionen

Der Konzentrationsverlauf  $c(x)$  in Gleichung (6.15) kann allgemeiner mittels der Konzentrationsdifferenz zwischen den Phasengrenzen ( $\Delta c$ ) sowie einer beliebigen kontinuierlichen Funktion  $f(x/\Delta x)$  beschrieben werden:

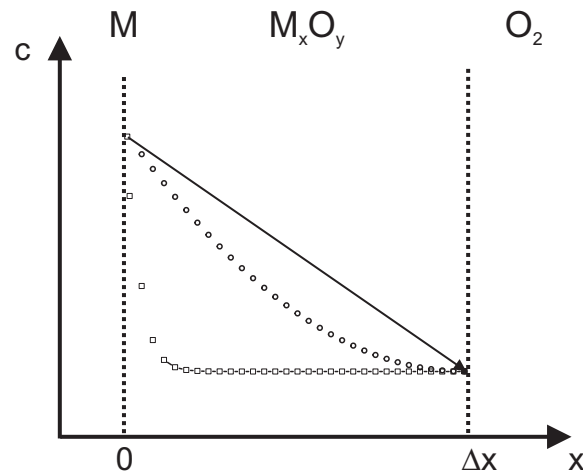
$$c(x) = c_{x_1} + f\left(\frac{x}{\Delta x}\right) \cdot \Delta c \quad (6.16)$$

In den Randbedingungen

$$f\left(\frac{x}{\Delta x}\right)_{x=0} = a \quad \text{und} \quad f\left(\frac{x}{\Delta x}\right)_{x=\Delta x} = b \quad (6.17)$$

sind die Größen  $a$  und  $b$  Konstanten. In Abbildung (6.7) sind mögliche Konzentrationsprofile gezeigt. Noch allgemeiner kann man die zwei Konstanten ( $k_1$  und  $k_2$ ) einführen:

$$c(x) = k_1 + f\left(\frac{x}{\Delta x}\right) \cdot k_2 \quad (6.18)$$



**Abb. 6.7:** Schematische Beispiele für Konzentrationsprofile über eine Deckschicht. Der gekrümmte Verlauf (○) beruht auf einer Potentialfunktion und erfüllt die Randbedingungen aus Gleichung (6.17). Der exponentielle Verlauf (□) erfüllt diese Bedingung nur scheinbar, denn die Konzentration an der äußeren Phasengrenze ist nicht konstant.

Vergleicht man man den zuvor gemachten linearen Ansatz (Gl. 6.5) mit der Gleichung des hier gemachten allgemein gültigen Ansatzes (Gl. 6.17), kann man Gleichung (6.5) wie folgt umformulieren:

$$\sigma(x) = \sum zF \cdot u_i \cdot \left( c_i(M/M_xO_y) + f\left(\frac{x}{\Delta x}\right) \cdot (c_i(M_xO_y/O_2) - c_i(M/M_xO_y)) \right) \quad (6.19)$$

Setzt man Gleichung (6.19) in Gleichung (6.6) ein, so erhält man eine Gleichung, die häufig nicht gelöst werden kann:

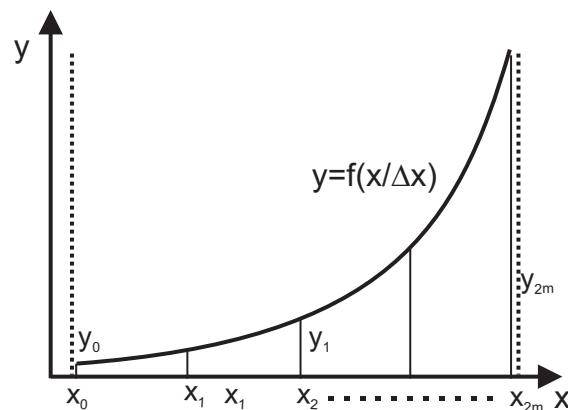
$$R(\Delta x) = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\Delta x} \frac{1}{\sum zF \cdot u_i \cdot \left( c_i(M/M_xO_y) + f\left(\frac{x}{\Delta x}\right) \cdot (c_i(M_xO_y/O_2) - c_i(M/M_xO_y)) \right)} \cdot dx \quad (6.20)$$

### Die Keplersche Fassregel und die Simpsonsche Formel:

Ein gleiches Problem einer nicht lösbaren Integralgleichung stellte sich Kepler, als er (1613) versuchte, den Inhalt eines Weinfasses zu berechnen. Seine Lösung des Problems basiert auf der "Methode der Ausschöpfung" von Archimedes, bei der die Form des Kreises durch Vielecke angenähert wird. Keplers Näherungsformel lautet:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{6} (y_0 + 4y_1 + y_2)$$

$$y_0 = f(a) \quad ; \quad y_1 = \frac{a+b}{2} \quad \text{und} \quad y_2 = f(b) \quad (6.21)$$



**Abb. 6.8:** Schematische Darstellung der in der Keplerschen Fassformel verwendeten Größen

Ein Vergleich mit Gleichung (6.7) zeigt, dass diese wie folgt umgeformt werden kann:

$$R(\Delta x) \approx \frac{\Delta x}{6} (R_0 + 4R_{\frac{\Delta x}{2}} + R_{\Delta x}) \quad (6.22)$$

Dabei sind  $R_0$  und  $R_{\Delta x}$ , fixiert durch den inneren und äußeren Sauerstoffpartialdruck, konstant. Aber auch der Term  $(R_{\frac{\Delta x}{2}})$  ist nach Gleichung (6.19) unabhängig von  $\Delta x$ . So besteht auch hier eine direkte Proportionalität von Deckschichtdicke und -widerstand.

$$R(\Delta x)_{\Delta x/2} = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\Delta x} \frac{1}{\sum b_i \cdot (c_i(M/M_x O_y) + f(\frac{\Delta x/2}{\Delta x}) \cdot (c_i(M_x O_y/O_2) - c_i(M/M_x O_y)))} \cdot dx \quad (6.23)$$

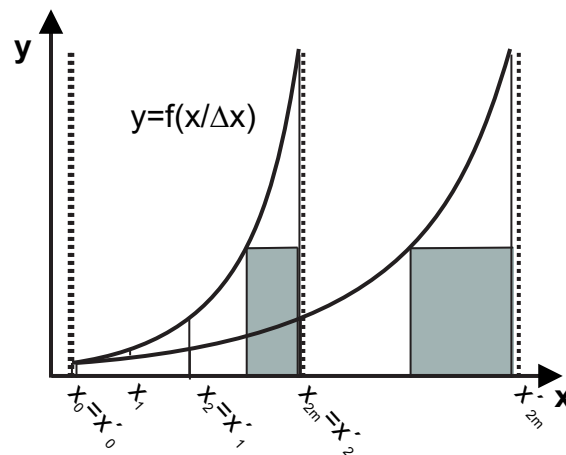
Die Keplersche Fassformel ist nur eine grobe Näherung und Vereinfachung der Simpsonschen Formel:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{6m} \{y_0 + y_{2m} + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2m-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2m-1})\}$$

$$y_0 = f(a) \quad ; \quad y_2 = f(b) \quad \text{und} \quad 2m = \text{Anzahl der Intervalle} \quad (6.24)$$

Bezogen auf den Deckschichtwiderstand bedeutet dies:

$$R(\Delta x) \approx \frac{\Delta x}{6m} \{\rho_0 + \rho_{2m} + 2(\rho_2 + \rho_4 + \dots + \rho_{2m-2}) + 4(\rho_1 + \rho_3 + \dots + \rho_{2m-1})\} \quad (6.25)$$



**Abb. 6.9:** Schematische Darstellung der in der Simpsonschen Gleichung gemachten Näherungen. Da  $y = f(\frac{x}{\Delta x})$  führt eine Streckung der Funktion zu einer direktproportionalen Vergrößerung der Fläche unter der Funktion.



Analysiert man Gleichung (6.25), so ist diese die Summe über  $2m + 1$  Rechtecke mit der Breite  $\bar{x} = \Delta x/2m$ , die unter der Funktion liegen. Die Güte der Näherung hängt dabei nur von der Anzahl der Rechtecke ab. Da die beschriebene Funktion sich von einer Geraden ableitet, für die der Strahlensatz gilt ( $\frac{y_1}{x_1} \cdot x_m = \frac{y'_1}{x'_1} \cdot x'_m$ ), sind die Rechtecke an einer bestimmten Stelle relativ zu  $\Delta x$  immer gleich groß. Mit Blick auf die Defektchemie bedeutet dies, dass unabhängig von der Schichtdicke, die Ladungsträgerkonzentration an der Stelle ( $\frac{x}{\Delta x}$ ) immer gleich hoch ist ( $f(\frac{x}{x_m}) = f(\frac{x'}{x'_m})$ , wenn  $(\frac{x}{x_m}) = (\frac{x'}{x'_m})$ ).

Streckt man die Funktion zum Beispiel durch Verdoppelung von  $x_m$ , so benötigt man für eine gleichbleibende Güte der Näherung auch doppelt so viele Rechtecke. Dabei bleiben die vor der Verdoppelung vorhandenen Rechtecke formal bestehen und sie werden lediglich durch neue ergänzt. Verwendet man allerdings schon bei der nicht gestreckten Funktion doppelt so viele Intervalle, wie für eine ausreichende Genauigkeit notwendig, so kann man nach der Streckung (Verdopplung) ( $x'_m = 2x_m$ ) auf die Hälfte der Intervalle verzichten ( $2m = 2m'$ ). Gibt man die neu hinzugekommenen Intervalle zu Gunsten der bereits vorhandenen auf, so vergrößert sich deren Fläche direkt proportional zu  $\Delta x$ .

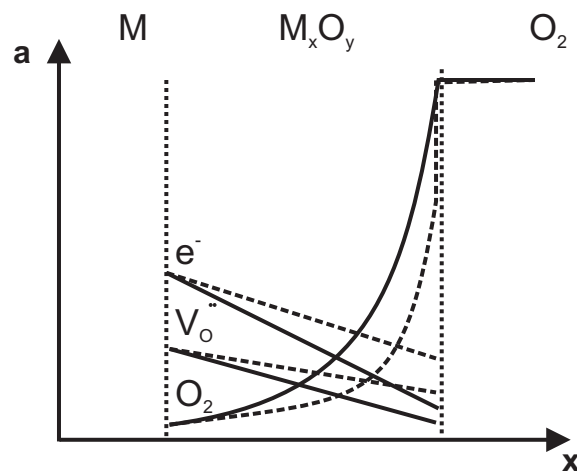
$$A = \sum \bar{x} \cdot f\left(\frac{x_m}{\Delta x}\right) = \sum \frac{\Delta x}{2m} \cdot f\left(\frac{x_m}{\Delta x}\right) \quad (6.26)$$

Anhand dieses Näherungsverfahrens kann eindeutig gezeigt werden, dass eine direkte Proportionalität von Schichtdicke und Widerstand angenommen werden kann, solange der Gradient der Ladungsträgerkonzentration durch eine kontinuierliche Funktion von ( $\frac{x}{\Delta x}$ ) beschrieben wird. Treten jedoch zum Beispiel Raumladungszonen in der Deckschicht auf, so ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt.

Der Einfluss von Raumladungszonen auf die Leitfähigkeit von Schichten ist ebenso komplex wie vielseitig. Im Rahmen der Oxidationskinetik von Silicium spielen sie unter Umständen sogar eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund werden in Kapitel (7.5.2) exemplarisch am Beispiel der Siliciumoxidation zwei Modelle und deren Einfluss auf die mittlere Leitfähigkeit der Deckschicht vorgestellt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche spielen Raumladungszonen jedoch zunächst nur eine untergeordnete Rolle und sollen deshalb nicht eingehender diskutiert werden.

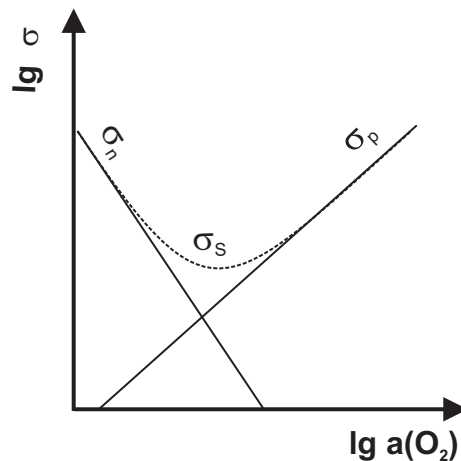
## 6.4 Einfluss der elektrischen Polarisation auf den Widerstand der Deckschicht

Wie die Herleitung von Gleichung (5.40) in Kapitel (5) zeigt, haben kleine externe elektrische Felder keinen Einfluss auf die Ladungsverteilung in der Oxidschicht. Dies ändert sich, wenn die elektrischen Felder und daraus resultierend die Flüsse so gross werden, dass der Teilchentransport durch die Ein- oder Ausbaureaktion an der Phasengrenze limitiert ist. In Abbildung (6.10) ist die Folge einer Polarisation im Falle einer langsamen Sauerstoffeinbaureaktion gezeigt.



**Abb. 6.10:** Schematische Darstellung der Veränderung der Konzentrationsprofile ohne (-) und mit Polarisationseffekt (- -).

1. Der Sauerstoffpartialdruck fällt über die Phasengrenze ab.
2. Der folglich niedrigere Sauerstoffpartialdruck in der Schicht führt zu einer Änderung der Defektkonzentrationen.
3. Die Veränderung der Defektkonzentrationen führt zu einer Änderung der Leitfähigkeit der Oxidschicht. Die Richtung des Effekts hängt vom Fehlordnungstyp des Oxids ab (Abb. 6.11).



**Abb. 6.11:** Schematische Darstellung der Veränderung der Defektleitfähigkeiten ( $\sigma_p$  und  $\sigma_n$ ) sowie der Gesamtleitfähigkeit ( $\sigma_\Sigma$ ) mit dem Sauerstoffpartialdruck.

Im Rahmen dieser Arbeit spielen entsprechende Polarisierungseffekte eine große Rolle. So ist die Reduktion des Zirkoniumdioxids in Kapitel (9) ein extremer Fall. Die Veränderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Polarisierung (Reduktion) wird hier genutzt, um den Reduktionsprozess zu verfolgen. Ebenso konnten bei der Zinkoxidation (Kapitel 8.1) vermutlich Effekte beobachtet werden, die auf Polarisierungseffekten beruhen.

## 6.5 Zusammenfassung

Wie die theoretische Ableitung zeigt, ist es, von einigen Ausnahmefällen abgesehen (zum Beispiel Polarisierungseffekte), durchaus zulässig, eine lineare Korrelation von Schichtdicke und Deckschichtwiderstand anzunehmen. In der Anwendung müssen neben den theoretischen Grundlagen noch praktische Aspekte berücksichtigt werden. Dazu zählen morphologische Alterungsprozesse von Volumen und Elektrode sowie Polarisierungseffekte an den Elektroden. Betrachtet man dünne Schichten, so zeigt das Modell des homogenen Feldes exemplarisch, dass auch hier eine lineare Korrelation von Schichtdicke und Deckschichtwiderstand besteht. Allerdings kann die direkte Korrelation gerade bei dünnen Schichten durch die Ausbildung von Raumladungszonen beeinträchtigt werden. Daher muss in diesen Fällen die in situ-Messung des Deckschichtwachstums basierend auf Widerstands-

messungen durch weitere Methoden ergänzt, beziehungsweise abgesichert werden. Ist dies gewährleistet, so kann die Methode dazu beitragen, die Deckschichtbildung präzise zu verfolgen. Entsprechende Beispiele werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

# 7 Grundlagen der Defektchemie und Oxidationskinetik verwendeter Stoffsysteme

## 7.1 Einleitung

Um gezielte Oxidationsversuche im Plasma durchführen und das Ergebnis interpretieren zu können, ist eine genaue Kenntnis der an dem Oxidationsprozess beteiligten Vorgänge notwendig. So ist im Rahmen der durchgeführten Versuche zur Oxidationskinetik von Zink und Silicium die Kenntnis über deren Defektchemie unerlässlich. Im Folgenden sollen für die Stoffsysteme Zn/ZnO und Si/SiO<sub>2</sub> relevante Zusammenhänge, wie die Abhängigkeit von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck oder der Temperatur, zunächst an grundlegenden theoretischen Modellen gezeigt und mit empirischen Daten belegt werden. Weiterführend werden speziellere Modelle aus der Literatur und deren Ergebnisse vorgestellt.

## 7.2 ZnO - Allgemeines, Defektchemie und Oxidationskinetiken

### 7.2.1 Allgemeines

Zink schmilzt bei einer Temperatur von 419,5 °C und siedet bei 907 °C. Seine Dichte beträgt 7,14 g/cm<sup>3</sup>. Es ist ein bläulich-weißes, an der Oberfläche stark glänzendes Metall. Beim Erhitzen findet erst ab 225 °C stärkere Oxidation statt. Über 900 °C verbrennt es mit bläulicher Flamme zu einem weißen Rauch von Zinkoxid. Zink kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Dichte von ZnO beträgt 5,6 g/cm<sup>3</sup>. Bei Atmosphärendruck sublimiert ZnO bei 1800 °C. Unter Druck kann es bei etwa 1975 °C geschmolzen werden [63].

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurzitstruktur. Bei diesem Strukturtyp bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Die Kationen besetzen die Hälfte aller Tetraederlücken. Die übrigen Zwischengitterplätze, Oktaeder- und die andere Hälfte der Tetraederlücken, sind unbesetzt. Für die Entwicklung des chemischen Defektmodells von Zinkoxid werden vor allem Zinkatome auf Zwischengitterplätzen sowie Sauerstoff- und Zinkleerstellen berücksichtigt.

ZnO weist ein breites Anwendungspotential auf. Als Beispiele seien hier die Verwendung als transparente Elektrode oder optischer Lichtleiter genannt. Die breite Bandlücke des ZnO von 3,37 eV bei Raumtemperatur ermöglicht dessen Verwendung bei opto-elektronischen Anwendungen mit kurzer Wellenlänge, darunter "*light-emitting diodes*" (LEDs) and Laserdioden (LDs). Aufgrund seiner großen Exzitonenbindungsenergie (60 meV) besteht die Möglichkeit, das Material in der UV-Lasertechnik zu verwenden, was ZnO wieder in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt hat [64]. Besonderes Augenmerk hat dabei die erst kürzlich erzielte p-Leitung

des ZnO [65].

Die physikalischen Eigenschaften von ZnO sind in der Literatur hinreichend beschrieben [66]. Für die in dieser Arbeit beschriebene Oxidationskinetik des Zinks sind vor allem die elektrische und ionische Leitfähigkeit des ZnO und dessen Phasenbreite von Interesse.

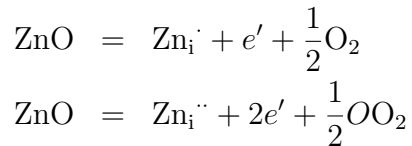
### 7.2.2 Intrinsische Fehlordnung

Seit in den dreißiger Jahren elektrische Untersuchungen an ZnO durchgeführt wurden, ist ZnO ein Lehrbuchbeispiel für Oxide mit Frenkelfehlordnung [40, 67]. Dabei werden Zinkionen auf Zwischengitterplätzen nur aufgrund der mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnehmenden n-Leitung postuliert. Unter diesen Annahmen lautet die Defektgleichung für den Ein- beziehungsweise Ausbau von Sauerstoff:



Bis heute ist dieser Ansatz umstritten und immer wieder treten Sauerstoffleerstellen in den Mittelpunkt der wissenschaftlichen Diskussion. Bei der Diskussion der Eigendefekte des ZnO muss berücksichtigt werden, dass dieses lediglich eine Ionizität von ca. 55 % aufweist [68]. Außerdem muss aufgrund der Halbleitereigenschaften eine mögliche Umladung der Defekte berücksichtigt werden. In der Konsequenz ist die Ladung der Defekte zunächst offen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, bei der Entwicklung des Defektmodells mit der Betrachtung von neutralen Defekten zu beginnen, auch wenn diese in weit geringerem Maße als geladene Defekte vorkommen (Gl. 7.2).





Eine ausführliche Herleitung dieser Betrachtungsweise ist unter anderem bei Hagemark zu finden [7, 69]. Für die Oxidationsversuche ist insbesondere die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Konzentration der beweglichen Zwischengitterkationen und der freien Elektronen von Interesse. Die folgende tabellarische Gleichung enthält diese für alle Zinkspezies auf Zwischengitterplätzen (7.3). Um die Abhängigkeit deutlicher darzustellen, wurde die Sauerstoffaktivität in den Sauerstoffpartialdruck überführt. Diese Vereinfachung ist für den Fall geringer Gasdrücke möglich.

$$\begin{aligned} [\text{Zn}_i^{\text{x}}] &= K^{\text{x}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \\ [\text{Zn}_i^{\cdot}] &= K^{\cdot} \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot n^{-1} \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \\ [\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] &= K^{\cdot\cdot} \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot n^{-2} \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \end{aligned} \tag{7.3}$$

Dieses Modell ist sicher stark vereinfacht, setzt Zinkionen auf Zwischengitterplätzen als Majoritätsdefekte voraus und vernachlässigt weitere Defektspezies. Für die weitere Diskussion der Oxidationskinetik (Kapitel 7.3) und der elektrischen Leitfähigkeit (Kapitel 7.2.4) von ZnO ist es jedoch ausreichend. Bevor näher auf die Stoffeigenschaften des ZnO eingegangen wird, soll noch ein kurzer Einblick in die aktuelle Diskussion zur Frage der Dominanz der Defektspezies  $\text{Zn}_i$  oder  $V_{\text{O}}$  gegeben werden.

### 7.2.3 Dualismus der Defekte $\text{Zn}_i$ und $V_{\text{O}}$

Die Defektchemie des ZnO ist bis heute umstritten. Der Charakter des Zinkoxids als n-Leiter steht prinzipiell in Einklang sowohl mit Zink-Zwischengitterteilchen



(Zn<sub>i</sub>) oder Sauerstoffleerstellen (V<sub>O</sub>) als vorherrschenden Donatoren für den Fall von Zinküberschuss. Die Elektronendichte ist dabei mit Werten bis zu 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> sehr hoch. Diffusions- oder Austausch-Experimente mit Sauerstoff sind allerdings rar [70, 71]. Neuere Tracerexperimente deuten darauf hin, dass die Zinkdiffusion über einen Leerstellenmechanismus verläuft [72].

Neben experimentellen Methoden werden auch zunehmend theoretische Methoden zur Beurteilung der Defektstruktur von Festkörpern herangezogen. Im Falle des Zinkoxids finden Kohan et al. [73] Leerstellen sowohl im Kationen- als auch im Anionenuntergitter als vorherrschende Defekte. Auch in dem neusten Review-Artikel von Özgür [66] werden theoretische Arbeiten von van de Walle zitiert, die zu dem selben Ergebnis kommen. Allerdings wird in den Arbeiten von van de Walle [74] auch ein Augenmerk auf extrinsische Verunreinigungen und vor allem Wasserstoff gelegt. Während Wasserstoff in anderen Halbleitern einen amphoteren Charakter aufweist, fungiert dieser in ZnO als reiner Donor und führt zu einer starken n-Dotierung des Materials. Zu erwähnen ist noch, dass Photolumineszenzuntersuchungen mehr als einen Donor aufzeigen [66]. Wie Messungen von Hofman [75] zeigen, konnte Wasserstoff als an einem der zwei im Zinkoxid beobachteten Donatoren beteiligte Spezies identifiziert werden. Das System ist allerdings immer noch Bestandteil wissenschaftlicher Untersuchungen.

#### 7.2.4 Elektrische Leitfähigkeit des ZnO

Wie in Gleichung (7.4) gezeigt, setzt sich die Leitfähigkeit additiv aus den Leitfähigkeiten aller beweglichen Ladungsträger zusammen. Dabei hängt der jeweilige Beitrag von deren Ladung ( $z_s \cdot e$ ), deren elektrischer Beweglichkeit ( $u_s$ ) und Teilchendichte (n bzw. p) ab.

$$\sigma = e \cdot n \cdot u_n + e \cdot p \cdot u_p \approx e \cdot n \cdot u_n \quad (7.4)$$

Die Beweglichkeit der Elektronen in ZnO kann in erster Näherung mit folgender Gleichung (7.5) beschrieben werden [68]:

$$u_n = \frac{160 \text{ cm}^2}{\text{Vs}} \cdot (T/300 \text{ K})^{-\frac{3}{2}} \quad (7.5)$$

Für Ionen kann die Beweglichkeit bei bekanntem Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) über die Einstein-Beziehung (Gl. 7.6) abgeschätzt werden, sofern Korrelationseffekte ignoriert werden.

$$k_B T \cdot u_s = z_s e_0 \cdot D_s \quad (7.6)$$

Nimmt man für  $\text{Zn}_i$  einen Selbstdiffusionskoeffizienten von etwa  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 1000 K an [68], so errechnet sich für die Beweglichkeit über die Einstein-Beziehung ein Wert von etwa  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Im Gegensatz dazu liefert Gleichung (7.5) für die Beweglichkeit der Elektronen einen Wert von etwa  $26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 1000 K. Aufgrund der großen Ladungsträgerdichte beweglicher Elektronen und der geringen Beweglichkeit der Ionen im ZnO kann die elektrische Leitfähigkeit auf reine Elektronenbewegung zurückgeführt werden.

### Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von der Temperatur

Wie schon Gleichung (7.4) zeigt, hängt die Leitfähigkeit des Zinkoxids zum einen von der Konzentration des mobilen Defekts ( $c_i$ ) und zum anderen von dessen elektrischen Beweglichkeit ( $u_i$ ) ab.

In den Arbeiten von Look [64] werden Werte für die Ladungsträgerkonzentration (ermittelt aus Hall-Messungen) und die elektrische Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Temperatur angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentration wird in Gleichung (7.7) beschrieben.

$$c_i \propto \exp \left[ -\frac{E_D}{RT} \right] \quad (7.7)$$

Die Donorenergie, beziehungsweise die Energiedifferenz zwischen Donorniveau und Valenzband ( $E_D$ ), kann somit aus der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ermittelt werden. Wie Look [64] zeigt, weist ZnO abhängig von der Präparationsmethode drei dominante Donatoren auf. Deren Energie liegt bei 30, 60 und 340 meV. Dabei wird der Donor mit einer Energie von 30 meV den Defekten  $V_O$  oder  $Zn_i$  zugeordnet. Allerdings kommt auch Wasserstoff als Donor mit entsprechender Energie in Betracht. Die Donorenergie von 65 meV wird Verunreinigungen wie  $Al_{Zn}$  oder  $Cl_O$  zugerechnet. Der Donor bei 340 meV hingegen wird als Anti-Defekt ( $O_{Zn}$ ) interpretiert.

Während sich Ionen immer thermisch aktiviert bewegen, muss man bei der Beweglichkeit von Elektronen zwischen zwei Mechanismen unterscheiden:

- Polarisieren die freien Elektronen ihre Umgebung so stark, dass eine Lokalisierung der Elektronen eintritt, so gelten für die Beweglichkeit ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für Ionen. In diesem Fall spricht man von Polaronen.
- Beeinflussen die Elektronen ihre Umgebung nur gering und sind somit vollständig delokalisiert, so zeigt die Beweglichkeit nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur und die Beweglichkeit nimmt mit der Temperatur ab.

Im Falle des ZnO nimmt die Beweglichkeit der Elektronen mit zunehmender Temperatur ab (Gl. 7.5). Dabei ist dieser Effekt vor allem bei tiefen Temperaturen ( $T < 300K$ ) relevant und kann bei den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit ( $T > 400K$ ) vernachlässigt werden. Basierend auf diesen Untersuchungen und den Gleichungen (7.7) und (7.5) kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des ZnO bei hohen Temperaturen mit Gleichung (7.8) beschrieben werden.

$$\sigma_e \approx 160 \frac{\text{cm}^2}{V_s} \cdot F \cdot 10^{-8} \text{mol/cm}^3 \cdot \exp[-E_D/RT] \quad (7.8)$$

$E_D$  liegt dabei abhängig vom Donor, wie oben beschrieben, zwischen 30 und 240 meV. Es muss jedoch herausgestellt werden, dass dieses Ergebnis auf der Untersuchung von

*Wafern* mit dünnen ZnO-Filmen beruht. Eine weitere ausführliche Beschreibung und weitere Messungen zur Leitfähigkeit von ZnO finden sich bei Kraus [76], der Impedanzmessungen an ZnO Einkristallen zwischen 500 °C und Raumtemperatur durchgeführt hat. In dieser an Einkristallen durchgeführten Arbeit wird lediglich beim ersten Aufheizvorgang eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur festgestellt. Nach diesem Ausheizvorgang ist die Leitfähigkeit allerdings um etwa 2 Größenordnungen erniedrigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass der beim Herstellungsprozess der Einkristalle stets gegenwärtige Wasserstoff eine entscheidende Rolle spielt. In der Größenordnung halten diese Werte auch einen Vergleich mit experimentellen Werten an polykristallinen ZnO-Proben stand (Tab. 7.1). Weitere Ergebnisse bezüglich der Leitfähigkeit von ZnO liefern Natsume [77] und Sundaram [78], deren Untersuchungen ebenfalls unterschiedliche Leitfähigkeiten abhängig von der Präparationsmethode aufzeigen.

Bisher musste in den hier gezeigten Betrachtungen das extrinsische Defektgleichgewicht (z.B.  $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}_i + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) nicht berücksichtigt werden. Dieses spielt erst in einem erhöhten Temperaturbereich oberhalb von 400–500 °C eine Rolle, wie er in den Arbeiten von Baumbach untersucht wird [79].

Letztlich muss noch berücksichtigt werden, dass ZnO Varistoreigenschaften aufweist, was zu einer überproportionalen Steigerung der Leitfähigkeit oberhalb einer Durchbruchspannung führt [80, 81]. Schließlich muss man zu dem Ergebnis kommen, dass eine Abschätzung der Leitfähigkeit beziehungsweise deren Temperaturabhängigkeit für den Bereich um 300 °C, in dem die Versuche in dieser Arbeit durchgeführt wurden, nur bedingt möglich ist. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass die Leitfähigkeit auch stark von der Vorbehandlung der Probe abhängig ist. Es kann vermutet werden, dass die Leitfähigkeit bei diesen niedrigen Temperaturen unter dem Einfluss der Plasmabehandlung vor allem durch die Gegenwart von Nichtgleichgewichtsdefekten und Verunreinigungen beeinflusst wird.

$T$	$\sigma [1/\Omega \text{ cm}]$
950 °C	$7 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$
650 °C	$4,5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$
< 200 °C	$> 10^{-8}$

**Tab. 7.1:** Leitfähigkeit von ZnO-Polykristallen. Entnommen aus Baumbach [79].

### Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Wie zuvor gezeigt wurde, ist die Leitfähigkeit des ZnO überwiegend von den elektronischen Ladungsträgern abhängig. Aus diesem Grund ist für die weiteren Überlegungen ausschlaggebend, wie sich deren Konzentration mit dem Sauerstoffpartialdruck verändert. Da die Frenkel-Fehlordnung der Kationen im ZnO dominiert, überwiegt die Konzentration des Zinks auf Zwischengitterplätzen die der Sauerstoffleerstellen. Somit kann man modellhaft davon ausgehen, dass die freien Ladungsträger nur von einem atomaren Defekt ( $Zn_i$ ) erzeugt werden. Entsprechende Zusammenhänge wurden bereits in den Gleichungen (7.3) und (7.2) aufgezeigt. Die aus diesen Reaktionen resultierende Abhängigkeit der Elektronenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck gibt Gleichung (7.9) wieder:

$$n \propto p_{O_2}^{\frac{-1}{2z+2}} \quad (7.9)$$

Dabei entspricht  $z$  der Ladung des Zwischengitterdefekts.

Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass die Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von  $p_{O_2}$  im Druckbereich von etwa 1 mbar bis 100 mbar mit  $p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$  beschrieben werden kann. Dies zeigen auch ältere Untersuchungen von Kubaschewski [82], wo Abhängigkeiten von  $1/3,6$  bis  $1/5$  bestimmt wurden. Für das hier angenommene Defektmodell deutet dies darauf hin, dass der dominierende atomare Defekt einfach geladen ist. Vor dem Hintergrund, dass bisher weder die extrinsischen noch die intrinsischen Defekte des ZnO eindeutig geklärt sind, sollten diese Ergebnisse primär als qualitativer Anhaltspunkt dienen.

## 7.3 Kinetik der Zinkoxidation

Um die Wachstumsrate bei einer Oxidation im Plasma erklären zu können, müssen zunächst die Vorgänge bei der konventionellen Bildung einer ionenleitenden Deckschicht verstanden werden. Diese Deckschichtbildung (Anlaufreaktion, "Tarnishing") soll im Folgenden näher erläutert werden.

### 7.3.1 Diffusionskontrolliertes Wachstum

Im Temperaturbereich oberhalb 470 °C kann das Wachstum der ZnO-Deckschicht durch ein quadratisches Zeitgesetz (parabolisches Wachstumsgesetz) (Gl. 5.27) beschrieben werden. Entsprechende Untersuchungen stammen bereits aus den dreißiger Jahren von Wagner [40]. Wenige Jahre später etablierte sich die Zinkoxidation in den Lehrbüchern als Beispiel für einen diffusionskontrollierten Anlaufprozess unter Bildung eines n-leitenden Oxids [35, 67, 83]. Die Herleitung der Gesetzmäßigkeiten ist in Kapitel (5) ausführlich beschrieben. Anhand von Gleichung (5.29) und folgenden Werten

- $\bar{V}_{\text{ZnO}} = 14,51 \text{ cm}^3 / \text{mol}$
- $\sigma_e = 1,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [79]
- $\sigma_{\text{Zn}} = 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
- $\Delta_f G_{\text{ZnO}}^0 = -280,6 \cdot \text{kJ/mol}$  [84]

kann für die Wachstumskonstante ein Wert von  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$  abgeschätzt werden [7]. Dieser Wert stimmt erstaunlich gut mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten überein:

- $5,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{h}$  (eigene Messung bei  $T = 400 \text{ °C}$ )

Eine ausführliche Zusammenfassung liefert Tuck [85]. Die Ergebnisse liegen alle in der gleichen Größenordnung. Für eine Versuchsdauer von 24 Stunden entspricht dies einer Schichtdicke zwischen 350 nm ( $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und 900 nm ( $T = 405 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zu beachten ist allerdings, dass die Geschwindigkeitskonstante maßgeblich eine Funktion der Konzentration von Verunreinigungen ist. Hauptverunreinigungen sind Blei und Eisen [82], wobei gerade dreiwertige Verunreinigungen zu einer Abnahme der Reaktionsrate führen. Ursache hierfür ist das Defektgleichgewicht:



Eine Abhängigkeit der Wachstumskonstante vom Sauerstoffpartialdruck kann allgemein nicht beobachtet werden. Dies wird mit Blick auf Gleichung (5.28) verständlich. Diese kann für den Fall des ZnO, einem Kationenleiter mit hoher elektronischer Leitfähigkeit, zu Gleichung (7.12) umgeformt werden:

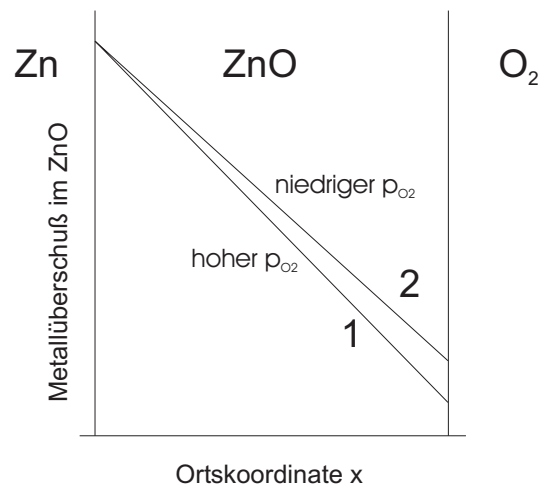
$$k_{\text{Tam}} = -\frac{V_{\text{ZnO}}}{4\text{F}^2} \cdot \left( \int_{\mu_{\text{Zn}}(\text{Zn}/\text{ZnO})}^{\mu_{\text{Zn}}(\text{Zn}/\text{O}_2)} \sigma_{\text{Zn}^{2+}} d\mu_{\text{Zn}} \right) \quad (7.12)$$

Da  $\mu_{\text{Zn}}$  (Gl. 7.13) und  $\sigma_{\text{Zn}^{2+}}$  (Gl. 7.14) mit dem Sauerstoffpartialdruck korrelieren, kann für  $k_{\text{Tam}}$  Gleichung (7.15) geschrieben werden.

$$\int d\mu_{\text{Zn}} = -\frac{RT}{2} \ln p_{\text{O}_2} \quad (7.13)$$

$$\sigma_{\text{Zn}^{2+}} = (2\text{F})u_{\text{Zn}^{2+}} \cdot K \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (7.14)$$

$$k_{\text{Tam}} = -\frac{RT \cdot V_{\text{ZnO}}}{2\text{F}^2} \cdot Fu_{\text{Zn}^{2+}} \cdot K \left( {}^6\sqrt{\frac{1}{p_{\text{O}_2}(\text{Zn}/\text{ZnO})}} - {}^6\sqrt{\frac{1}{p_{\text{O}_2}(\text{ZnO}/\text{O}_2)}} \right) \quad (7.15)$$



**Abb. 7.1:** Konzentrationsverlauf der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen durch die ZnO Schicht. Die Geraden kennzeichnen das Konzentrationsgefälle bei hohen (1) und niedrigen (2) Sauerstoffpartialdrücken. Der Gradient ist vom Sauerstoffpartialdruck in erster Näherung unabhängig.

Wenn man bedenkt, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Phasengrenze Zink/Zinkoxid um ein Vielfaches kleiner ist als in der Gasphase, so kann man Gleichung (7.15) vereinfachen:

$$k_{\text{Tam}} = -\frac{RT \cdot V_{\text{ZnO}}}{2F^2} \cdot Fu_{\text{Zn}^{2+}} \cdot K \left( \sqrt[6]{\frac{1}{p_{\text{O}_2}(\text{Zn}/\text{ZnO})}} \right) \quad (7.16)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist somit in einem weiten Bereich druckunabhängig. Dies illustriert auch die folgende Abbildung (7.1), die die Variation des Konzentrationsgradienten der  $\text{Zn}_i$ -Ionen mit dem Sauerstoffpartialdruck aufzeigt. Eine exakte Ableitung findet sich in [7, 35, 40].

### 7.3.2 Phasengrenzkontrolliertes Wachstum

Das parabolische Wachstumsgesetz ist auf deckende dicke Schichten und Temperaturen oberhalb 370 °C anwendbar. Bei tieferen Temperaturen und/oder sehr dünnen Filmen wird wie bei fast allen Metallen auch beim Zink eine logarithmische Zeitabhängigkeit des Oxidationsvorgangs beobachtet. Erste umfassende Untersuchungen aus den 20er und



30er Jahren hierzu stammen von Vernon [86] sowie Tammann und Köstner [43]. Für die Beschreibung der Vorgänge wurde zunächst das Hochfeldmodell von Cabrera und Mott verwendet (siehe Kapitel 5).

Das Modell von Cabrera und Mott kann jedoch eine im Falle des logarithmischen Wachstums auftretende druckabhängige Reaktionsrate nicht erklären [87]. Aus diesem Grund wurde das Konzept unter anderem von Engell und Hauffe [55] modifiziert. Dabei wird ein thermodynamisches Gleichgewicht von gasförmigen Sauerstoff und den Elektronen des Metalls berücksichtigt, wodurch eine Druckabhängigkeit der Reaktion erklärt werden kann. In den fünfziger und sechziger Jahren erfolgte dann eine Reihe weiterer Untersuchungen zur Zinkoxidation durch Uhlig und seine Mitarbeiter [44, 88, 89]. In diesen Arbeiten werden weitere Ergänzungen zum klassischen Hochfeldmodell angenommen (unter anderem Einfluss von Raumladungszonen auf die thermische Emission von Elektronen aus dem Metall).

In den siebziger Jahren wurde eine Vielzahl verwandter Modelle diskutiert (u.a. [90]). Dabei tritt vor allem die Oberflächenreaktion in den Mittelpunkt der Untersuchungen. Zu erwähnen sind vor allem Arbeiten von Anderson [16] und Ritchie [52, 91]. Diese versuchen durch Variation der Versuchsbedingungen (Sauerstoffpartialdruck, elektrisches Feld über der Oxidschicht und Gasverunreinigungen) den die Reaktionsrate bestimmenden Schritt zu identifizieren. Nachdem bereits Moore [87] trotz eines parabolischen Wachstums bei erhöhter Temperatur von einer oberflächenkontrollierten Reaktion ausging, wird diese These in diesen Arbeiten untermauert. Dabei wird gezeigt, dass eine die Reaktionsrate bestimmende Oberflächenreaktion nicht zwangsläufig zu einem linearen Wachstum führen muss, wenn die Elektronenkonzentration an der Oberfläche in die Ratengleichung eingeht. Da sich die Oberflächenkonzentration der Elektronen mit der Schichtdicke (Boltzmann-Verteilung der Elektronen über die Deckschicht, die als Plattenkondensator aufgefasst wird) ändern kann, kann auch hier ein parabolisches oder logarithmisches Wachstum resultieren. Die Zusammenhänge (zum Beispiel Druckabhängigkeit) sind sehr komplex, so dass eine umfassende Darstellung der Theorie hier nicht erfolgen kann.

Unterstützt wird das Modell unter anderem von zwei weiteren Untersuchungsergebnissen. Zum einen von Bickley und Metcalfe [92], die eine Erhöhung der Oxidationsrate durch UV-Bestrahlung (Aktivierung oder Emission von Elektronen im Metalloxid) der Probe beobachten. Daraus kann, zumindest für sehr dünne Schichten, geschlossen werden, dass die Übertragung von Elektronen ratenbestimmend ist. Zum anderen zeigt eine Arbeit von Rodrigues und Hrbek [93], dass im UHV die Oxidation von Zink mittels Cs-Atomen katalysiert werden kann. Die Autoren gehen dabei davon aus, dass durch die Bildung von oberflächlichem  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  eine effiziente Anionenquelle geschaffen wird, die die ansonsten limitierende Oberflächenreaktion beschleunigt. Eine Zusammenfassung der Theorie von Ritchie mit allen Zusammenhängen wird in [85] gegeben.

Es bleibt aber festzuhalten, dass es sich hier um Modelle handelt, deren Diskussion noch nicht abgeschlossen ist. In der Konsequenz wird im Rahmen dieser Arbeit für die Zinkoxidation zunächst ein phasengrenzkontrollierter Prozess angenommen. Erst in einem Temperaturbereich von etwa 370–400 °C tritt das bekannte diffusionskontrollierte Wachstum auf. Für einen quantitativen Vergleich sind die Ergebnisse von Tuck [85] geeignet. Die in dieser Arbeit gefundene Kinetik ( $T < 370$  °C) erfüllt die folgende logarithmische Gleichung (7.17):

$$x = k_e \log \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right) \quad (7.17)$$

$k_e$  und  $\tau$  sind Konstanten. Diese und die resultierenden Schichtdicken sind in Tabelle (7.2) wiedergegeben.

Während die logarithmische Ratenkonstante  $k_e$  eine eindeutige Temperaturabhängigkeit zeigt, scheint  $\tau$  gerade im unteren Temperaturbereich annähernd konstant zu sein. Für das logarithmische Wachstum wurde keine Druckabhängigkeit festgestellt, so dass die hier ermittelten Werte gut für einen Vergleich der eigenen Messungen verwendet werden können.

Temp. [°C]	$k_e$	$\tau$	d(24 h) [nm]	d(100 h) [nm]
365	14	1,6	435	515
360	13	1,5	410	484
355	12	2,2	344	411
350	11	2,6	313	375
345	10	2,8	268	324
340	9	2,7	244	294
330	7	2,2	201	240
320	6	2,5	166	200

**Tab. 7.2:** Logarithmische Ratenkonstanten  $k_e$  ( $\text{g cm}^{-2} \times 10^{-6}$ ) und  $\tau$  ( $\text{s} \times 10^3$ ). Die Werte wurden aus [85] entnommen. Die Schichtdicken wurden basierend auf Gleichung (7.17) berechnet.

### 7.3.3 Elektrochemisch kontrolliertes Wachstum

Zur anodischen Oxidation des Zinks gibt es im wesentlichen die Arbeiten von Anderson [16] sowie Jorgensen [58]. In beiden Arbeiten wird das elektrische Potential über die wachsende Oxidschicht mittels poröser Platinelektroden angelegt. Jorgensen findet bei seinen Experimenten, die oberhalb von 400 °C durchgeführt wurden, dass die Oxidationsrate bei anodischer Polarisierung der Oxidoberfläche steigt. Anderson bestätigt dieses Ergebnis. Desweiteren beobachtet er, dass sich dieser Effekt bei Temperaturen unterhalb von 350 °C umkehrt. Dies deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen der Elektronentransport beziehungsweise Elektronentransfer an der Phasengrenze ratenbestimmend ist. Die Zunahme der Schichtdicke wird in beiden Arbeiten bestimmt, indem der Spannungsabfall über die Deckschicht bei konstantem Stromfluss verfolgt wird.

Die anodische Oxidation von Zink in Lösung führt zur Bildung von  $\text{Zn(OH)}_2$  und nicht zum Oxid. Lediglich die lösungsmittelfreie Plasmaoxidation liefert ZnO. Bis auf die Arbeit von Draou und Shirtcliffe [94–96] ist die Erzeugung von Zinkoxid-Filmen durch die Oxidation von Zinkschichten in Sauerstoffplasmen noch weitgehend unerforscht.

### 7.3.4 ZnO - Nanostrukturen

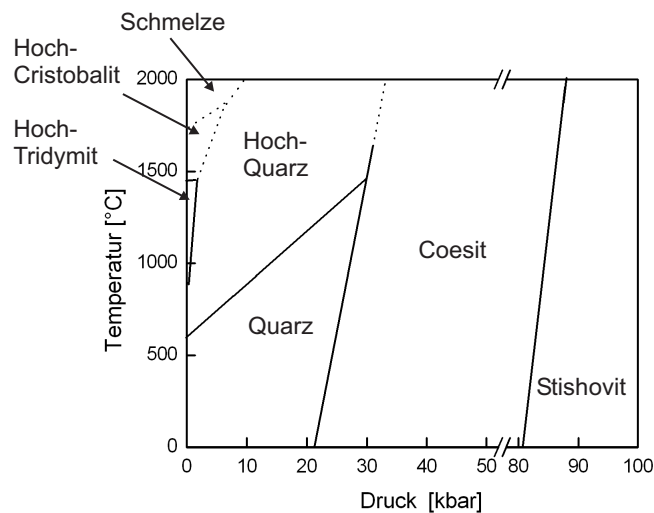
Neben der oben diskutierten Wachstumskinetik ist auch die Morphologie des sich bildenden ZnO von Interesse. So entstehen bei der thermischen Oxidation von Zn zusätzlich zur Deckschicht ZnO-Nadeln (Abb. 8.3). Wie die Arbeit von Gao [97] hingegen zeigt, bilden bei der thermischen Oxidation von Zn bei niedrigen Temperaturen ( $T = 380^\circ\text{C}$ ) lediglich ZnO-Kristalle mit einem Durchmesser von 20 bis 40 nm. Die Möglichkeit mit ZnO anisotrope Strukturen auszubilden, wird in mehreren Arbeiten beschrieben. So beschreiben Nezaki et al. [98] die Bildung von hexagonalen, zum Teil hohlen Prismen an ZnO-Stäbchen, die durch einen inneren elektrischen Strom beheizt werden. Hu und Bando [99] beschreiben die Bildung von röhrenförmigen ZnO-Whiskern, die durch Reduktion und anschließende Oxidation von ZnS hergestellt werden. In der Arbeit von Park et al. [100] werden Felder mit parallel ausgerichteten Nanoröhren für elektrotechnische Anwendungen erzeugt. Lao et al. [101] beschreiben die Herstellung von ZnO-Nanobrücken und -nägeln über den thermischen Gasphasentransport. Dies sind nur exemplarische Beispiele für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen. Dabei wird der Bildungsmechanismus dieser Strukturen bisher lediglich spekulativ beschrieben.

## 7.4 SiO<sub>2</sub> - Allgemeines, Defektchemie und Oxidationskinetik

Silicium gehört zu den wichtigsten Halbleitern in der industriellen Anwendung. Entsprechend sind dessen chemische und physikalische Eigenschaften hervorragend dokumentiert. SiO<sub>2</sub> wiederum ist in der Natur als Quarz und Silikat weit verbreitet. Technologisch wird die kristalline Form  $\alpha$ -Quarz für piezoelektrische Oszillatoren verwendet. In der amorphen Form findet es Anwendung in Glasfasern für die Telekommunikation oder als Bestandteil von *Metal-Oxide-Semiconductor*-Bauteilen (MOS) in der Elektronik. Dabei ist das wissenschaftliche Interesse erst in den sechziger Jahren mit der Entwicklung der Halbleiterindustrie erwacht. Eine Übersicht der wichtigsten

	Physikalische Daten	Si	SiO <sub>2</sub>
Kristall- eigenschaften	Kristallstruktur	Diamant	α-Quarz
	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,328	2,6
	Schmelzpunkt	1688	1883
	Bildungsenthalpie (kJ/mol)		-850
elektrische Eigenschaften	Bandlücke (eV) bei 300 K	1,126	8,7
	Intrinsischer spezifischer el. Widerstand (Ωcm)	2,3 · 10 <sup>5</sup>	10 <sup>14</sup> -10 <sup>15</sup>

**Tab. 7.3:** Einige physikalische Daten des Siliciums und SiO<sub>2</sub> [103].



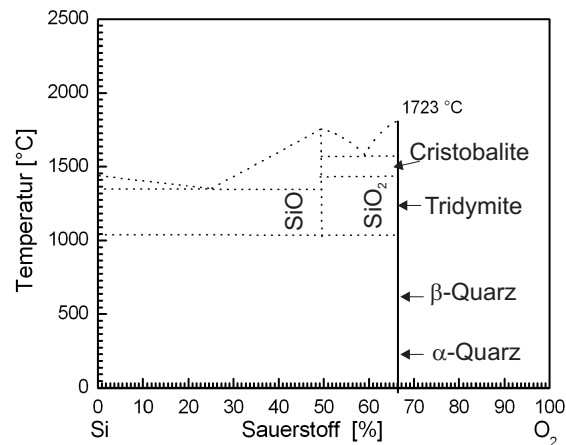
**Abb. 7.2:** Phasendiagramm des SiO<sub>2</sub> [104].

Größen ist in Tabelle (7.3) zusammengefasst<sup>1</sup>.

SiO<sub>2</sub> tritt in der Natur in unterschiedlichen Kristallstrukturen auf. Die thermodynamisch stabile Modifikation ist der Quarz. Das Phasendiagramm des SiO<sub>2</sub> ist in Abbildung (7.2) wiedergegeben.

Neben der stöchiometrischen Verbindung SiO<sub>2</sub> gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen bezüglich der Silicium-Suboxide. Diese werden durch Reduktion von SiO<sub>2</sub> mit Silicium (Komproportionierung) bei hoher Temperatur und

<sup>1</sup>Zur elektrischen Leitfähigkeit dünner Filme siehe bei Mills [102]



**Abb. 7.3:** Binäres Phasendiagramm für das Si-O System [105].

Inertgasatmosphäre hergestellt. Durch Abschrecken erhält man polymeres  $(\text{SiO})_n$ , das luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Teilweise wird dieses auch technisch zum Beispiel als Schutzschichten gegen Oxidation oder Verkratzen sowie als Antireflexionsschichten verwendet. Allerdings ist auch in neueren Veröffentlichungen noch nicht unumstritten, ob es sich dabei wirklich um eine reine chemische Verbindung handelt, oder ob es bereits beim Abkühlen zu einer Dissoziation kommt. Die reine Verbindung würde aus statistisch verteilten  $\text{Si}_x\text{-O}_y$ -Tetraedern ( $1 \leq x \leq 5$  und  $0 \leq y \leq 4$ ) bestehen (Random-Bond-Modell). Alternativ ist es denkbar, dass sich die Verbindung lediglich aus einer sehr homogenen Mischung von Si und  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}_1\text{-O}_4$ -Tetraedern) zusammensetzt (Mixture-Modell).

Ein Hauptbestandteil von *Metal-Oxide-Semiconductor* (MOS) elektronischen Bauteilen ist Siliciumdioxid. Dabei kommt den Defekten und der Defektdynamik des  $\text{SiO}_2$  eine Schlüsselrolle zu. Diese sollen im folgenden Abschnitt näher erörtert werden.

### 7.4.1 Defekte und Defektprozesse in SiO<sub>2</sub>

Die besonderen Materialeigenschaften von Siliciumdioxid machen es sowohl für die technische Anwendung als auch für die Forschung interessant. Von zentraler Bedeutung ist die parallele Existenz von flexiblen Si-O-Si Bindungen in Kombination mit starren SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, wodurch SiO<sub>2</sub> ein hervorragender Glasbildner ist. Gleichzeitig wird dadurch ein exzellente chemische Haftung auf Silicium ermöglicht, die in MOS-Systemen benötigt wird. Ebenso resultiert daraus die Möglichkeit einer internen Defektchemie. Im Gegensatz zu anderen Modellsystemen der Defektchemie (CoO, ZnO, AgI) beruhen die Erkenntnisse bezüglich der Defekte weniger auf Tracerexperimenten (siehe Kapitel 7.4.3), sondern vor allem auf Berechnungen. Im Folgenden wird kurz der dem Autor bekannte Stand der Forschung des Defektmodells im Siliciumdioxid wiedergegeben. Wie allerdings Fowler und Edward [106,107] in einer zusammenfassenden Arbeit zeigen, ist das gesamte Defektkonzept noch nicht gesichert und kann durch neue weitere Erkenntnisse durchaus verändert werden.

### 7.4.2 Leerstellen und Zwischengitterteilchen

Leerstellen und Zwischengitterteilchen sind in kristallinen Verbindungen einfach zu definieren. Betrachtet man jedoch glasartige oder amorphe Stoffe, so sind die Zusammenhänge nicht mehr so eindeutig. Hierzu muss man sich zunächst eine "perfekte" amorphe SiO<sub>2</sub>-Struktur vorstellen. Diese würde aus SiO<sub>4</sub>-Tetraedern bestehen, welche über Si-O-Si Brücken (Winkel  $144^\circ \pm 10^\circ$ ) verbunden sind. Der Winkel zwischen den Tetraedern ist prinzipiell in einem weiten Bereich variabel. In der Summe müssen sich die Winkel jedoch so ergänzen, dass keine offenen Bindungen existieren dürfen.

Betrachtet man diese Struktur, so ist eine Sauerstoffleerstelle als ein fehlendes Sauerstoffatom zwischen zwei Siliciumatomen zu definieren beziehungsweise ein fehlendes Siliciumatom zwischen zwei Sauerstoffatomen als Siliciumleerstelle zu definieren.

Dabei unterscheiden sich die Eigenschaften einer solchen Leerstelle abhängig von deren Position, der aktuellen Form des Oxids und sogar der Art der Entstehung der Leerstelle. So kann eine durch ionisierende Strahlung entstandene Leerstelle anders aussehen, als eine beim Abkühlen einer Schmelze thermisch entstandene. Während im ersten Fall eine Relaxation der umliegenden Atome durch ihre bestehenden Bindungen verhindert wird, kann im zweiten Fall das Gitter an die Leerstelle angepasst werden.

Eine weitere erschwerende Tatsache besteht darin, dass Wasserstoff als ein stets präsen- ter Bestandteil von Siliciumdioxid angesehen werden muss. So existiert unter anderem ein Defekt, bei dem ein Siliciumatom durch vier Wasserstoffatome ersetzt wird. Betrachtet man die Leerstelle ohne Wasserstoff, so existieren vier hoch reaktive Sauerstoffradikale. Von diesen wird angenommen, dass sie paarweise Peroxylgruppen (Si-O-O-Si) bilden. In der Konsequenz entspricht die Siliciumleerstelle in ihrer Charakteristik weniger einer konventionellen Leerstelle als einer Peroxylgruppe.

Ebenso hinterlässt ein Sauerstoff zwei offene Siliciumbindungen, die ein Dimer bilden können. Es wird jedoch auch diskutiert, dass sich die Siliciumatome voneinander entfernen und durch die Ebene der drei verbleibenden Sauerstoffatome relaxieren. Dieser Vorgang wird "*Puckering*" genannt. ESR-Untersuchungen und theoretische Rechnungen bestätigen diese Art der Relaxation für positiv geladene Sauerstoffleerstellen. Für neutrale Leerstellen wird die Bildung des Dimers angenommen.

Die Verhältnisse im Falle von Zwischengitterteilchen sind übersichtlicher. So müssen die drei Zwischengitterteilchen O, Si und H berücksichtigt werden. Dabei tritt Silicium im Zischengitter praktisch nicht auf. Allerdings gibt es Hinweise darauf, dass diese an der Grenzfläche Si/SiO<sub>2</sub> für den Oxidationsprozess von Bedeutung sind.

Die für die Siliciumoxidation notwendige Teilchendiffusion durch die Deckschicht wird eindeutig durch Sauerstoff im Zwischengitter gewährleistet. Dabei gibt es kaum Hinweise

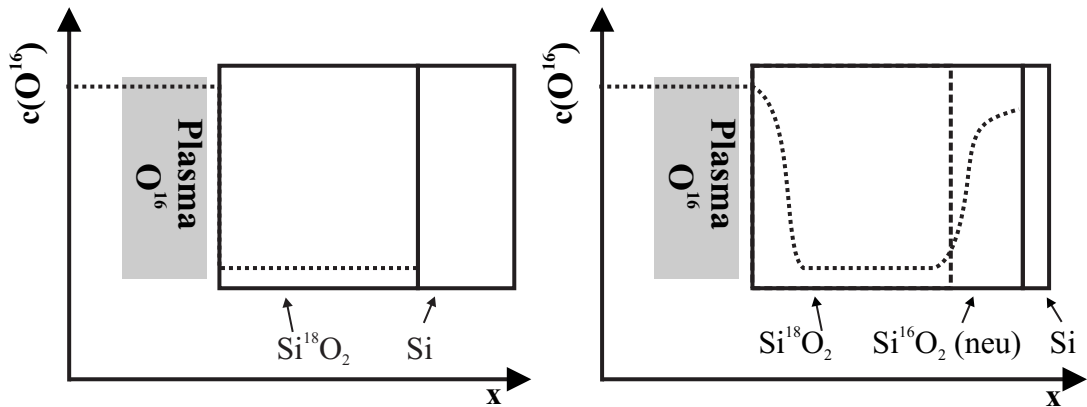


auf Sauerstoffanionen im Zwischengitter, wie man es von ionischen Verbindungen kennt. Stattdessen werden, zumindest im amorphen SiO<sub>2</sub>, Peroxyradikale beobachtet. Die Entstehung eines solchen Peroxyradikals kann auch aus der Reaktion eines Sauerstoffmoleküls mit einer positiv geladenen Leerstelle resultieren. In diesem Kontext gibt es auch Hinweise auf die Existenz von molekularem Sauerstoff im Zwischengitter.

### 7.4.3 Mechanismus der Teilchenmigration im SiO<sub>2</sub>

Eine Reihe von Arbeiten [108–111] beschäftigt sich mit dem Mechanismus der Ionenmigration im Volumen. Eine Zusammenfassung findet sich bei Siejka [112]. Die Erkenntnisse beruhen auf der Auswertung von <sup>30</sup>Si<sup>18</sup>O-Austauschexperimenten anhand von SIMS-Messungen. Da die kationische Überföhrungszahl mit annähernd 0 ( $t_+ = 0$ ) bestimmt wurde, kann die Diffusion von Kationen vernachlässigt werden.

Während die Untersuchung des Sauerstoffisotopenaustausches bei thermischen Experimenten mit trockenem Sauerstoff auch bei 920 °C keine Austauschreaktion zeigen, ist diese bei allen Umsetzungen im Plasma unabhängig von der Temperatur zu beobachten. Die Charakteristik der Ergebnisse ist gut anhand der Arbeiten von Fu [110] wiederzugeben (Abb. 7.4). So zeigen die Austauschexperimente im Plasma an einer Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Schicht auf Silicium zwei Mechanismen auf. Zum einen deutet eine erhöhte <sup>16</sup>O-Konzentration an der Sauerstoffgrenzfläche auf eine oberflächliche Austauschreaktion gekoppelt mit einer thermischen Diffusion in das Volumen hin. Außerdem ist eine <sup>16</sup>O-Anreicherung an der inneren Grenzfläche zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass der Sauerstoff, der eine Oxidschichtbildung bewirkt, an der äußeren Phasengrenze eingebaut wird und ohne Austausch mit dem ursprünglichen Sauerstoffgitter an die Siliciumoberfläche transportiert wird. Diese Beobachtung ist anhand einer Diffusion (*long-range*) über Zwischengitterplätze erklärbar. Kimura [108] bestätigt diese Beobachtungen.



**Abb. 7.4:** Schematische Darstellung eines  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Tiefenprofils vor (links) und nach (rechts) einer plasmaanodischen Oxidation. Die Inversion der Isotopenkonzentrationen deutet auf eine Diffusion im Zwischengitter ohne Wechselwirkung mit dem ursprünglichen Gitter hin.

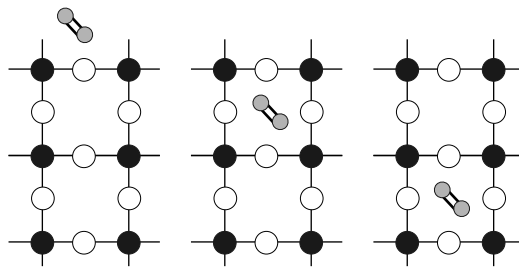
Diese Inversion der Isotopenkonzentration findet analog bei thermischen Experimenten statt. Austauschexperimente mit dem System (Plasma| $\text{ZrO}_2$ | $\text{SiO}_2$ |Si) zeigen jedoch widersprüchliche Resultate [111]. Der Autor führt als Begründung hierfür sich unterscheidende Feldstärken oder eine andere diffundierende Spezies (*step by step short-range migration*) an. Ebenso konnte der oberflächliche Sauerstoffaustausch bei thermischen Versuchen nicht beobachtet werden. Auch dieser Plasmaeffekt wird von Kimura [108, 109] durch eine nur im Plasma auftretende radikalische oder ionische Sauerstoffspezies begründet, die durch die Bildung von Si-O-O-Si Peroxygruppen im ursprünglichen Gitter Sauerstoff austauscht (Abb. 7.5).

Wie diese kurze Zusammenfassung zeigt, handelt es sich beim  $\text{SiO}_2$  um ein bis heute nicht vollständig verstandenes System. Diese Unsicherheit spiegelt sich auch wider, wenn man versucht, ein Modell für die Oxidationskinetik des Siliciums aufzustellen.

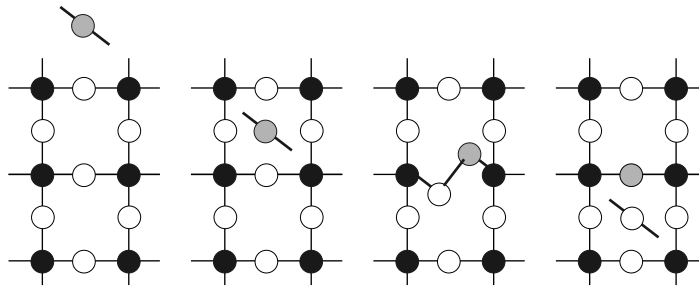
## 7.5 Kinetik der Siliciumoxidation

Die heute auf Silicium basierende Technologie integrierter Schaltkreise konnte nur durch ein Verständnis der auf atomarer Ebene stattfindenden Prozesse entwickelt

## Thermische Oxidation (trocken):



## Plasmaoxidation:



**Abb. 7.5:** Modelle für die Migration von Sauerstoff während der thermischen Oxidation und der Plasmaoxidation. Thermisch migriert molekularer Sauerstoff im Zwischengitter ohne Reaktion mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gitter. Bei der Plasmaoxidation brechen die diffundierenden Spezies das  $\text{SiO}_2$ -Gitter auf und tauschen ursprünglichen Sauerstoff aus.

werden. Dabei ist die Oxidation des Siliciumwafers ein entscheidender Prozessschritt. Die wohl historisch maßgeblichste Arbeit ist die von Deal und Grove aus dem Jahre 1965 [113]. Neben einem parabolischen Wachstum bei sehr dicken Schichten beobachten sie ein anomales Verhalten in der Anfangsphase der Deckschichtbildung. Dabei ist es dieses "anomale" Anfangsphase, die heute technisch verwendet und untersucht wird. Wie Feldmann [114] zeigt, wurden hier eine Reihe von Modellen entwickelt, die versuchen, das Anlaufverhalten zu beschreiben. Die zentrale Fragestellung ist die Art der diffundierenden Spezies, der Ort der Oxidation, die Wechselwirkung von Oxidation und Phasengrenzstruktur sowie der Einfluss der Umgebungsparameter wie Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Dabei sind diese theoretischen Modelle auf weitere Anpassungs-Parameter angewiesen, um die Wachstumskinetik hinreichend zu beschreiben. Aus diesem Grund ist eine Bestätigung der Modelle allein anhand von experimentellen Daten nicht möglich. In neuerer Zeit wird im Rahmen der Siliciumoxi-

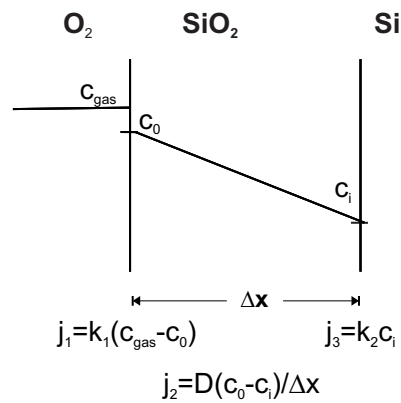
dition neben der äußeren Phasengrenze auch die innere Phasengrenze für die Reaktion des Sauerstoffs diskutiert. Dabei soll nahe der Siliciumoberfläche eine 1-2 nm dicke Schicht mit nur teilweise oxidiertem Silicium auftreten.

Die Literatur zur Siliciumoxidation ist entsprechend umfangreich, so dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, diese detailliert wiederzugeben. Es sei hier auf entsprechende zusammenfassende Bücher (u.a. [114]) verwiesen. Im Folgenden sollen entsprechend lediglich die grundlegenden Wachstumskinetiken aufgezeigt werden. Im Falle der Plasmaoxidation werden die Modelle entsprechend komplexer und die Variablen vielseitiger. Aus diesem Grund werden hier nur Arbeiten geschildert, die eine enge Beziehung zu den vom Autor durchgeführten Experimenten haben.

### 7.5.1 Thermische Oxidation

Erste Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation stammen aus den 40er Jahren [115]. McAdam, der optische Untersuchungsmethoden verwendet hat, beobachtet ebenso wie nachfolgende Arbeiten [116, 117] ein parabolisches Schichtwachstum. Diese erste Beobachtungen deuten bereits darauf hin, dass es sich bei dem ratenbestimmenden Schritt um einen Diffusionsprozess handelt.

1965 veröffentlichen Deal und Grove [113] die bereits erwähnte Arbeit zum thermischen Anlaufverhalten von Silicium. Dabei werden sowohl die Diffusionsprozesse als auch, bei sehr dünnen Schichten, die Reaktionen an den Phasengrenzen ( $\text{Si}/\text{O}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{O}_2$ ) berücksichtigt (Abb. 7.6). Da zunächst kein offensichtlicher Hinweis darauf besteht, dass Ionen an dem Diffusionsprozess beteiligt sind, wird die Diffusion von Neutralteilchen angenommen. Das resultierende linear-parabolische Wachstumsgesetz (Gl. 7.18) wird Deal-Grove Gesetz genannt und hat sich vor allem in der technischen Anwendung durchgesetzt. Eine Grenzwertbetrachtung (Gl. 7.18) für  $x_0 \ll 1$  und  $x_0 \gg 1$  zeigt, dass  $B$



**Abb. 7.6:** Modell der im Deal-Grove Modell berücksichtigten Flüsse. Dabei gilt die Kontinuitätsbedingung  $j_1 = j_2 = j_3$ .

der Tammanschen Anlaufkonstante und  $B/A$  der Ratenkonstante für phasengrenzkontrollierte Reaktionen entspricht.

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + t_0) \quad (7.18)$$

$$\lim_{x_0 \rightarrow 0} x_0^2 + Ax_0 = Ax_0 = B(t + t_0)$$

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} x_0^2 + Ax_0 = x_0^2 = B(t + t_0)$$

Thermisch kann eine Reaktion allerdings erst ab etwa 700 °C beobachtet werden. Wie Tabelle (7.5.1) zeigt, sind die Ratenkonstanten sehr gering. Praktisch beträgt die Schichtdicke selbst bei 1200 °C Oxidationstemperatur nach einer Stunde lediglich 100-200 nm. Bei 800 °C werden für diese Schichtdicke bereits 100 Stunden benötigt.

In der Literatur wird die thermische Oxidation des Siliciums auch mit einem Potenzgesetz (Gl. 7.19) [118, 119] oder einem logarithmischen Zeitgesetz (u.a. [120]) beschrieben.

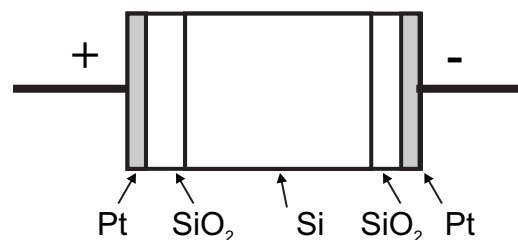
$$x_{ox} = k \cdot t^n \quad (7.19)$$

In einer Arbeit von 1962 zeigt Jorgensen [15] anhand eines elektrochemischen Oxi-

Temperatur [°C]	A [ $\mu\text{m}$ ]	B [ $\mu\text{m}^2/\text{h}$ ]
1200	0,04	0,045
1000	0,165	0,0117
800	0,37	0,001

**Tab. 7.4:** Oxidationsraten (Gl. 7.18) für Silicium in trockenem Sauerstoff [113].

dationsexperiments (Abb. 7.7), dass bei der Deckschichtbildung diffundierende Ionen beteiligt sein müssen. Diese Schlussfolgerung beruht auf der Beobachtung, dass die parabolische Deckschichtbildung durch angelegte elektrische Felder sowohl beschleunigt als auch gestoppt werden kann. Außerdem beobachtet Jorgensen, dass der elektrische Widerstand über die Messzelle während des Experiments zunimmt. Dies bedeutet, dass sich die Oxidschicht zwischen Elektrode und dem Silicium ausbildet, also in das Substrat einwächst. Dies ist der erste Hinweis auf diffundierende Sauerstoffanionen. Würden diffundierende Siliciumkationen die Oxidschicht bilden, müsste die Platinelektrode umwachsen werden.



**Abb. 7.7:** Schematische Darstellung des elektrochemischen Oxidationsexperiments von Jorgensen [15] zur Untersuchung des Einflusses von elektrischen Feldern auf die Siliciumoxidation.

## 7.5.2 Plasmaoxidation

Heute steht vor allem die Plasmaoxidation von Silicium im Mittelpunkt der Forschung. Begonnen haben diese Untersuchungen in den 60er Jahren mit Arbeiten von

Ligenza [121] und Kraitchman [122]. Diese beobachten bei der Siliciumoxidation in Mikrowellenplasmen ein, im Vergleich zu thermischen Bedingungen, stark beschleunigtes parabolisches Schichtwachstum, welches ebenfalls von der Plasmadichte abhängig ist. Auf diese Weise wurden  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit bis zu 400 nm/h erzeugt. Dass das Wachstum vor allem bei anodischem Probenpotential beschleunigt ist, kann als Indiz für die Beteiligung negativer Ladungsträger an der Schichtbildung gedeutet werden.

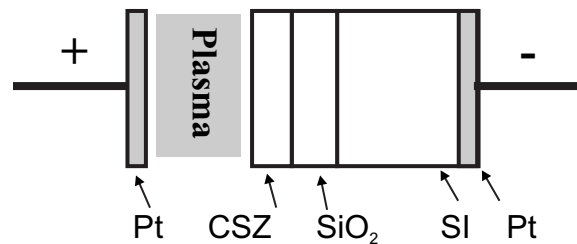
In nachfolgenden Arbeiten, unter anderem von Taylor und Barlow [14, 123, 124], wurde die Kinetik der  $\text{SiO}_2$ -Deckschichtbildung eingehender untersucht. Dabei zeigen sowohl galvanostatische als auch potentiostatische Versuche zunächst ein lineares Wachstum, dass von der  $\text{O}^-$ -Konzentration im Plasma abhängig ist. Diesem schließt sich ein parabolisches Wachstum an, welches aus einem durch Raumladungszonen limitierten  $\text{O}^-$ -Transport in der Deckschicht resultiert ( $T \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $i \approx 7 \text{ mA/cm}^2$ ). Der Ansatz, der diesem Modell zugrunde liegt, entspricht dem Raumladungsmodell von Fromhold [53] und wird auch in diesem Modell während der Startphase des Anlaufprozesses für gültig erachtet. Um jedoch das spätere parabolische Wachstum beschreiben zu können, führt Taylor konstante elektrische Felder an den Phasengrenzen als weitere Randbedingung ein <sup>2</sup>. Um auch bei galvanostatischen Versuchsbedingungen ein parabolisches Wachstum erklären zu können, muss sich die Überführungszahl im Oxid ändern. Trotz dieses starken Einflusses von Raumladungszonen auf die Deckschicht beobachtet Taylor, dass die Oxidschicht das Ohmsche Gesetz befolgt, so dass das Schichtdickenwachstum in situ verfolgt werden kann (vgl. Kapitel 6).

Kontrovers zu diesen Ergebnissen, die auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum hinweisen, deuten die Arbeiten von Fu [110] auf ein lineares, elektrisch getriebenes Wachstum hin. Dabei betragen die Wachstumsraten nur 80 nm/h ( $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $i \approx 10 \text{ mA/cm}^2$ ). Dieses ist allerdings direkt proportional zur Stromdichte. In der Arbeit

---

<sup>2</sup>Vergleicht man hierzu die Theorie des homogenen Feldes (Kapitel 5), so fällt auf, dass dort die Defektkonzentrationen an den Phasengrenzen fixiert sind. Bei Taylor ist es das elektrische Feld. Beide Randbedingungen führen zu einem parabolischen Wachstum.

von  $F_u$  wird auch anhand von Isotopenaustauschexperimenten (Kapitel 7.4.3)  $O^-$  als migrierende Spezies identifiziert. Dabei liegt die Stromausbeute bezüglich der Deckschichtbildung rechnerisch unter einem Promille ( $\eta < 10^{-(n)}$ ;  $n \approx 3$ ). Bestätigt werden diese Ergebnisse von Siejka und Perriere [111, 112]. Um die Stromausbeute zu erhöhen, wird hier eine elektrochemische Kette des Typs (Me—Plasma—CSZ—SiO<sub>2</sub>—Si) verwendet, womit Stromausbeuten von 60% verwirklicht werden.



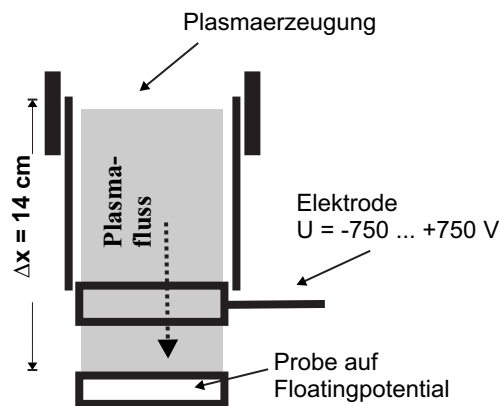
**Abb. 7.8:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus nach Siejka [112]. Die CSZ-Zwischenschicht führt zu etwa 1000-mal effektiveren Stromausbeuten bei der Siliciumplasmaoxidation.

In allen bisher gezeigten Arbeiten ist die Siliciumprobe direkt dem Plasma ausgesetzt. Dabei ist, wie Buiu [125] zeigt, schon die Bestrahlung durch einen Heizlampe ausreichend, um die Deckschichtbildung zu beschleunigen (siehe auch [126]). Um die direkte Bestrahlung der Probe zu vermindern, wurde unter anderem in den Arbeiten von Vinckier [127, 128] eine Mikrowellen-*Downstream*-Quelle verwendet und die Probe außerhalb der Plasmaquelle platziert. Hierdurch wird allerdings auch die Konzentration der geladenen Atome an der Substratoberfläche drastisch vermindert und lediglich angeregte Atome oder Moleküle treffen auf diese.

In geringem Maße kann durch eine Variation des Potentials einer zusätzlich im Plasmastrom platzierten Elektrode die Plasmazusammensetzung (Anionen, Kationen, Radiakale) verändert werden (Abb. 7.9). Vermutlich aufgrund der ohnehin geringen Konzentration an Anionen konnte die Reaktionsrate hierdurch jedoch nicht maßgeblich beeinflusst werden.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Eine weitere Möglichkeit, die  $O^-$ -Konzentraion des Plasmas zu variieren, ist die Zugabe von Wasser-





**Abb. 7.9:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus einer Downstream-Plasmaquelle. Durch Variation des Elektrodenpotentials kann die Konzentration von Anionen und Kationen im Plasma variiert werden.

Wie die Arbeiten zeigen, ist die Oxidationsrate ohne direkten Kontakt mit dem Plasma um etwa eine Größenordnung vermindert. Im Vergleich zu thermischen Experimenten ist sie jedoch leicht erhöht, so dass für die Effizienz der oxidierenden Plasmaspezies entsprechend ihrer Reaktivität folgende Reihenfolge angenommen werden kann:



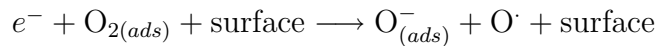
Wie Vinckier [129] zeigt, stellt die Reaktion von O-Atomen und Elektronen eine weitere Quelle für  $\text{O}^-$  dar. Wobei dieser Mechanismus als für die Oxidation maßgeblich angenommen wird. Auf diese Weise kann auch in einer Mikrowellen-„Downstream“-Quelle von einer diffusionskontrollierten Reaktion von  $\text{O}^-$  ausgegangen werden.

Der Entstehungsmechanismus der negativen Sauerstoffspezies ist noch Gegenstand der Untersuchungen und mitunter widersprüchlich. So stellt Friedel [130] folgende Mechanismen zur Diskussion:

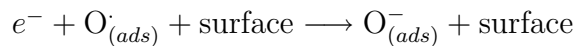
---

stoff in das Plasma. Hierdurch kann die Reaktionsrate stark verringert werden [14].

1. Ionisation von molekularem Sauerstoff durch sich anlagernde Elektronen.



2. Einfangen eines Elektrons durch einen adsorbiertes Sauerstoffradikal.



Bisher gibt es keine eindeutigen Ergebnisse, ob einer dieser Mechanismen zutrifft. Eine Zusammenfassung findet sich bei Choksi [126]. Dieser geht jedoch davon aus, dass Sauerstoffatome durch Elektronen aus dem Valenzband des  $\text{SiO}_2$  ionisiert werden. Zu beachten ist auch, dass ebenfalls eine kathodische Polarisation, vermutlich durch die Kollision von Kationen mit der Oberfläche, zu einer beschleunigten Deckschichtbildung führt [131].

Erste Untersuchungen in induktiven RF-Entladungen stammen von Pulvrey [132]. Dabei variieren die Wachstumsraten bei der anodischen Siliciumoxidation von 0,7–4,2 nm/min mit zunehmender Stromdichte (5,5–28 mA/cm<sup>2</sup>). Wie Hess [133] in einer Übersicht zeigt, kann das Schichtwachstum durch eine erhöhte Stromdichte weiter beschleunigt werden. Nur bei sehr dünnen Schichten (ca. 1 nm) hängt die Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Plasmaleistung ab. Vergleichbare Zusammenhänge können für die Oxidationskinetik in Mikrowellen-”*Downstream*”-Quellen gefunden werden. Dabei ist ein Effekt durch die Plasma-Aktivierung des Sauerstoffs nur bei Temperaturen unterhalb von 400 °C und bis zu einer Schichtdicke von 2–3 nm zu beobachten.

Eine Möglichkeit, höhere Plasmadichten bei niedriger Ionenenergie zu erzeugen, sind so genannte ”*electron cyclotron resonance*” (ECR) Reaktoren. Mit diesen Plasmaquellen können hohe Oxidationsraten bei niedriger Substrattemperatur erreicht werden. In einer

Arbeit von Carl, Hess und Liebermann [59] werden elektrochemische Oxidationsversuche zwischen 250 und 450 °C beschrieben. Bereits ohne äußere elektrische Spannung beträgt die Schichtdicke je nach Plasmaleistung und Substrattemperatur nach einer Stunde bis zu 90 nm. Die Oxidationskinetik eines erdfreien Siliciumsubstrats kann in guter Übereinstimmung mit einem parabolischen Wachstumsgesetz (Wachstumskonstante  $k \approx 6 \text{ nm}^2/\text{min}$ ) beschrieben werden. Außerdem wird für Schichtdicken größer als 30 nm eine Beschleunigung der Wachstumskinetik beobachtet. Neben der thermischen Diffusion von  $\text{O}^-$ -Ionen im Konzentrationsgradienten wird hier ergänzend ein vom elektrischen Feld unterstützter Transportmechanismus in Betracht gezogen.

Bei den Untersuchungen der galvanostatischen, anodischen Plasmaoxidation von Silicium zeigt diese Arbeit drei Wachstumsabschnitte auf. So ist das Wachstum bis zu einer Schichtdicke von 10 nm diffusionskontrolliert. Für die Wachstumskonstante wurden Werte zwischen 13 und 29  $\text{nm}^2/\text{min}$  ermittelt. Diese sind im Vergleich zur Plasmaoxidation einer nicht geerdeten Probe etwas beschleunigt. Darauf folgend ist der Stofftransport und die Deckschichtbildung direkt proportional zur geflossenen Ladungsmenge und somit linear (galvanostatisches Experiment). Die Deckschicht weist bis zu einer Dicke von 100 nm ein Ohmsches Verhalten auf, wobei die Leitfähigkeit etwa  $4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  beträgt. Die Überführungszahl und damit die Stromausbeute in Hinblick auf die Deckschichtbildung liegt weit unter einem Prozent.

Ab einer Schichtdicke von 100 nm wird das Wachstum durch die Ausbildung von Raumladungszonen dominiert. Für diesen Schichtdickenbereich wird der Spannungsabfall von Carl, Hess und Liebermann anhand des Gesetzes von Cobine [9] beschrieben. Dieses Gesetz stammt aus der Anwendung von Plasmen als Elektrolyt und beschreibt die Diffusion durch Raumladungszonen des Plasmas. Bei der Herleitung wird angenommen, dass die Ionen eine konstante Beweglichkeit haben und viele Stöße während der Diffusion durch die Raumladungszone stattfinden. Im Bezug auf die Diffusion im Festkörper bedeutet dies konstante Aktivierungsenergien und Sprungweiten. Aus den Überlegungen

von Cobine resultiert zunächst folgender Zusammenhang für den Ionenfluss ( $j_i$ ), die Beweglichkeit der Ionen ( $u_i$ ), der Schichtdicke ( $x_{\text{ox}}$ ) und dem Spannungsabfall über die Oxidschicht:

$$j_i \propto u_i \left( \frac{V_{\text{ox}}^2}{x_{\text{ox}}^3} \right) \quad (7.20)$$

Wie aus Gleichung (7.20) hervorgeht, nimmt der Spannungsabfall über die Schichtdicke mit dieser überproportional zu ( $V_{\text{ox}} = x_{\text{ox}}^{3/2}$ ). Im Rahmen der galvanostatischen Experimente wurde der Exponent zu 1,3 bestimmt. Die durchgeführten potentiostatischen Experimente konnten ebenfalls basierend auf Gleichung (7.20) interpretiert werden [59].

Die Arbeit von Carl, Hess und Liebermann [59] weist in weiten Bereichen Parallelen mit den Untersuchungen dieser Arbeit aufweist. Es gibt jedoch eine Vielzahl weitere Modelle zur Siliciumoxidation, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Um einen Überblick über die Vielfalt der Modelle und Kinetiken zu geben, sind einige in Tabelle (7.5.2) aufgeführt. Für weitere Details zur thermischen Oxidation und Plasmaoxidation von Silicium sei auf den Übersichtsartikel von Hess [133] und die in den Tabellen (7.5.2) und (7.5.2) zitierte Originalliteratur verwiesen.

### 7.5.3 Zusammenfassung

Kapitel (7.5.2) verdeutlicht, dass die Plasmaoxidation von Silicium zu einer der am intensivsten untersuchten Plasmaanwendungen zählt. Dabei unterscheiden sich die Randbedingungen der Experimente, wie z.B die Temperatur, der Druck, die Art der Plasmaquelle oder zusätzliche elektrische Triebkräfte in fast allen Veröffentlichungen. Im gleichen Maße variieren in der Folge die Messergebnisse, wie Abbildung (8.38) verdeutlicht. Der Interpretation der Ergebnisse sind ebenfalls kaum Grenzen gesetzt. Die Anzahl der Messpunkte, auf der die bisherigen kinetischen Untersuchungen basieren, ist allerdings als

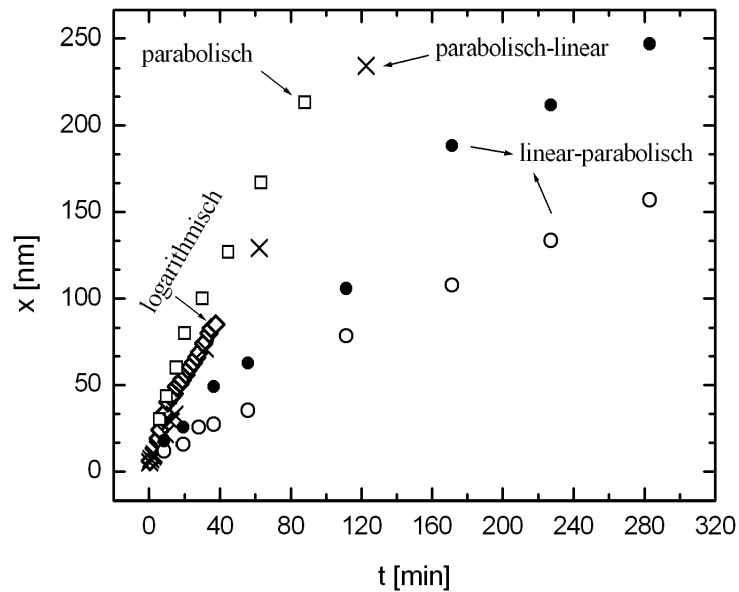
Referenz	Kinetik	Modell	Anmerkung
[15]	$x^2 = kt$	Diffusion	pot. stat.
[113]	$x^2 + Ax = kt$	Diff. + PGR	
[118]	$x^n = kt$	Diffusion + RLZ	—
[120]	$x = A \ln(1 + Bt)$	Diff. + PGR (DG)	
[115–117]	$x^2 = kt$	Diffusion	—

**Tab. 7.5:** Tabellarischer Überblick (exemplarisch) über Modelle und Arbeiten zur thermischen Oxidationskinetik von Silicium. Es ist nur das grundlegende Modell aufgeführt. Für Details wird auf die zitierte Literatur verwiesen. (RLZ = Raumladungszone; PGR = Phasengrenzreaktion; DG = Deal Grove; pot. stat. = potentiostatisch).

Referenz	Kinetik	Modell	Plasma-Quelle	Anmerkung
[121]	$x^2 = kt$	Diffusion	Mikrowellenplasma	pot. stat.
[122]	$x^2 = kt$	Diffusion	Mikrowellenplasma	pot. & gal. stat.
[127]	$x^n = kt$	Diff. + PGR (DG)	Mikrowellenplasma	erdfrei
[14]	$x^2 = kt$	Hochfeld + RLZ	RF- und	pot. stat., gal. stat.
[59]	$x^2 = kt$	Diffusion und RLZ	ECR-Plasma	pot. stat., gal. stat.
[126]	$x^2 + Ax = kt$	Photoeffekt bei PGR	RF-Plasma	gal. stat.
[134–138]	$x = A \ln(1 + Bt)$	Hochfeld-Modell		gal. stat.
[109]	$\frac{1}{x} \propto -\left(\frac{1}{x_1}\right) \ln(t)$	Hochfeld-Modell	Mikrowellenplasma	<i>floating</i>
[139]	$x = A \ln(1 + Bt)$	Diff. + PGR (DG)	ECR-Plasma	erdfrei
[140]	$x^2 + Ax = kt$	Diff. + PGR (DG)	RF-Plasma	erdfrei

**Tab. 7.6:** Tabellarischer Überblick (exemplarisch) über Modelle und Arbeiten zur Oxidationskinetik von Silicium in Plasmen. Es ist nur das grundlegende Modell aufgeführt. Für Details wird auf die zitierte Literatur verwiesen. (RLZ = Raumladungszone; PGR = Phasengrenzreaktion; DG = Deal Grove; pot. stat. = potentiostatisch; gal. stat. = galvanostatisch).

gering zu bezeichnen. Wie in Kapitel (8.2) gezeigt werden wird, unterscheiden sich die Modelle in der Güte der Beschreibung von Messungen nur bedingt, was vor allem daran liegt, dass mehr als ein Parameter angepasst werden kann. So ist selbst bei einer Vielzahl von Messpunkten die Unterscheidung zwischen Wachstumskinetiken, beziehungsweise deren Modellen nur bedingt und nur bei einer hohen Präzision der Messung möglich.



**Abb. 7.10:** Diagramm der Oxiddicke gegen die Zeit während der Plasmaoxidation von Silicium. Gegenübergestellt sind die Messwerte von vier Veröffentlichungen, die daraus unterschiedliche Wachstumskinetiken ableiten. Entnommen aus [14] $\square$ , [126] $\circ$  und  $\bullet$ , [59] $\times$  sowie [135, 136] $\diamond$ .

Für die Interpretation der eigenen Ergebnisse, sollen deshalb folgende Beobachtungen hervorgehoben werden:

- Die Deckschichtbildung bei der Plasmaoxidation ist im Vergleich zur thermischen Oxidation beschleunigt.
- Die Beschleunigung der Reaktion wird zum einen auf eine schnellere Oberflächenreaktion, aber auch auf eine erhöhte Sauerstoffanionenkonzentration an der Oxidoberfläche zurückgeführt.

- Die Wachstumskinetik kann in einem mittleren Schichtdickenbereich (10–100 nm) mit einem diffusionskontrollierten Prozess beziehungsweise mit einem parabolischen Wachstum beschrieben werden. Es werden aber auch logarithmische Wachstumsgesetze für die Beschreibung der Wachstumskinetik angewendet. Die Wachstumskonstante wird mit Werten zwischen 6 (nicht geerdete Probe) und  $30 \text{ nm}^2\text{min}^{-1}$  ermittelt.
- In diesem mittleren Schichtdickenbereich weist die Schicht ein Ohmsches Verhalten auf, wobei die Leitfähigkeit etwa  $4 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt.
- Im Rahmen der elektrochemischen Oxidation werden unter anderem parabolische und lineare Zusammenhänge für die Deckschichtbildung gefunden.
- Die Stromausbeute bei der elektrochemischen Oxidation von Silicium liegt weit unter einem Prozent. Dies bedeutet, dass die Überführungszahl der Anionen gering und damit die elektronische Leitfähigkeit im Vergleich zur ionischen groß ist.





# 8 Festkörperelektrochemie mit Gasplasmen: Experimente

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Plasmaoxidation von Zink und Silicium vorgestellt. Dabei wird vor allem auf den Einfluss elektrischer Ströme und Felder auf die Oxidationsgeschwindigkeit eingegangen. Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wird das Verfahren der in situ-Beobachtung der Deckschichtbildung anhand von Leitfähigkeitsmessungen mittels Plasmaelektrode demonstriert. Neben der Beschreibung der durchgeführten Experimente werden mögliche Oxidationskinetiken diskutiert.

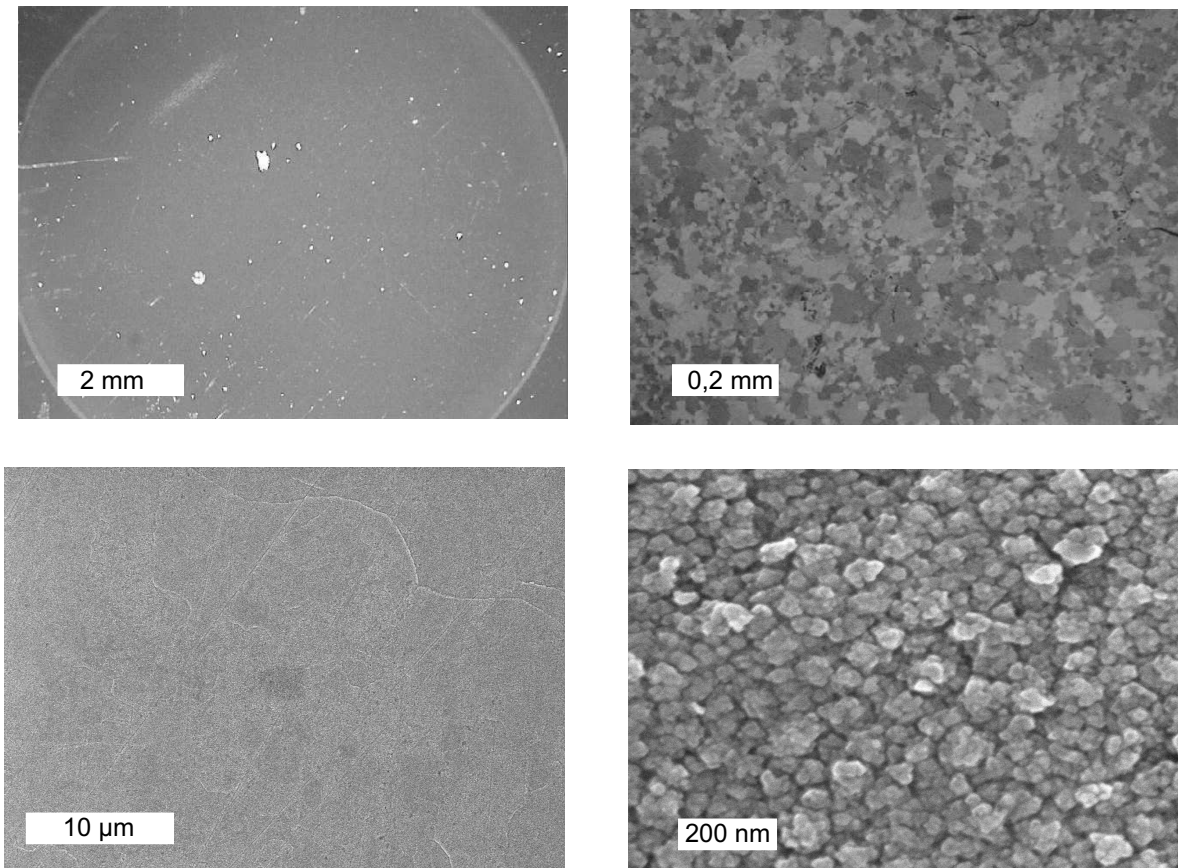
## 8.1 Plasma-elektrochemische Oxidation von Zink

In den hier geschilderten Versuchen wurde die Oxidationskinetik von Zink in Sauerstoffgasplasmen untersucht. Dabei stand die Untersuchung von Plasmaeffekten (Aktivierung von Oberflächenreaktionen) und elektrischen Einflüssen (Ionendrift) im Mittelpunkt. Aus diesem Grund wurde eine sehr geringe Versuchstemperatur ( $T = 280 \text{ °C}$ ) gewählt, bei der die thermische Deckschichtbildung durch eine langsame Phasengrenzreaktion kontrolliert wird (siehe Ergebnisse). Außerdem wurde zur in situ-Schichtdickenbestimmung die in Kapitel (6) beschriebene Methode der Widerstandsmessung mittels Plasmaelektrode angewandt und messtechnisch optimiert. Es wurden Oxidationsexperimente sowohl mit galvanostatischer als auch potentiostatischer

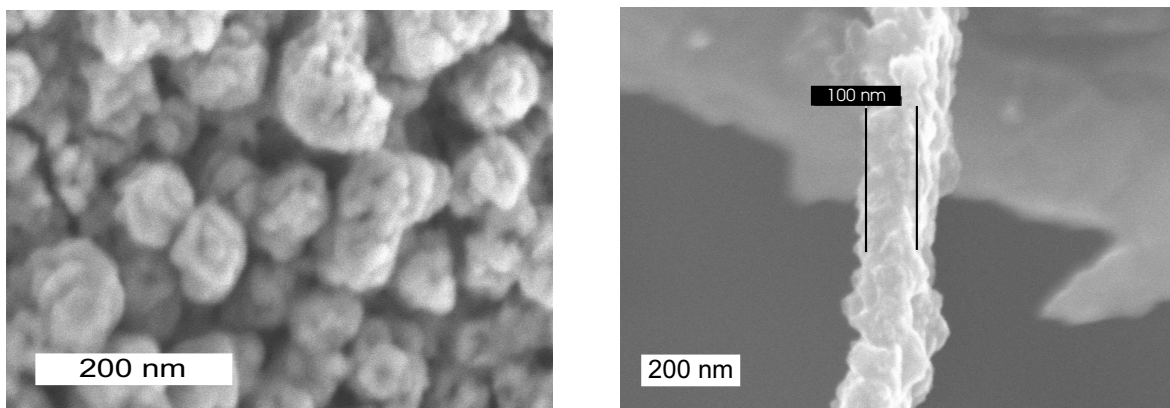
Messanordnung durchgeführt. Dazu wurde die in Kapitel (2) beschriebene Apparatur verwendet. Der Sauerstoffdruck und die Plasmaleistung ( $p = 0,2$  mbar und  $P = 215$  W) wurden konstant gehalten, so dass das Plasma bei allen Versuchen als unveränderter Elektrolyt aufgefasst werden kann. Um dies gewährleisten zu können, musste nach Erzeugung des Plasmas und vor Beginn des Experiments mindestens 2 Stunden gewartet werden, bis das Potential und damit die Leitfähigkeit des Plasmas einen konstanten Wert angenommen hatte. Als Substrat wurde gewalztes Zinkblech (Chempur, Reinheit 99,999%) mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Die Proben wurden durch Beheizen des Probenhalters auf konstanter Temperatur gehalten ( $T \approx 280^\circ\text{C}$ ). Während dieser Zeit wurde ein kathodisches Potential ( $U = -10$  V) an das Substrat angelegt, um eine Oxidschichtbildung zu unterdrücken, beziehungsweise Verunreinigungen durch Sputtern von der Oberfläche zu entfernen. Die Reaktionszeit betrug bis zu 160 Stunden. Nach dem Versuch wurde ex situ die Schichtdicke anhand der Analyse von Querschnitten bestimmt. Dazu wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM, LEO Gemini 982, Deutschland) verwendet.

### 8.1.1 Charakterisierung der ZnO Deckschicht

Wie die optische Aufnahme einer im Plasma oxidierten Probe in Abbildung (8.1) zeigt, erscheint die Schicht über die gesamte Reaktionsfläche homogen. Dies spricht für einen gleichmäßigen Kontakt des Plasmas über die gesamte Fläche. Außerdem ist eine scharfe Grenze am Blendenrand zu erkennen, so dass eine Oxidation mit Sicherheit nur in dem Bereich stattgefunden hat, in dem das Plasma mit dem Substrat Kontakt hatte. Eine mikroskopische Aufnahme mit Polarisationsfilter zeigt jedoch, dass die Oberfläche eine Musterung aufweist. Einzelne Bezirke sind dabei etwa 10–100  $\mu\text{m}$  groß. Dies rührt vermutlich von der Struktur des verwendeten polykristallinen Zinks her. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt, dass sich diese Bezirke weder in der Morphologie, noch in der Schichtdicke unterscheiden, lediglich zwischen den Flächen sind kleine Versetzun-



**Abb. 8.1:** Optische und elektronenmikroskopische Charakterisierung von anodisch oxidiertem Zink ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>). Oben links: Optische Aufnahme mit 10-facher Vergrößerung der Produktschicht. Es sind keine Inhomogenitäten erkennbar. In den Randbereichen ist die Produktschicht scharf gegen das nicht oxidierte Metall abgegrenzt. Oben rechts: Aufnahme mit einem optischen Polarisationsmikroskop ( $M = 100$ ). Hierbei werden einzelne Bezirke sichtbar. Unten: Elektronenmikroskopische Aufnahme ( $M = 3000, 100.000$ ) der Probe. Es ist zu erkennen, dass die Fläche homogen bedeckt ist. Dabei besteht die Oberfläche aus kleinen Partikeln von etwa 50 nm Durchmesser.

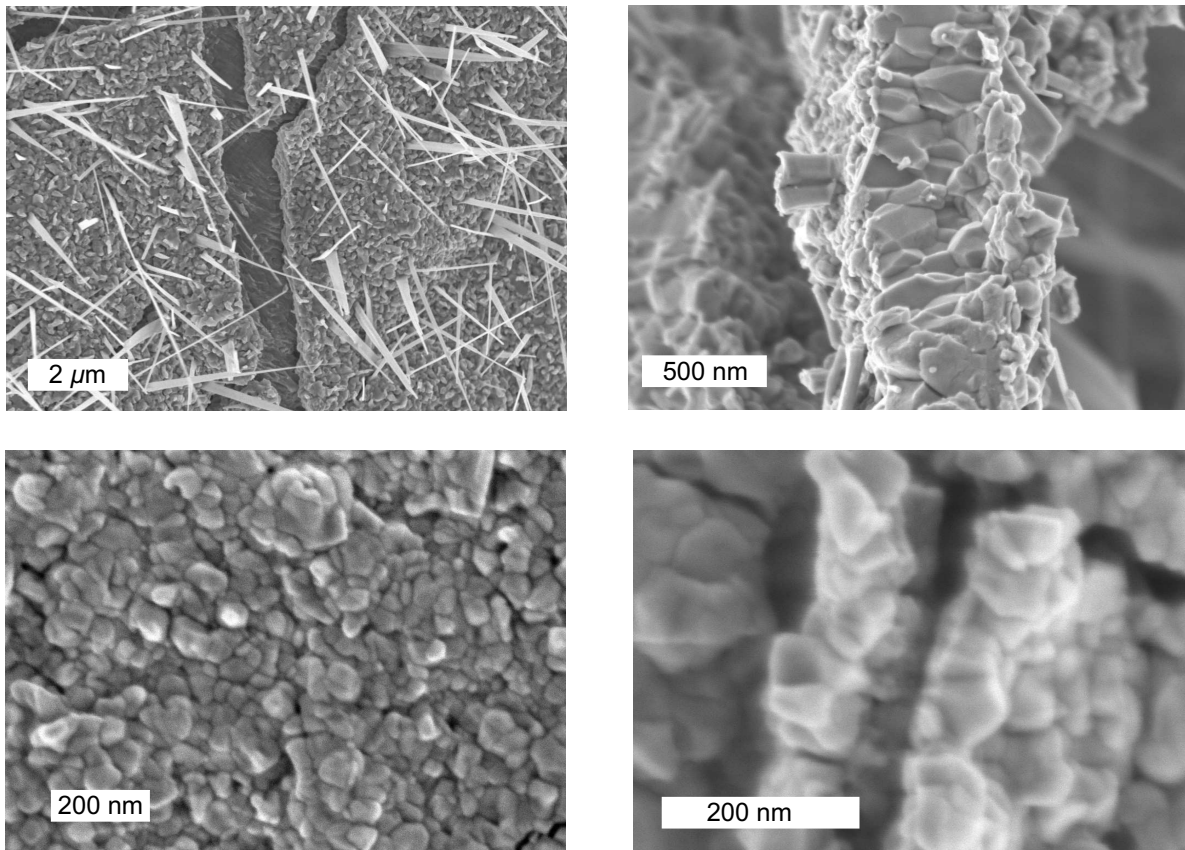


**Abb. 8.2:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung von anodisch oxidiertem Zink ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 0,6$ – $2,4$  mA/cm<sup>2</sup>). Links: Hochauflösende Aufnahme der Produktschichtoberfläche ( $M = 200.000$ ). Es ist keine kristalline Struktur der Partikel zu erkennen. Rechts: Hochauflösende Aufnahme einer Bruchkante der Produktschicht. Diese ist dicht und zusammenhängend. Die Partikel sind verwachsen, aber noch erkennbar.

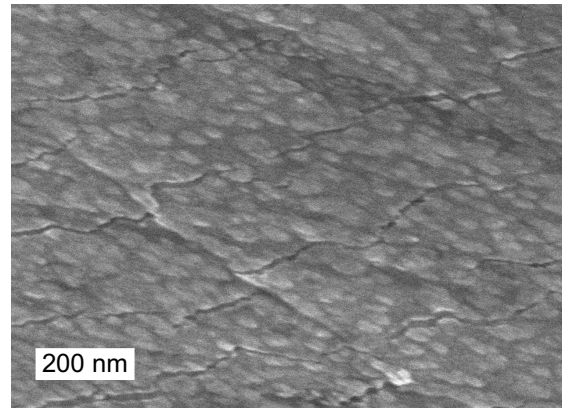
gen beziehungsweise Kanten zu erkennen. Die hochauflösende Aufnahme in Abbildung (8.1) zeigt, dass die Schicht aus kleineren Partikeln aufgebaut ist. Deren Durchmesser liegt zwischen 50 und 100 nm. Auch elektronenmikroskopische Aufnahmen mit hoher Auflösung deuten nicht auf eine kristalline Struktur der Partikel hin. Diese Partikel sind in der Schicht stark verwachsen, so dass man auch im mikroskopischen Maßstab von einer deckenden Schicht ausgehen kann. Lediglich an der Oberfläche sind die Teilchen etwas aufgelockert beziehungsweise die Schicht ist etwas aufgeraut (Abb. 8.2).

Die Schichten wurden mittels Röntgenstrukturanalysen (XRD) und energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) untersucht. Hiernach besteht die Produktschicht nach Auswertung des EDX Spektrums allein aus Zink und Sauerstoff. Siliciumverunreinigungen konnten bei sehr langen Versuchsdauern auf der Produktoberfläche nachgewiesen werden. Es konnte auch bei dickeren Schichten kein Röntgenreflex detektiert werden, der auf kristallines ZnO hindeutet.

Ein Vergleich mit thermisch erzeugten ZnO-Schichten zeigt, dass sich diese im Hinblick auf die Morphologie stark von den Plasmaproben unterscheiden (Abb. 8.3).



**Abb. 8.3:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung von thermisch oxidiertem Zinkblech. Oben: Deckschicht ( $M = 10.000$ ) und Bruchkante ( $M = 50.000$ ) einer in Luft bei  $400\text{ °C}$  für 48 Stunden oxidierten Probe. Die einzelnen Kristallite sind zu erkennen, diese sind zu einer deckenden Schicht verwachsen. Außerdem tritt das Wachstum von mehreren Micrometer großer ZnO-Nadeln auf. Unten: Deckschicht ( $M = 100.000$ ) und Bruchkante ( $M = 200.000$ ) einer bei  $300\text{ °C}$  für 24 Stunden an Luft oxidierten Probe. Diese besteht aus erheblich kleineren kristallinen Partikeln. Das Wachstum von Nadeln tritt nicht auf. Die Schichtdicken der beiden Proben unterscheiden sich um eine Größenordnung.



**Abb. 8.4:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die thermisch unter den Randbedingungen des Plasmas ( $T = 280\text{ °C}$ ;  $p = 0,2\text{ mbar}$ ) für 24 Stunden oxidiert wurde. Bis auf einzelne Erhebungen ist eine Oxidschicht kaum erkennbar. Durch biegen des Substrats entstandene Risse zeigen, dass auch diese Schicht deckend ist. Die Schichtdicke beträgt weniger als 15 nm.

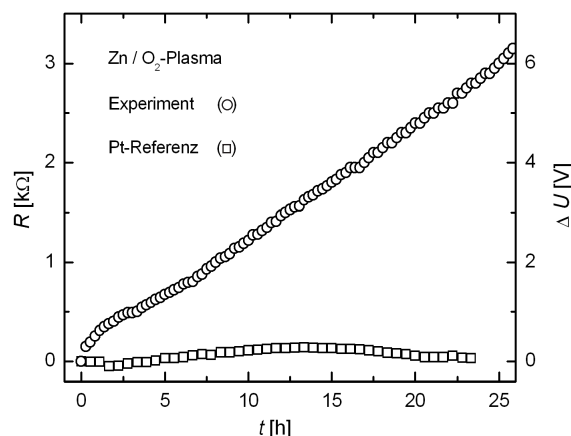
So besteht die Deckschicht einer bei  $400\text{ °C}$  oxidierten Probe aus mehreren  $100\text{ nm}$  großen Kristalliten, die dicht miteinander verbunden sind. Außerdem wachsen auf der Schicht bis zu  $5\text{ }\mu\text{m}$  große Nadeln aus ZnO auf. Die Schichtdicke ist mit etwa  $500\text{ nm}$  viermal größer als bei den durchgeführten Plasmaexperimenten. Ein bei  $300\text{ °C}$  an Luft durchgeführtes Experiment hingegen liefert nur Oxidschichten von weniger als  $50\text{ nm}$ . Ebenso sind die Kristallkörner etwas kleiner. Der hier beobachtete Trend zu einer verringerten Deckschichtbildung bei niedrigeren Temperaturen setzt sich rapide fort. So liefert eine thermische Reaktion bei  $280\text{ °C}$  in trockenem Sauerstoff ( $p = 0,2\text{ mbar}$ ), was den Bedingungen des Plasmaexperiments entspricht, nur noch kaum messbare Produktschichten in der Größenordnung von  $15\text{ nm}$  (Abb. 8.4). Nach einem Tag Reaktionszeit wurde im Falle der anodischen Plasmaoxidation hingegen eine Schichtdicke von etwa  $90\text{--}100\text{ nm}$  beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass das Plasma nicht nur die Morphologie der Schicht beeinflusst, sondern auch einen Einfluss auf die Wachstumskinetik hat.

### 8.1.2 Kinetik der ZnO-Deckschichtbildung

Um über die Wachstumskinetik nähere Informationen zu erhalten, wurde versucht, den Widerstand der Deckschicht mittels Plasmaelektrode zu messen und zeitlich zu verfolgen. Bei den galvanostatischen Experimenten wurde hierzu der Spannungsabfall über die Messzelle ( $\text{Zn}|\text{ZnO}|\text{Plasma}(\text{O}_2)|\text{Pt}$ ) alle 5 Sekunden aufgezeichnet. Im Falle von potentiostatischen Experimenten wurde entsprechend der durch die Zelle fließende Strom verfolgt. Wie die Messung während eines galvanostatischen Experiments in Abbildung (8.5) zeigt, nimmt der Spannungsabfall kontinuierlich zu. Der Vergleich mit einer Referenzelektrode aus Platin beweist, dass dies nicht auf eine Veränderung des Plasmas zurückzuführen ist. Allerdings sind beide Messungen von Schwankungen überlagert. Somit konnte in einer ersten Näherung, basierend auf dem Ohmschen Gesetz, eine Proportionalität zwischen gemessenem Spannungsabfall und Deckschichtwiderstand hergestellt werden. Die angegebenen Werte sind dabei immer nur Änderungen, beziehungsweise die Differenzen zu einem willkürlich gewählten Startwert, der gleich Null gesetzt wird. Normalerweise wurde hierfür der erste Messwert verwendet. Weist die Messung jedoch anfänglich starke Abweichungen (Störungen) auf, so konnte auch ein späterer Messwert als Nullpunkt bestimmt werden. Ein absoluter Bezugspunkt kann nicht gewählt werden, da unter anderem die Schichtdicke zum Startzeitpunkt sowie das Oberflächenpotential nicht bekannt sind. In Abbildung (8.5) sind beide Größen aufgeführt. In den folgenden Abbildungen wird nur noch die Änderung des Deckschichtwiderstands angegeben, da dieser die eigentliche Beziehung zur Schichtdicke darstellt.

### 8.1.3 Galvanostatische Experimente

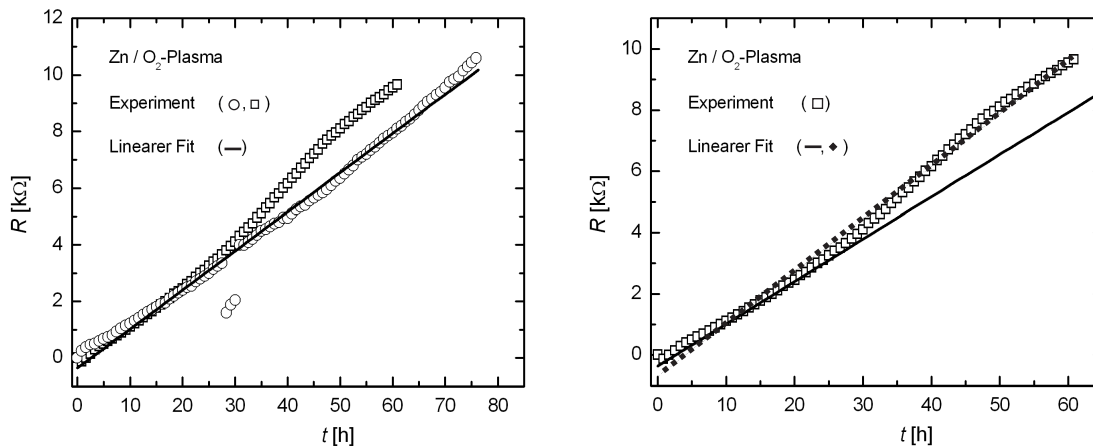
In Abbildung (8.5) fällt vor allem die konstante Zunahme von Spannungsabfall und Deckschichtwiderstand auf. Dies deutet im Gegensatz zu den parabolischen und logarithmischen Oxidationskinetiken unter thermischen Bedingungen auf ein konstantes



**Abb. 8.5:** In situ-Messung des Spannungsabfalls über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der anodischen Plasmaoxidation von Zink (○). Als Referenz ist ein Experiment gezeigt, bei dem das Substrat durch eine Platinelektrode ersetzt wurde (□). Aus dem Spannungsabfall, aufgetragen auf der rechten Abszisse, wurde anhand des Ohmschen Gesetzes die Veränderung des Deckschichtwiderstandes bestimmt ( $p = 0$ , mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

und somit lineares Schichtwachstum hin. Wie Abbildung (8.6) zeigt, kann dieser lineare Anstieg auch bei Reaktionsdauern von bis zu 80 Stunden beobachtet werden. Dabei konnte die Messung mehrfach gut reproduziert werden. Allerdings traten auch Störungen auf. Diese äußerten sich vor allem in zweierlei Hinsicht: Zum einen können bei einigen Messungen kurzzeitige Potentialsprünge beobachtet werden. Dies führte zu einem starken Rauschen (Abb. 8.7) im Messsignal. Ursache hierfür sind plötzliche Veränderungen in der Plasmaeinkopplung beziehungsweise des Plasmapotentials. Da diese Bereiche schon während der in situ-Messung leicht erkannt werden können, waren diese während des Experiments durch Abstimmung der Plasmaeinkopplung leicht zu korrigieren. Zum anderen sind die Messungen aber auch von Schwankungen überlagert. Diese können sich kontinuierlich entwickeln und sind daher während der Messung schwer zu erkennen. Auch im Zuge der Auswertung können diese nur durch einen Vergleich mehrerer Messungen identifiziert und berücksichtigt werden. Da bei fast jedem Versuch derartige Schwankungen auftraten, mussten auch diese Messkurven in der Auswertung berücksichtigt werden.





**Abb. 8.6:** In situ-Messung des Spannungsabfalls über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der anodischen Plasmaoxidation von Zink. Links: Gezeigt sind zwei Messungen von denen eine (o) sehr gut an eine Geradengleichung angepasst werden kann. Die Vergleichsmessung (□) zeigt eine gleichmäßige s-förmige Schwankung bei vergleichbarer Steigung. Rechts: Hier ist die von einer Schwankung überlagerte Messung erneut dargestellt. Es werden außerdem zwei Geradengleichungen gezeigt. Eine Geradengleichung wurde über den gesamten Messbereich angepasst (---) und weist nur geringe Abweichungen auf. Die andere (—) wurde im Anfangsbereich angepasst. Ihre Steigung entspricht der Geradengleichung der links dargestellten Messung ohne Schwankung ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

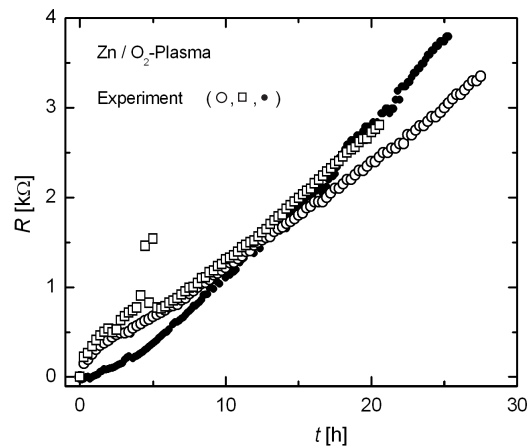
Wie Abbildung (8.6) zeigt, ist trotz eines vermeidlich linearen Verlaufs die Bestimmung einer Geradensteigung nicht eindeutig möglich. So kann man zum einen eine Geradengleichung (gepunktete Linie im rechten Diagramm) an die gesamte Messung anpassen. Dies liefert häufig eine hohe Übereinstimmung ohne größere Abweichung und einen sehr geringen Fehler der Geradensteigung (z.B.  $m = 0.17 \text{ k}\Omega/\text{h} \pm 0,06 \text{ }\Omega/\text{h}$ ). Zum anderen kann man aber auch von einer Störung in Form einer Stufe in der Mitte der Messzeit ausgehen und lediglich die Anfangsphase auswerten. Dieser Ansatz wird durch einen Vergleich mit einer anderen Messung unterstützt (linkes Diagramm in Abbildung 8.6). Letztendlich kann aber nicht eindeutig zwischen Messwert und überlagerter Schwankung unterschieden werden. Aus diesem Grund wurden beide Interpretationen bei der Auswertung berücksichtigt. Daraus wurde die Streuung der ermittelten Steigungen auf  $0,2 \text{ k}\Omega/\text{h}$  abgeschätzt. Die Steigung selbst betrug im Mittel  $1,4 \text{ k}\Omega/\text{h}$  für Stromdichten von  $2,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Auch Messungen bei kürzeren Versuchsdauern liefern diese Steigung mit entsprechender Streuung (Abb. 8.7 links).

Ein Vergleich mit ex situ bestimmten Schichtdicken zeigt, dass die ermittelte Geradensteigung einem Wachstum von nur  $2 \text{ nm}/\text{h}$  entspricht. Hieraus kann durch Kombination mit den Widerstandsmessungen der Widerstand der sich bildenden ZnO-Deckschicht mit etwa  $0,7 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  (bei  $0,9 \text{ cm}^2$  Reaktionsfläche) berechnet werden. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von etwa  $1 \times 10^8 \text{ }\Omega\text{cm}$ , der in der Größenordnung mit den gemessenen spezifischen Widerständen an polykristallinen ZnO-Proben übereinstimmt. Im Vergleich zu Einkristallproben ist der Widerstand etwa um den Faktor 10 höher.

Die ex situ-Analyse der Schichtdicke anhand der Vermessung von Bruchkanten nach unterschiedlichen Reaktionsdauern liefert für galvanostatische Versuchsbedingungen ebenfalls eine lineare Reaktionskinetik (Abb. 8.8 links). Ein Vergleich mit Schichtdicken einer thermischen Reaktion (simuliert basierend auf [91]<sup>1</sup>) zeigt, dass die Schichtdicke

---

<sup>1</sup>Für die Simulation der Reaktion bei  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  musste die hierfür notwendige Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) aus Messungen bei Temperaturen größer  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  extrapoliert werden. Wie ein Vergleich mit Ab-



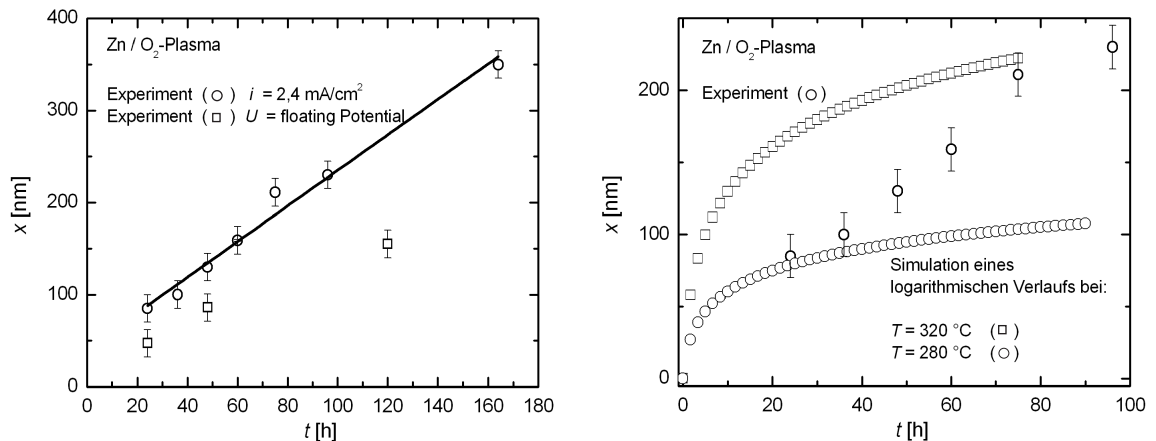
**Abb. 8.7:** In situ-Messung des Spannungsabfalls über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der anodischen Plasmaoxidation von Zink. Gezeigt sind drei Messungen, die unter gleichen Randbedingungen durchgeführt wurden. Alle Messungen weisen einen linearen Verlauf auf, unterscheiden sich jedoch in der Steigung. Wobei die Messung mit der größten Abweichung auch im Anfangsbereich einen anderen Verlauf aufweist ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

nach 20 Stunden noch vergleichbar mit einem logarithmischen Wachstum bei 280 °C ist. Nach etwa 80 Stunden erreicht sie die Dicke einer Oxidschicht, die bei 320 °C oxidiert wurden. Dieser Trend setzt sich fort (Abb. 8.8 rechts).

Somit kann es als sicher angenommen werden, dass die Reaktionsrate durch das Plasma beschleunigt wird. Dabei tritt im Gegensatz zu thermischen Experimenten keine logarithmische, sondern eine lineare Kinetik auf. Dieser Wechsel in der Kinetik ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass der Einfluss des Plasmas auf die Reaktionsrate kein Temperatureffekt ist. Außerdem ist zu beachten, dass die Geradengleichung nicht durch den Nullpunkt geht, sondern die y-Achse bei etwa 40 nm schneidet. Dies deutet darauf hin, dass sich entweder schon zum Start der Messung eine Oxidschicht auf der Probe befunden hat oder anfänglich eine höhere Wachstumsrate vorliegt. Der sich anfänglich schnell ausbildende Potentialabfall (Abb. 8.9), wie er bei einigen Versuchen beobachtet wurde, unterstützt diese Vermutung.

---

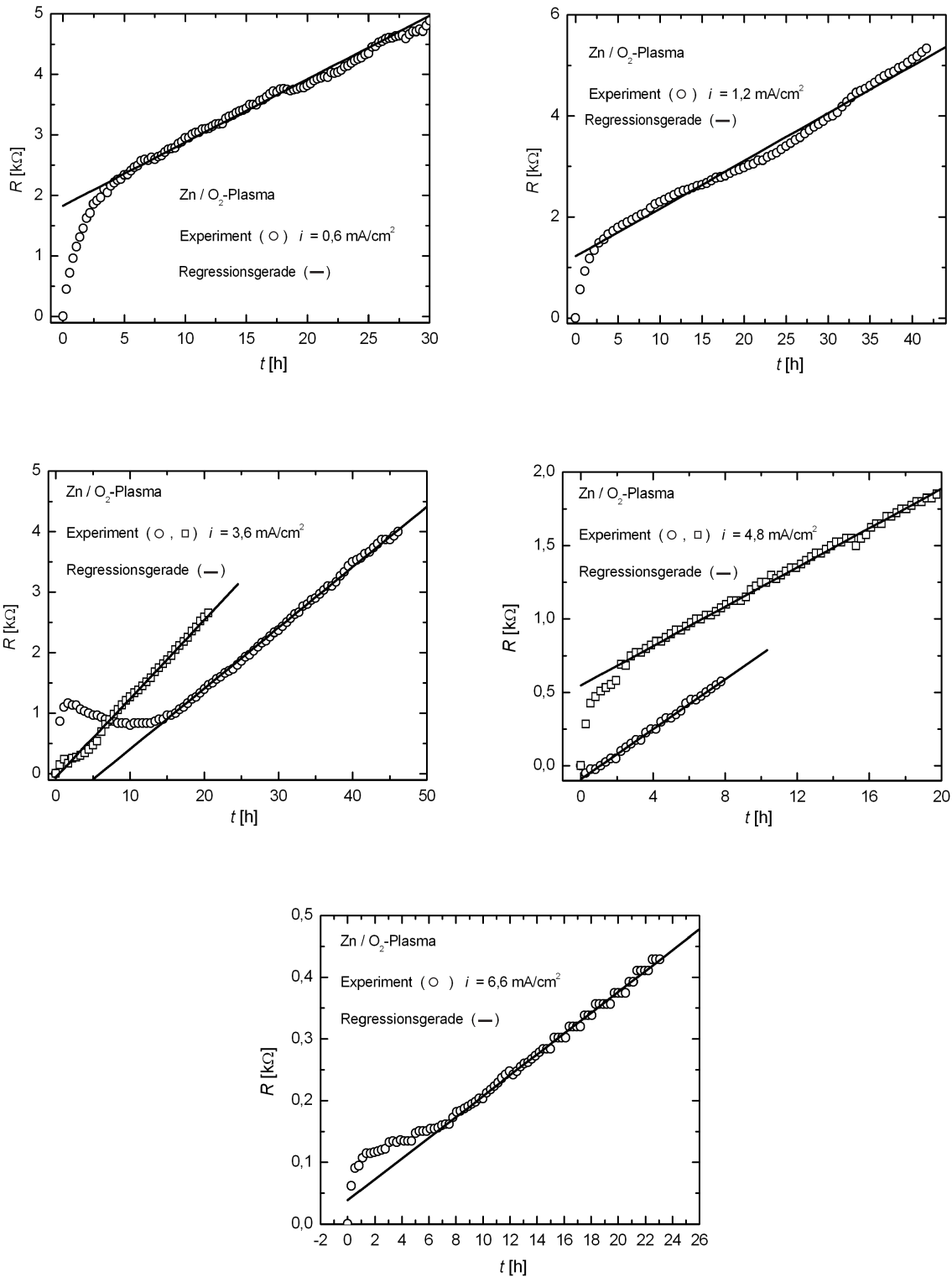
bildung (8.4) zeigt, liegen die hier zum Vergleich herangezogenen thermischen Schichtdicken weit oberhalb der in eigenen Experimenten ermittelten Werten.



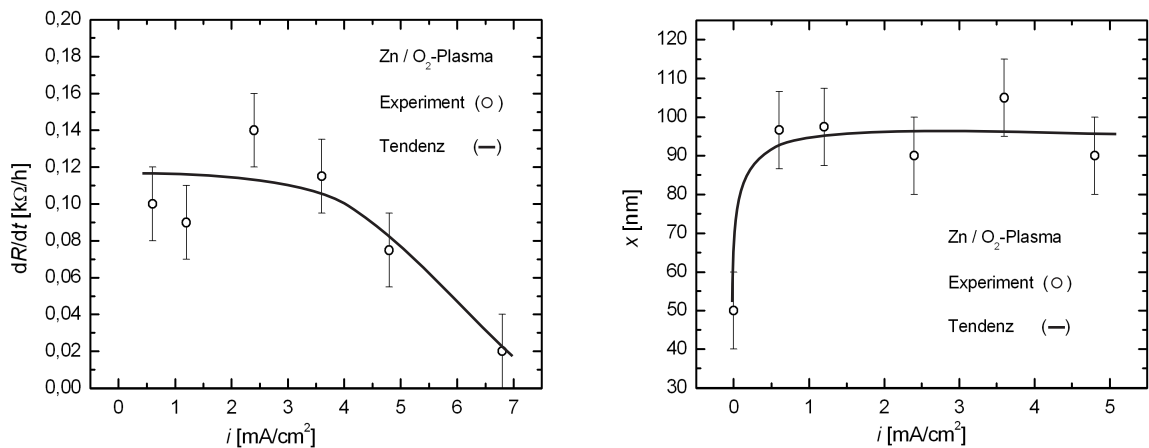
**Abb. 8.8:** Ex situ-Schichtdickenmessung von anodisch im Sauerstoffplasma oxidierten Zinkproben. Gezeigt sind die Ergebnisse nach Reaktionszeiten von 20–180 Stunden. Die Schichtdicke der galvanostatisch erzeugten Schichten nimmt linear zu (○). Der Vergleich mit Simulationen von thermisch bei 280 und 320 °C oxidierten Proben zeigt, dass sich die Wachstumskinetiken grundlegend unterscheiden ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

Eine lineare Wachstumskinetik im Falle von galvanostatischen Experimenten legt immer die Vermutung nahe, dass eine Kopplung zwischen Schichtwachstum und Ladungstransport - analog dem Faradayschen Gesetz - vorliegt. Aus diesem Grund wurde der Versuch unter Verwendung unterschiedlicher Stromdichten (0,6–6,6 mA/cm<sup>2</sup>) wiederholt durchgeführt und versucht, einen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Schichtwachstum zu beobachten. Dabei wurde wieder der Spannungsabfall in situ verfolgt. Die Diagramme in Abbildung (8.9) zeigen deutlich, dass auch bei veränderter Stromdichte ein lineares Wachstum beobachtet werden kann. Dabei treten, wie schon bei den Messungen mit  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>, Schwankungen und Störungen auf. Die gemessenen Geradensteigungen sind jedoch, wie die Messungen bei 3,6 und 4,8 mA/cm<sup>2</sup> zeigen, in dem bereits diskutierten Fehlerbereich reproduzierbar.

Die Korrelation der zeitlichen Zunahme des elektrischen Widerstands und der Stromdichte ist in der linken Grafik in Abbildung (8.10) gezeigt. Es ist keine direkte



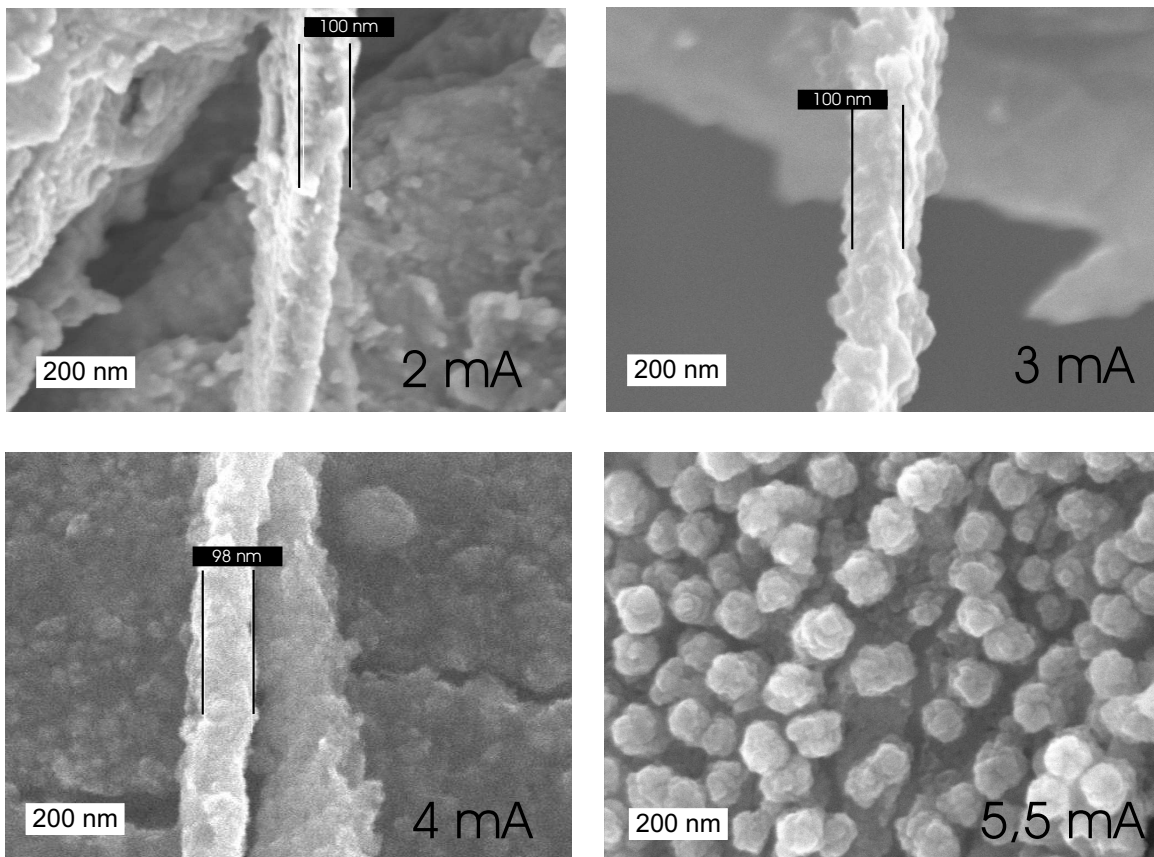
**Abb. 8.9:** In situ-Messung des elektrischen Widerstands über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der anodischen Plasmaoxidation von Zink. Gezeigt sind fünf Experimente, die bei unterschiedlichen Stromdichten ( $i = 0,6\text{--}6,6 \text{ mA/cm}^2$ ) durchgeführt wurden. Die weiteren Randbedingungen unterscheiden sich nicht ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ). Alle Messungen weisen nach spätestens 5 Stunden Reaktionszeit einen linearen Verlauf auf. Eine Ausnahme stellt eine der Messungen bei  $i = 3,6 \text{ mA/cm}^2$  da, die anfänglich eine starke Störung aufweist.



**Abb. 8.10:** Ex situ- und in situ-Analyse der Oxidationskinetik der anodischen Plasmaoxidation von Zink. Links: Es wird die mittlere zeitliche Veränderung des elektrischen Widerstands über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) als Funktion der Stromdichte (von 0,6–6,6 mA/cm<sup>2</sup>) gezeigt. Es ist kein direkter Zusammenhang zu erkennen. Bei dem Experiment mit  $i = 6,6$  mA/cm<sup>2</sup> bildet sich keine deckende Schicht aus, so dass der Messwert nicht auswertbar ist. Rechts: Dargestellt ist die Dicke der Deckschicht nach 24 Stunden Reaktionszeit. Diese ist ebenfalls von der Stromdichte unabhängig ( $i = 0,6$ – $6,6$  mA/cm<sup>2</sup>;  $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W).

Proportionalität vorhanden. Vielmehr nimmt die Steigung bei höheren Stromdichten ab und ist bei einer Stromdichte von 6,6 mA/cm<sup>2</sup> fast nicht mehr messbar. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieser Probe (Abb. 8.11) zeigt, dass sich bei dieser hohen Stromdichte keine deckende Schicht ausbildet. Aus diesem Grund ist der Potentialabfall über die Deckschicht geringer als bei Experimenten mit niedrigerer Stromdichte.

Da die zeitliche Veränderung des Deckschichtwiderstands nach den theoretischen Überlegungen direkt mit dem Schichtwachstum korreliert, deuten die Untersuchungen auf eine Unabhängigkeit der Wachstumskinetik von der Stromdichte hin. Diese Interpretation wird in der rechten Grafik in Abbildung (8.10) bestätigt. Hierzu wurden bei den oben genannten Stromdichten Proben angefertigt, bei denen jeweils nach etwa 24 Stunden Reaktionszeit die Bruchkante der erzeugten Oxidschicht elektronenmikroskopisch untersucht wurde. Dabei ist die Schichtdicke nach 24 Stunden Reaktionszeit quasi konstant (Abb. 8.11). Lediglich Experimente, die ohne oder nur mit geringen



**Abb. 8.11:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die für 24 Stunden bei unterschiedlichen anodischen Strömen (beziehungsweise Stromdichten) im Plasma oxidiert wurden. Die Morphologie der Schichten und deren Dicke stimmen überein. Lediglich die mit 5,5 mA ( $i = 6,6 \text{ mA/cm}^2$ ) oxidierte Probe hat keine deckende Schicht ausgebildet. ( $i = 2,4\text{--}6,6 \text{ mA/cm}^2$ ;  $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 280 \text{ °C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ).

Stromdichten ausgeführt wurden (geerdete Probe ( $x = 45 \text{ nm}$ ) beziehungsweise elektrisch isolierte Proben ( $x \approx 20 \text{ nm}$ )) weisen eine geringere Schichtdicke auf.

#### 8.1.4 Potentiostatische Experimente

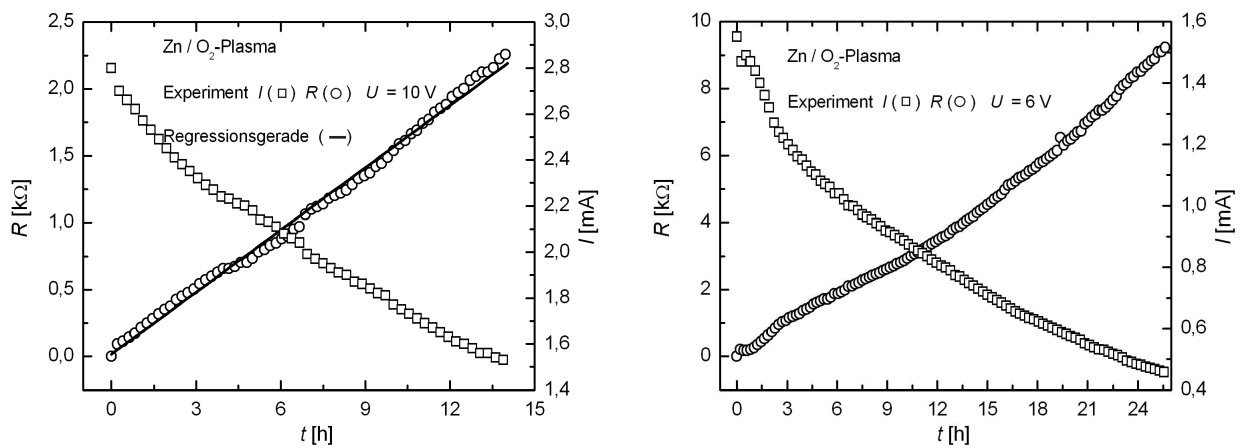
Weiterführend wurden erste Versuche zur Oxidation unter potentiostatischen, beziehungsweise voltastatischen Bedingungen durchgeführt. Abbildung (8.12) zeigt den experimentellen Befund für zwei Messungen. In den Grafiken ist jeweils der elektrische

Strom ( $I$ ) und entsprechend der Widerstand ( $R$ ) wiedergegeben. Da mit abnehmender Stromdichte auch der Potentialabfall über die Plasmarandschicht abnimmt (vgl. Kapitel 6.2), muss dieser Effekt bei der Berechnung des Deckschichtwiderstands aus  $I$  und  $U$  berücksichtigt werden. Um diesen Effekt in erster Näherung zu kompensieren, wurde der "Widerstand" der Plasmarandschicht als Funktion der Stromdichte aus einer  $I/U$ -Kennlinie ermittelt und bei der Berechnung des Deckschichtwiderstands vom Gesamtwiderstand der Zelle subtrahiert.

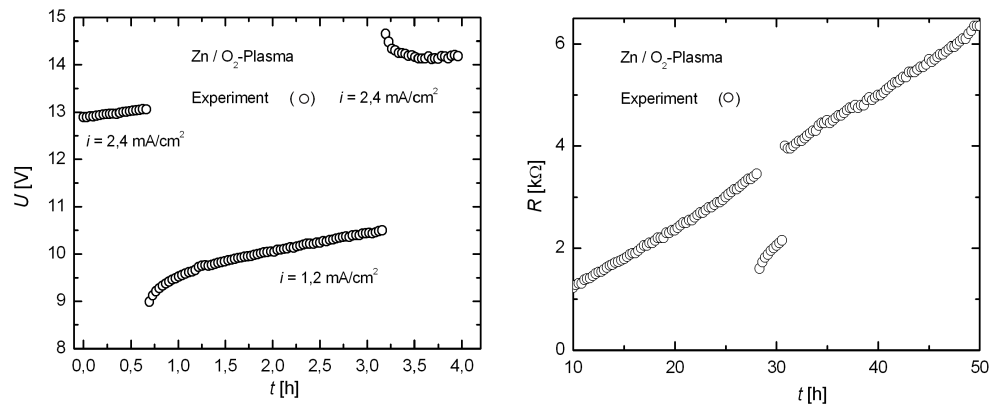
Die zeitliche Veränderung des Deckschichtwiderstands ist sowohl bei einer Spannung von 5 als auch 6 Volt linear. Dabei beträgt die Geradensteigung im Falle des Experiments mit 10 Volt etwa  $0,15 \text{ k}\Omega/\text{h}$  und ist vergleichbar mit den galvanostatischen Experimenten. Die potentiostatische Messung mit 6 V hingegen weist eine Geradensteigung von etwa  $0,25 \text{ k}\Omega/\text{h}$  auf. Mit längerer Reaktionsdauer und sinkendem Strom nimmt die Steigung jedoch stark zu. Diese Beobachtung darf nicht als ein beschleunigtes Schichtwachstum interpretiert werden. Die Ursache ist vielmehr der sich ändernde Potentialabfall über die Plasmarandschicht bei geringer werdenden Strömen. Zusammen mit der starken Krümmung und des Offsets der  $I/U$ -Kennlinie der Plasmaelektrode ist dies ein unausweichliches Defizit einer potentiostatischen Messanordnung bei geringen Strömen (vgl. Kap. 6.2).

Somit deuten sowohl galvanostatische als auch potentiostatische Experimente darauf hin, dass die Wachstumskinetik nicht durch externe elektrische Felder beeinflusst werden kann. Dennoch führt das Plasma zu einer beschleunigten Reaktion. Die beschleunigte konstante Wachstumsrate kann damit erklärt werden, dass an der Reaktion eine durch das Plasma aktivierte Spezies teilnimmt, deren Fluss auf die Oberfläche zeitlicher konstant ist. Dies können Neutralteilchen wie aktivierte Sauerstoffmoleküle oder Radikale sein. Ebenso kann der Elektronenfluss auf die Substratoberfläche zu einer beschleunigten Oberflächenreaktion führen. Aber auch der sehr geringe Strom von Sauerstoffanionen auf die Oberfläche kann zu einer erhöhten Wachstumsrate





**Abb. 8.12:** In situ-Messung des elektrischen Widerstands über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der potentiostatischen anodischen Plasmaoxidation von Zink. Gezeigt sind zwei Experimente, die bei unterschiedlichen Spannungen ( $U = 10$  &  $6$  V) durchgeführt wurden. Die weiteren Randbedingungen unterscheiden sich nicht ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 280$  °C;  $P = 215$  W). Das Ergebnis der Messung bei einem Potential von 10 Volt ist vergleichbar mit den galvanostatischen Experimenten. Die Messung bei einem Probenpotential von 6 V ist nur bedingt auswertbar, da bei zu geringen Stromdichten eine Korrektur des Spannungsabfalls über die Plasmarandschicht nur unzureichend möglich ist und sich der Potentialabfall über die Deckschicht verhältnismäßig stark ändert.



**Abb. 8.13:** In situ-Messung des Spannungsabfalls über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der anodischen Plasmaoxidation von Zink. Dabei wurde ein Sprung in der Stromstärke(-dichte) von  $i = 2,4 \text{ mA/cm}^2$  auf  $1,2 \text{ mA/cm}^2$  und zurück ausgeführt. Im linken Diagramm ist ein Teilbereich der Messung dargestellt, der die Relaxation des Spannungsabfalls erkennen lässt. Das rechte Diagramm zeigt einen größeren Teilbereich der Messung. Hier ist zu erkennen, dass die zeitliche Änderung des Spannungsabfalls nach erneutem Wechsel der Stromdichte den alten Verlauf annimmt ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 280 \text{ °C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ).

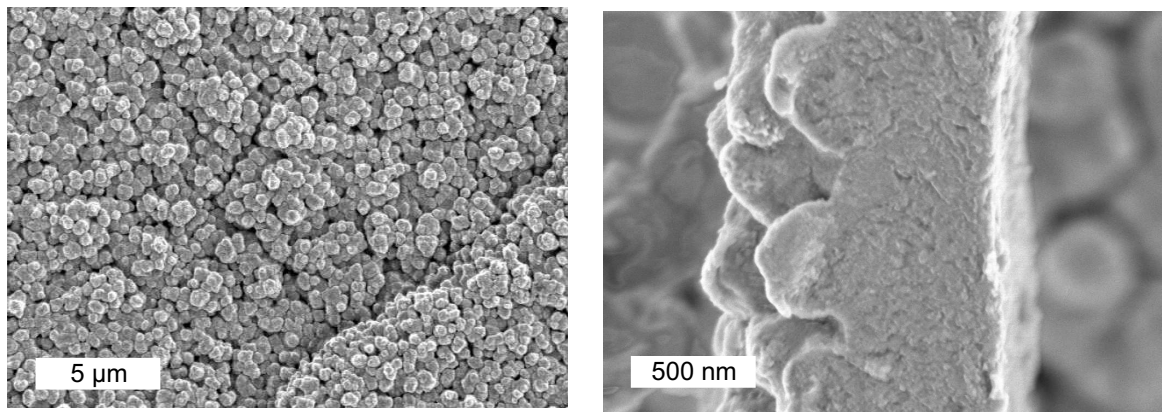
führen. Eventuell ist die Beobachtung der geringeren Reaktionsrate bei Zellen ohne externen Stromfluss und damit auch geringerem Elektronen- und Anionenfluss ein Indiz für die Beteiligung einer negativ geladenen Spezies aus der Gasphase an dem beschleunigten Einbauprozess. Eine beschleunigte Oberflächenkinetik kann aber auch auf eine Änderung der Oberflächentemperatur (lokale Aktivierung durch Ionenbeschuss) zurückzuführen sein. Zusammenfassend bedeutet dies, dass die Phasengrenzkinetik, die unter thermischen Bedingungen gehemmt ist, beschleunigt wird. Dabei liegen die Reaktionsraten allerdings noch erheblich unter denen von diffusionskontrollierten Reaktionen bei höherer Temperatur.

### 8.1.5 Relaxationsexperimente

Ergänzend zu den Experimenten unter galvanostatischen Bedingungen soll noch eine Beobachtung geschildert werden, die jeweils gemacht werden konnte, wenn während

des Experiments die Stromstärke sprunghaft geändert wurde. Das linke Diagramm in Abbildung (8.13) zeigt das beobachtete Verhalten. Reduziert man während des Experiments die Stromdichte merklich, so verringert sich auch der Spannungsabfall über die Messzelle. Dessen weiterer Verlauf zeigt allerdings die Eigenschaft einer Relaxation, indem er zunächst wieder stark zunimmt und sich dann einem gemäß dem Experiment erwarteten stetig steigenden Verlauf annähert. Dieser Vorgang benötigt etwa 0,5–1 Stunde. Erhöht man im weiteren Verlauf des Experiments den Strom wieder auf den ursprünglichen Wert, so liegt der Spannungsabfall zunächst über dem extrapolierten Wert aus der ersten Phase mit hoher Stromdichte. Im Zeitraum von 0,5–1 Stunde nähert sich der Verlauf der ursprünglichen Geradensteigung wieder an. Dies ist in der rechten Grafik von Abbildung (8.13) zu erkennen. Dabei ist in den Grenzen der experimentellen Genauigkeit kein Versatz zu dem ursprünglichen Verlauf zu beobachten. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich das Deckschichtwachstum in der Periode mit geringerer Stromdichte nicht verringert hat.

Für die beobachtete Relaxation können mehrere Ursachen verantwortlich sein. So kann die veränderte Stromstärke die Eigenschaften des Plasmas beeinflussen. Dieser Effekt sollte jedoch erheblich schneller eintreten beziehungsweise das System sollte sich erheblich schneller equilibrieren. Außerdem sollte der Effekt bei einer Referenzmessung mit einer Platinelektrode ebenfalls auftreten. Hier konnte diese Beobachtung jedoch nicht gemacht werden. Desweiteren wurde auch eine Änderung der Plasmatemperatur um 1–2 °C gemessen. Diese tritt jedoch sehr schnell auf, so dass der über eine Stunde andauernde Relaxationsvorgang nicht durch einen Temperatureffekt begründet werden kann. Dies legt es nahe, die Ursache in einer Veränderung der elektronischen Struktur der Oxidschicht zu suchen. Im Falle von phasengrenzkontrollierten Reaktionen stellt ein elektrochemisches Oxidationsexperiment eine Polarisationszelle dar. Eine Veränderung des angelegten Potentials oder des elektrischen Stromes führt zu einer Änderung der chemischen Potentiale der beteiligten Spezies an der blockierten Phasengrenze und setzt sich in das Material fort. Die Zeit bis es zur Gleichgewichtseinstellung kommt,



**Abb. 8.14:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die plasma-anodisch für 72 Stunden oxidiert wurde. Dabei war die Plasmaleistung im Vergleich zu anderen Experimenten um 20% erhöht. Die Deckschicht misst etwa  $700\ \mu\text{m}$  und ist an der Oberfläche stark strukturiert ( $M = 5\ 000$  und  $50\ 000$ ;  $T \approx 355\ ^\circ\text{C}$ ;  $p = 0,2\ \text{mbar}$ ;  $P = 275\ \text{W}$ ;  $i = 2,4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ).

hängt von der Dicke der Oxidschicht und dem Diffusionskoeffizienten des Zinkions ab ( $t_{\text{eq}} \simeq \frac{5L^2}{\pi^2 D_s}$ ) [35]. Somit lässt eine Relaxationszeit ( $t_{\text{eq}}$ ) von etwa 30 Minuten bei einer Schichtdicke von  $100\ \text{nm}$  auf einen Diffusionskoeffizient von  $10^{-14}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  schließen. In der Größenordnung stimmt dies mit Diffusionskoeffizienten aus der Literatur überein.<sup>2</sup>

### 8.1.6 Einfluss der Plasmadichte

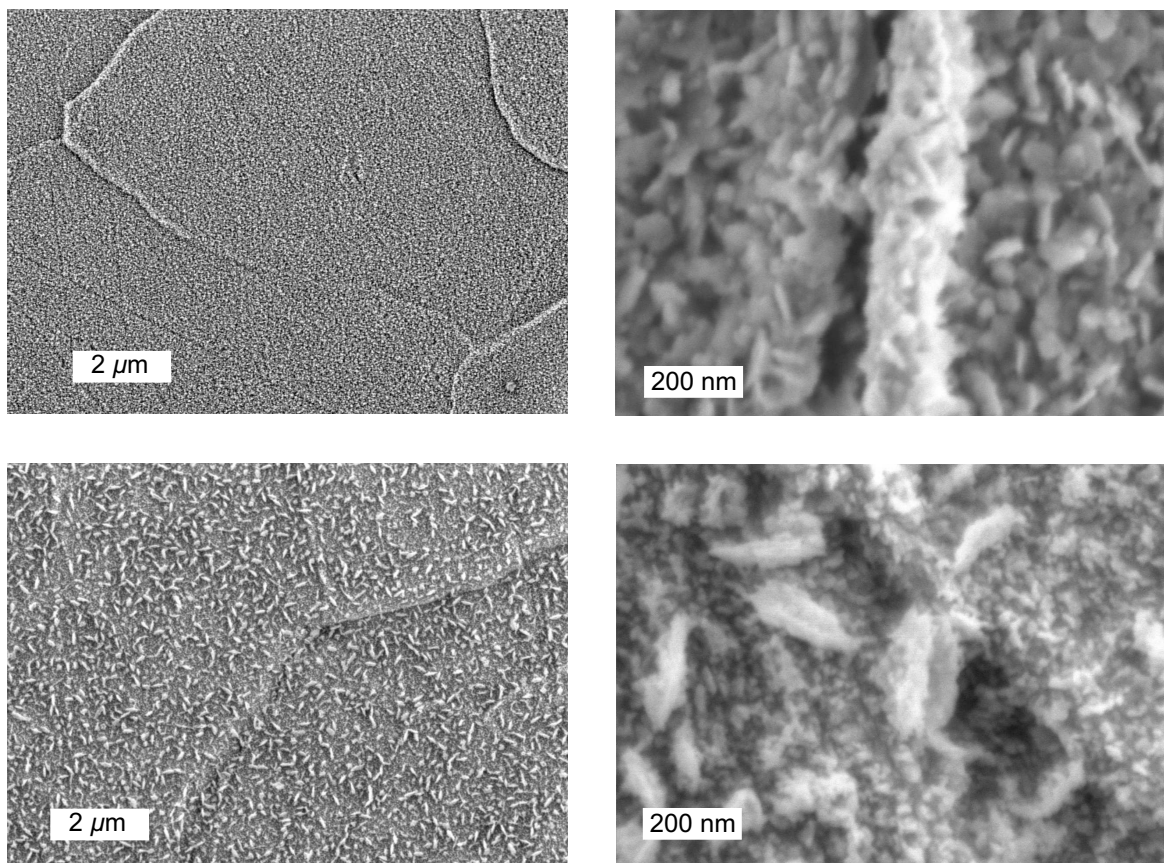
Eine einfache Versuchsreihe, bei der die Plasmaeigenschaften geändert wurden, sollte zunächst näheren Aufschluss über den Einfluss des Plasmas geben. Dazu wurden Experimente bei erhöhter und verringerter Plasmaleistung in verschiedenen Gas-mischungen durchgeführt. Das Ergebnis für eine um 20% erhöhte Plasmaleistung ist in Abbildung (8.14) dargestellt. Die Morphologie der Oberfläche weist eine erhebliche Veränderung auf. Dabei besteht diese weiterhin aus Partikeln. Diese sind jedoch mit

<sup>2</sup>Ein Vergleich mit Diffusionskoeffizienten aus der Literatur ist nur bedingt zulässig, da diese bei erheblich höheren Temperaturen bestimmt wurden. Die Aktivierungsenergie, die man benötigt, um zu niedrigeren Temperaturen zu extrapolieren, ist zudem mit großen Toleranzen behaftet. Extrapoliert man für eine erste Abschätzung die Werte aus der Publikation von Strassacker [68], so erhält man ebenfalls einen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-14}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  bei  $300\ ^\circ\text{C}$ .

mehreren 100 nm Durchmesser erheblich größer als die zuvor beobachteten Partikel bei verminderter Plasmaleistung. Die Schichtdicke liegt nach 72 Stunden bei etwa  $0,7 \mu\text{m}$  und damit im Bereich einer diffusionskontrollierten Oxidation von Zink bei etwa  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tatsächlich kommt es durch die erhöhte Plasmaleistung zu einer sprunghaft Erhöhung der Temperatur auf etwa  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Somit kann hier nicht unterschieden werden, ob die Veränderungen nur auf einem Temperatureffekt oder ergänzend auf eine erhöhte Konzentration aktivierter Plasmaspezies zurückzuführen ist. Dabei muss auch bedacht werden, dass die erhöhte Plasmaleistung zu einem erhöhten Sputtereffekt führen kann. Dieser könnte die amorphe Struktur des Oxids und die stark strukturierte Oberfläche mit  $500 \text{ nm}$  tiefen Mulden erklären. In der Summe liefert das Experiment keine in Hinsicht auf den Einfluss des Plasmas interpretierbaren Ergebnisse.

Das Ergebnis des Versuchs mit verringerter Plasmaleistung ( $-20\%$ ) ist in den oberen Bildern von Abbildung (8.15) gezeigt. Die unteren Bilder der Abbildung zeigen die Oberfläche einer Probe, die in einem  $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Plasma oxidiert wurde. Die Gase waren dabei im Verhältnis 1:1 gemischt. Beide Experimente sollten zum einen durch die geringere Plasmaleistung, zum anderen durch die Verdünnung mit  $\text{N}_2$  die Anzahl aktivierter Sauerstoffatome und -moleküle reduzieren. Das Ergebnis ist jedoch nicht eindeutig. Zwar nimmt die Schichtdicke der Oxidschicht mit geringerer Plasmaleistung ab (ca.  $55 \text{ nm}$  nach 72 Stunden), aber auch hier kann dies an einer um nur wenige Grad erniedrigten Temperatur liegen. Die Schichtdicken, die aus dem Experiment mit gemischtem Plasma resultieren, sind mit denen, die mit geringer Plasmaleistung erzeugt wurden, vergleichbar. Somit geben die Messungen den erwarteten Trend zu einer vergleichsweise langsameren Oxidation wieder.

Obwohl bei beiden Experimenten mit Sicherheit die Konzentration der aktiven Plasmaspezies reduziert war, ist aufgrund der galvanostatischen Versuchsanordnung der Fluss von Elektronen auf die Substratoberfläche unverändert. Da die Reaktionsrate allerdings abnimmt, kann im Umkehrschluss gefolgert werden, dass der Elektronenfluss



**Abb. 8.15:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung zweier Zinkproben, die plasma-anodisch für 72 Stunden oxidiert wurden. Oben: Die Probe wurde bei Plasmaleistungen, die im Vergleich zu anderen Experimenten um 20% erniedrigt waren, oxidiert. Die Deckschicht misst etwa 55 nm ( $T \approx 270$  °C;  $p = 0,2$  mbar;  $P = 150$  W;  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>). Unten: Die Probe wurde in einem aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> gemischtem Plasma oxidiert. Die Schichtdicke beträgt auch hier etwa 50 nm ( $M = 10\ 000$  und  $100\ 000$ ;  $T \approx 280$  °C;  $p = 0,2$  mbar (1:1 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>);  $P = 215$  W;  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

auf die Oberfläche nicht zu einer Beschleunigung der Oberflächenreaktion führt. Ohne weitere Experimente, die den Einfluss der Temperatur in diesem Bereich genauer untersuchen, sind die Ergebnisse nur als qualitative Feststellung zu werten. Festzuhalten ist noch, dass sich auch die oberflächliche Morphologie ändert. Diese zeigt eine in Ansätzen schuppige Struktur.

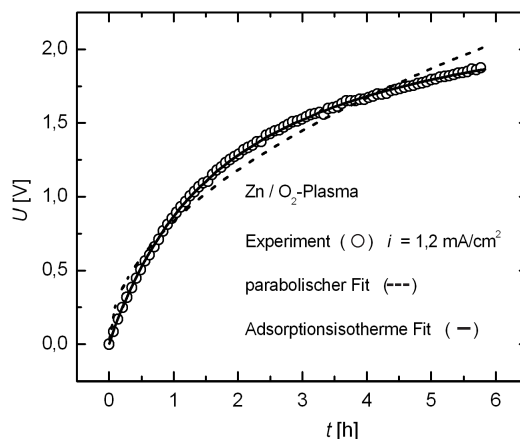
### 8.1.7 Interpretation der Startphase

Schon in der Abbildung (8.9) konnten unterschiedlich stark ausgeprägte Startphasen beobachtet werden. Abbildung (8.16) zeigt diesen Anlaufprozess exemplarisch für eine Messung bei  $i = 1,2 \text{ mA/cm}^2$ . Der in diesem Bereich gemessene Spannungsabfall kann nicht als direkt proportional zur Schichtdicke betrachtet werden. Deshalb ist in dieser Grafik nicht der elektrische Widerstand, sondern der gemessene Spannungsabfall dargestellt. Neben einer Information über die Schichtdicke fließt in die Messung auch eine Änderung beziehungsweise Ausbildung des Oberflächenpotentials, des Bedeckungsgrads der Oberfläche und eine Veränderung des spezifischen Widerstands der Schicht ein. Da die Zusammenhänge zwischen diesen Größen nicht bekannt sind, kann die Messung an dieser Stelle nur qualitativ diskutiert werden. Charakteristisch für den Verlauf des Spannungsabfalls ist eine steile, annähernd lineare Startphase, nach der sich die Steigung abschwächt. Dies entspricht in etwa der Charakteristik des Sättigungsverhaltens bei der Gasadsorption (Gl. 8.1), so dass die entsprechende Gleichung (Adsorptionsisotherme) den Verlauf qualitativ in guter Übereinstimmung wiedergibt.

$$N = \frac{ap}{1 + bp} \quad (8.1)$$

Hierzu sind der Bedeckungsgrad ( $N$ ) gegen den Spannungsabfall ( $V$ ) und der Druck ( $p$ ) gegen die Zeit ( $t$ ) getauscht ( $a$  und  $b$  sind Konstanten). Diese Beschreibung gibt rein qualitativ den Zusammenhang von Reaktionszeit und Spannungsabfall wieder. Hieraus kann allerdings kein weiterer Aufschluss über die Bedeckung, die Schichtdicke oder gar die Wachstumskinetik gewonnen werden. Nur wenn man davon ausgeht, dass nur ein Prozess für die zeitliche Veränderung des Potentialabfalls in der Startphase verantwortlich ist, kann dessen Kinetik anhand des zeitlichen Verlaufs des Potentialabfalls interpretiert werden.

Anstelle eines zunehmenden Bedeckungsgrads kann die Charakteristik der Startphase auch durch die zu Beginn der Versuche vorhandene dünne Oxidschicht auf der Substratoberfläche (siehe Kapitel 8.1.8) erklärt werden. Diese relaxiert beziehungsweise oxidiert



**Abb. 8.16:** In situ-Messung des Spannungsabfalls über die Messzelle (Zn|ZnO|O<sub>2</sub>-Plasma|Pt) während der Startphase einer galvanostatischen anodischen Plasmaoxidation von Zink. Gezeigt wird die zeitliche Veränderung des Spannungsabfalls. Dieser kann mit einer Gleichung analog der Langmuirschen Gasadsorptionsisotherme qualitativ beschrieben werden ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 280 \text{ °C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ).

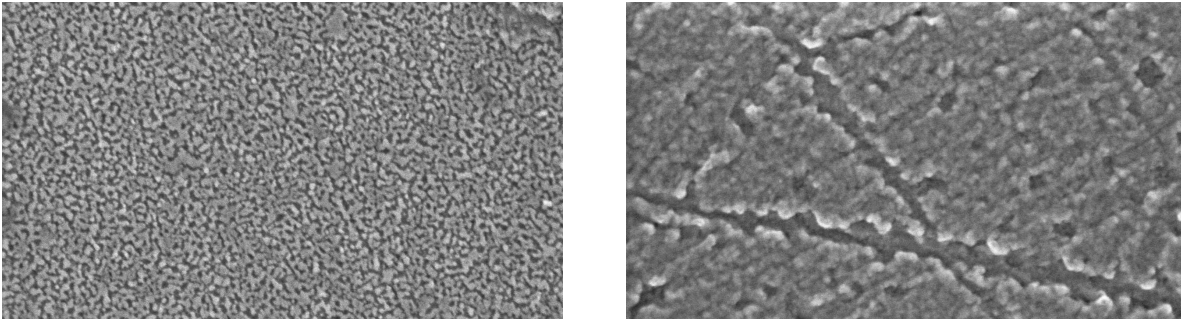
durch ein Umschalten von einer kathodischen auf eine anodische Polarisation zu Versuchsbeginn. Wenn dieser Prozess durch eine Phasengrenzreaktion limitiert ist, würde dieser Prozess zunächst linear verlaufen und sich später einer Sättigung nähern. Dies ist eine weitere Möglichkeit, die die beobachtete  $U/t$ -Charakteristik der Startphase analog der modifizierten Adsorptionsisotherme erklären kann.

Somit gibt Gleichung (8.1) die  $U/t$ -Charakteristik der Startphase phänomenologisch wieder, erlaubt aber keinen eindeutigen Rückschluss auf die stattfindenden Prozesse und deren Kinetik.

### 8.1.8 Kathodische Oxidation

Vor der Durchführung der oben gezeigten Experimente wurde an die Probe immer zunächst ein kathodisches Potential angelegt. Die Absicht dabei war, das Wachstum der Schicht zu unterdrücken. Betrachtet man jedoch eine Probe, die auf diese Weise 24 Stunden behandelt wurde, so erkennt man eine deutliche Produktschicht mit schwammartiger Morphologie von einigen Nanometern Dicke (8.17). Da die Bildung einer Oxidschicht in

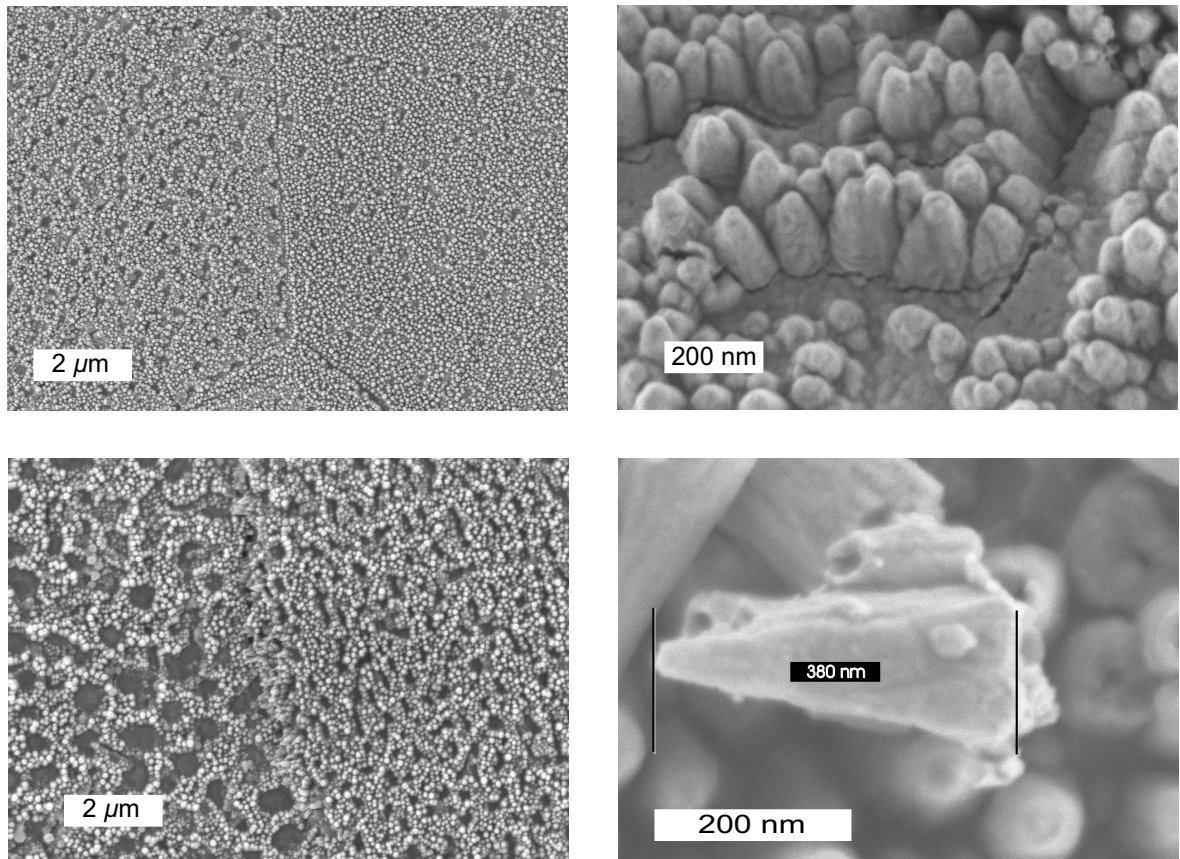




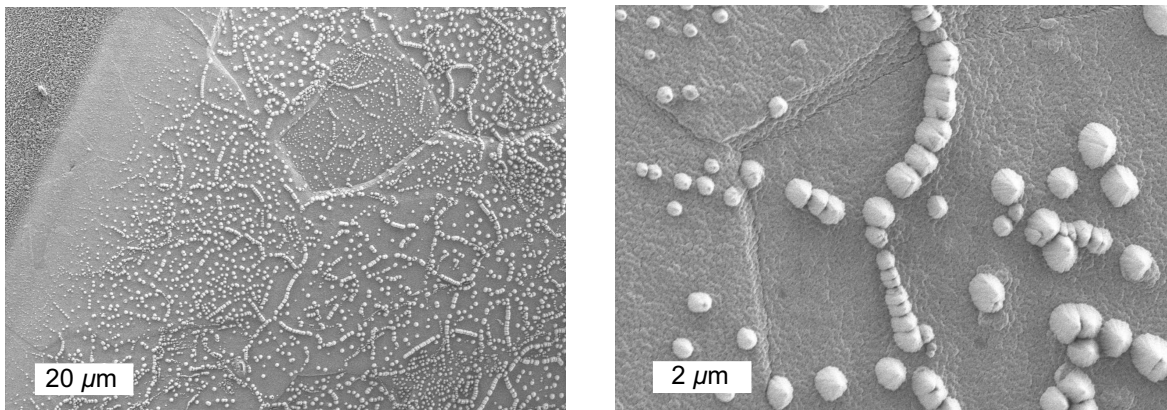
**Abb. 8.17:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung zweier Zinkproben, die plasma-kathodisch behandelt wurden. Das linke Bild zeigt eine Probe, die für 30 min bei einem kathodischen Potential von  $-100$  Volt oxidiert wurde. Die Probe im rechten Bild wurde für 25 Stunden oxidiert. Das Potential betrug  $-20$  Volt ( $M = 50\ 000$ ;  $T \approx 280$  °C;  $p = 0,2$  mbar;  $P = 215$  W).

dieser Art nicht erwartet wurde, wurden weitere Experimente mit kathodischem Potential durchgeführt. Abbildung (8.18) zeigt zwei Experimente unterschiedlicher Dauer (5 und 25 Stunden) die bei einem Potential von  $-100$  Volt ausgeführt wurden. Wie auf der rechten Seite der Abbildung zu erkennen ist, wird die Oberfläche von einer Art Säulen- oder Kegelstruktur bedeckt. EDX-Messungen zeigen, dass es sich dabei um ZnO handelt. XRD-Messungen zeigen jedoch keine Reflexe, die kristallinem ZnO zugeordnet werden können. Die Übersichtsaufnahmen auf der linken Seite der Abbildung zeigen, dass die Oberfläche nach dem Experiment deckend mit diesen Strukturen bedeckt ist. Die Dichte der Bedeckung hängt vermutlich von der Orientierung des Substrats ab, denn diese wechselt an definierten Grenzlinien schlagartig. Die Höhe der Kegel steigt offensichtlich mit der Dauer des Experiments. Das rechte Bild in Abbildung (8.17) zeigt ein nach 30 Minuten beendetes Experiment. Hier sind noch keine Kegelstrukturen erkennbar. Die Oberfläche weist vielmehr noch eine Ähnlichkeit mit einer bei  $-20$  Volt für 24 Stunden behandelten Proben auf, wie sie im linken Bild der Abbildung (8.17) gezeigt wird.

Um zu klären, ob Sputterprozesse an der Ausbildung der Kegelstrukturen beteiligt sind, wurden kathodische Experimente in einem Stickstoffplasma wiederholt. Wie Abbildung (8.19) zeigt, tritt die zuvor beobachtete Strukturierung der Oberfläche bei



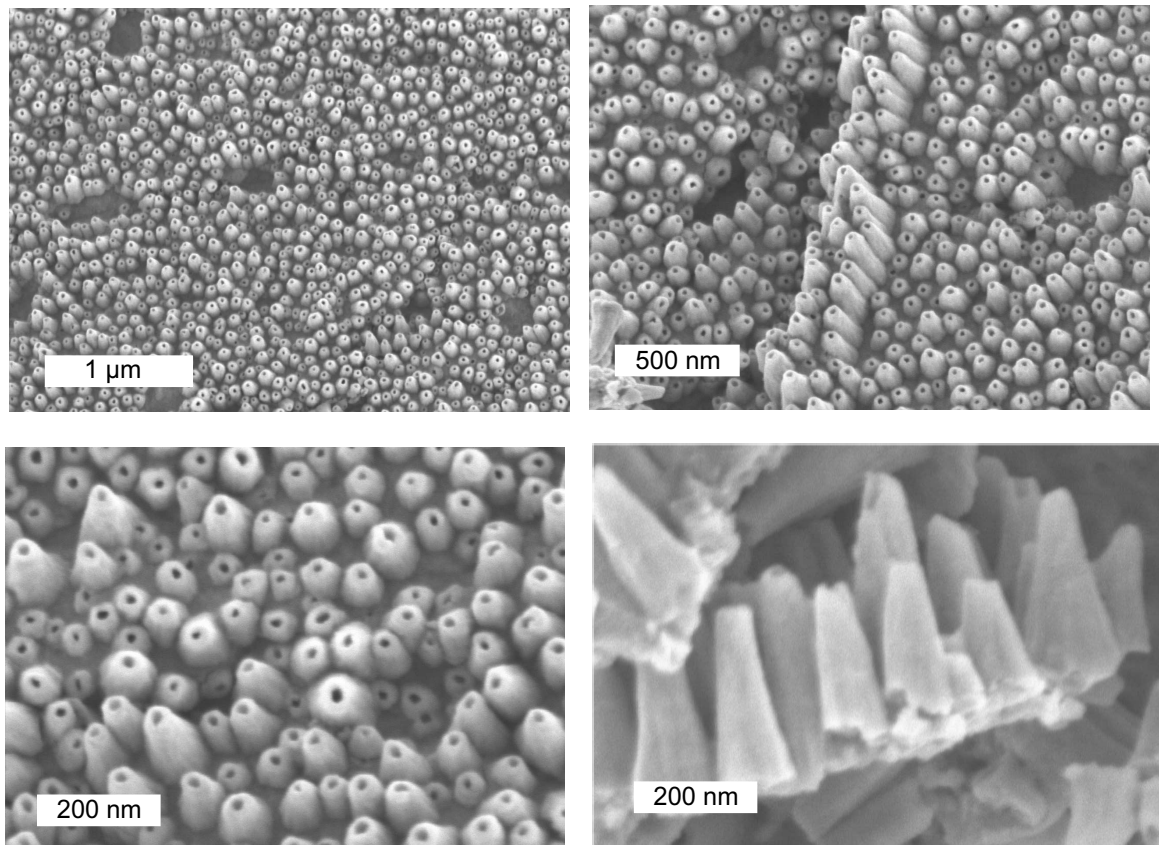
**Abb. 8.18:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung zweier Zinkproben, die plasma-kathodisch für 5 bzw. 25 Stunden oxidiert wurden. Die oberen Bilder zeigen eine Probe, die für 5 Stunden auf kathodischem Potential ( $U = -100$  V) oxidiert wurde ( $M = 10\ 000$  und  $100\ 000$ ). Die Probe auf den unteren Bildern wurde für 25 Stunden oxidiert ( $M = 10\ 000$  und  $200\ 000$ ;  $T \approx 280$  °C;  $p = 0,2$  mbar;  $P = 215$  W).



**Abb. 8.19:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die in einem Stickstoffplasma auf kathodischem Potential ( $U = -100\text{ V}$ ) für 24 Stunden behandelt wurde. Die raue Oberfläche zeigt deutliche Spuren des Sputterprozesses. Außerdem tritt eine Dekorierung der Oberfläche durch oxidische Kegel auf ( $M = 1\ 000$  und  $50\ 000$ ;  $T \approx 280\text{ °C}$ ;  $p = 0,2\text{ mbar (N}_2)$ ;  $P = 215\text{ W}$ ).

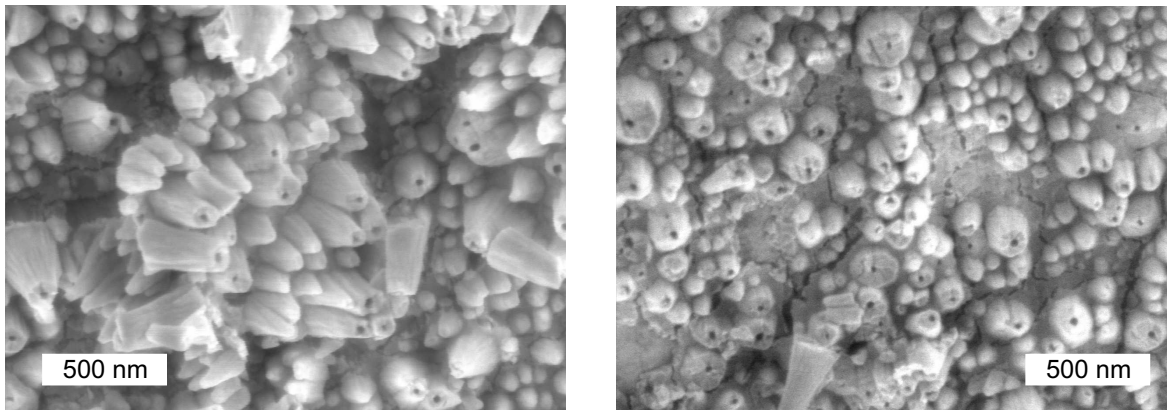
diesem Experiment nicht auf. Dafür ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche durch das Plasma angeätzt wurde. So ist die Oberfläche schwammartig aufgeraut und es sind Stufen zu erkennen, die sich zwischen zwei Körnern des Substrats ausgebildet haben könnten. Außerdem ist die Oberfläche von oxidischen flachen Kegeln übersät, die sich allerdings an Linien und Kanten anhäufen, so dass man den Eindruck einer dekorierten Oberfläche bekommt. Es wird aber auch deutlich, dass die Entstehung der Kegel unter kathodischer Polarisation nicht allein auf Sputtereffekte zurückgeführt werden kann.

Bei der mikroskopischen Auswertung eines Experiments, das mit geringer Plasmaleistung durchgeführt wurde, fiel auf, dass die Kegel an der Spitze eine Öffnung von etwa  $20\text{ nm}$  aufweisen (Abb. 8.20). Bei der Durchführung weiterer Versuche, bei denen exakt die äußeren Versuchsbedingungen des ersten Experiments eingehalten wurden, konnten entsprechende Öffnungen nicht, beziehungsweise nicht in entsprechender Dichte gefunden werden. Deshalb wurde versucht, die Strukturen zu reproduzieren, indem weitere Experimente unter variierten Versuchsbedingungen (Plasmaleistung und Elektrodenpotential) durchgeführt wurden. Auch dies führte nicht zu der in Abbildung (8.20) gezeigte Flächendichte dieser Strukturen.



**Abb. 8.20:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die in einem Sauerstoffplasma auf kathodischem Potential ( $U = -100$  V) für 48 Stunden oxidiert wurde. Die Plasmaleistung ist in diesem Experiment um 50% reduziert. Zu erkennen ist eine flächige Belegung mit ZnO-Kegeln, die ausnahmslos in ihrer Mitte eine hohle Röhre aufweisen ( $M = 50\ 000$ ,  $30\ 000$  und  $100\ 000$ ;  $T \approx 280$  °C;  $p = 0,2$  mbar ( $O_2$ );  $P = 100$  W).

Allerdings sind bei annähernd jeder Probe unabhängig von den experimentellen Randbedingungen einzelne Kegel mit Loch zu beobachten. Teilweise treten auch ganze Bezirke mit entsprechenden Strukturen auf. Diese sind auch schon in den zuvor gezeigten Abbildungen teilweise zu erkennen (Abb. 8.18). Bei einer Probe wurde durch Kratzen mit einer Metallspritze die Oberfläche stark beschädigt und einzelne Kegel abgebrochen. Die Abbildung (8.21) dieser Stellen zeigt, dass die Löcher nicht nur an der Spitze vorhanden sind, sondern eine Art Nano-Röhre durch den gesamten Kegel bilden. Dabei weist fast



**Abb. 8.21:** Elektronenmikroskopische Charakterisierung einer Zinkprobe, die in einem Sauerstoffplasma auf kathodischem Potential ( $U = -100$  V) für 49 Stunden oxidiert und anschließend für 10 Stunden bei  $300$  °C getempert wurde. Die Oberfläche wurde mit einer Metallspitze beschädigt, so dass durch Abbrechen der Kegel deren Stümpfe sichtbar werden. Diese weisen wie die Spitze des Kegels ein Loch auf ( $M = 10\ 000$  und  $100\ 000$ ;  $T \approx 280$  °C;  $p = 0,2$  mbar ( $O_2$ );  $P = 215$  W).

jeder Kegelstumpf ein Loch auf, so dass man davon ausgehen muss, dass viele Kegel eine Röhre in der Mitte aufweisen, jedoch an der Spitze verschlossen sind.

### Mögliche Entstehungsprozesse

In Abbildung (8.22) werden zwei mögliche Mechanismen für die Bildung der Hohlkegelstruktur aufgezeigt. So ist es zum einen denkbar, dass die Kegel durch Sputtereffekte gebildet werden. Gleichzeitig werden diese oberflächlich oxidiert. Dazu muss Zink aus der Kegelmittte an die Wand transportiert werden. Da der Kegel vergleichsweise sehr lang und schmal ist, kann nicht ausreichend Zink vom Substrat nachgeliefert werden. Zurück bleibt ein Loch beziehungsweise die beobachtete Röhre. Da auch andere Autoren ZnO-Röhren basierend auf einer Oxidation von Zink herstellen (vergleiche Kapitel 7.3.4) [99], wurde versucht, diesen Effekt nachträglich durch Tempern der Probe ( $T = 300$  °C für 10 Stunden) zu verstärken. Dies führte jedoch zu keiner eindeutigen Steigerung der Ausbeute an ZnO-Röhrchen.

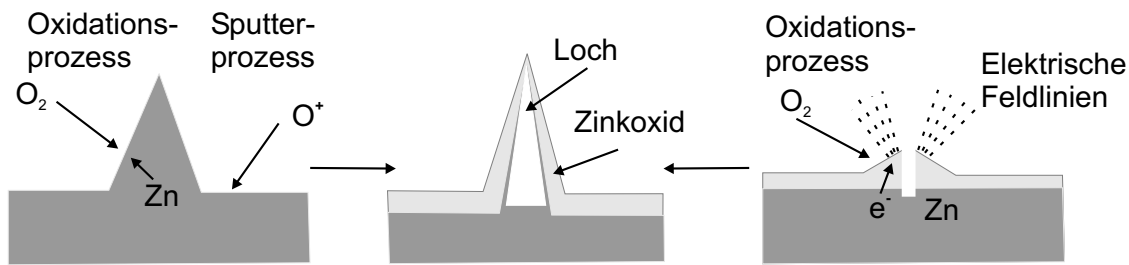
Da auf der Oberfläche auch schon kleinste Hohlkegel beobachtet werden können

(u.a. Abb. 8.20), spricht vieles gegen die Sputtereffekte als Ursprung für die Kegel mit Nano-Röhre. Aus diesem Grund wird ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen. Bei diesem wird die Ausbildung der Strukturen auf eine Reaktion im inhomogenen elektrischen Feld zurückgeführt: Bilden sich in der Frühphase der Reaktion leicht exponierte Stellen, so werden diese lokal etwas höhere Feldstärken aufweisen, sofern die Leitfähigkeit des ZnO hoch ist. Dies führt zu einem höheren Sauerstoffkationen- und Elektronenstrom in dieser Region. Dies würde zu einem sich selbstbeschleunigenden Wachstum führen, aus dem auch Oxidkegel resultieren können. Die Bildung der Röhren im Inneren kann hiermit jedoch nicht erklärt werden.

Wie in Kapitel (7.3) gezeigt wurde, gibt es auch einige Indizien dafür, dass gerade bei niedriger Temperatur die Deckschichtbildung bei kathodischer Polarisierung durch eine erhöhte Elektronenkonzentration im Oxid beschleunigt wird. Dies untermauert die Annahme, dass sich die Hohlkegel an exponierten Stellen mit hoher Felddichte und hoher Elektronenkonzentration bilden. Dies würde bedeuten, dass durch die kathodische Polarisierung die Oberflächenkontrolle der Reaktion umgangen oder zumindest vermindert werden konnte. Gegen diese Theorie spricht wiederum, dass das Kegelwachstum erst bei hohen kathodischen Potentialen auftritt ( $U \gg 20 \text{ V}$ ). Anhand der vorhandenen Versuche kann eine Entscheidung, was genau zu der Ausbildung der Hohlkegel führt, nicht geklärt werden.

### 8.1.9 Zusammenfassung

Die Oxidation von Zink in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma zeigt eine im Vergleich zu thermischen Experimenten stark beschleunigte Reaktionskinetik. Dabei tritt im Gegensatz zu thermischen Experimenten eine lineare und keine logarithmische Oxidationskinetik auf. Der Wechsel zu einer linearen Oxidationskinetik ist ein Beleg dafür, dass es sich bei der Beschleunigung der Reaktion nicht um einen Temperatureffekt handelt, der ein parabolisches oder weiterhin logarithmisches Wachstum erwarten lässt.



**Abb. 8.22:** Schematische Zeichnung zur theoretischen Entwicklung der ZnO-Röhren. Links: Die Kegelstruktur wird aufgrund von Sputtereffekten gebildet. Bei der Oxidation der Kegel bilden diese eine Oxidschicht und bilden im Inneren einen Hohlraum. Rechts: Die Oxidation findet an exponierten Stellen statt, wobei eventuell elektrische Felder und der damit verbundenen Teilchenfluss die Reaktion beschleunigt. So kommt es zur Bildung morphologischer Unebenheiten.

Galvanostatische und potentiostatische Experimente der anodischen Plasmaoxidation zeigen ein lineares Wachstum der Deckschicht und belegen damit, dass es sich trotz der Beschleunigung der Reaktion immer noch um eine phasengrenzkontrollierte Reaktion handelt. Da trotz der Variation der Stromdichte und damit des Elektronenstroms aus dem Plasma die Wachstumsrate unverändert bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass keine Elektronen aus dem Plasma an der Beschleunigung der Einbaukinetik beteiligt sind. Obwohl der Einfluss der Plasmadichte auf die Reaktionsrate nur bedingt systematisch untersucht werden konnte, wurde doch gezeigt, dass die Reaktionsrate bei geringerer Plasmadichte abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass durch das Plasma aktivierte Spezies, wie zum Beispiel Sauerstoffradikale, für die erhöhte Reaktionsrate und die beschleunigte Deckschichtbildung verantwortlich sind.

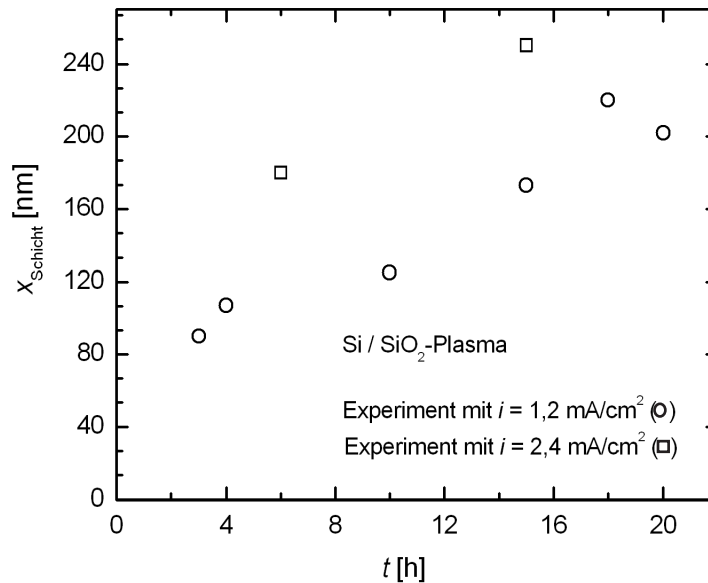
Die kathodische Plasmaoxidation von Zn führt zur Bildung von ZnO-Hohlkegeln auf der Oberfläche. Als Ursache hierfür werden sowohl Sputtereffekt als auch eine im inhomogenen elektrischen Feld beschleunigte Reaktion vorgeschlagen. Die Tatsache, dass unter kathodischer Polarisierung ein schnelles ZnO-Wachstum stattfindet, deutet darauf hin, dass die Elektronenkonzentration im ZnO maßgeblich die Oberflächenreaktion beeinflusst.

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik konnte das vom Autor vorgestellte Verfahren der in situ-Schichtdickenmessung mittels Plasmaelektrode erfolgreich eingesetzt werden.

## 8.2 Plasma-elektrochemische Oxidation von Silicium

In dieser Arbeit wurde die Oxidation von Silicium im Sauerstoffplasma einer Mikrowellen-*Downstream*-Quelle untersucht. Dabei stand vor allem die Überprüfung der Anwendbarkeit der in Kapitel (6.2) beschriebenen und im Falle der Oxidation von Zink bereits verwendeten in situ-Schichtdickenbestimmung anhand von elektrischen Widerstandsmessungen im Vordergrund. Dazu wurden die Messergebnisse mit gängigen Modellvorstellungen der Literatur verglichen. Ergänzend wurde versucht, den beobachteten Verlauf des Schichtwachstums mit einer allgemein gültigen Kinetik basierend auf Diffusion und Drift im elektrischen und chemischen Potentialgradienten (Kapitel 5: quasi-parabolisches Wachstum) zu erklären. Für die Versuche wurde die in Kapitel (2) beschriebene Apparatur verwendet. Es wurden Oxidationsexperimente sowohl mit galvanostatischer als auch potentiostatischer Messanordnung durchgeführt. Der Gasdruck (Sauerstoff) und die Mikrowellen Plasmaleistung ( $p = 0.2$  mbar und  $P = 215$  W) wurden konstant gehalten, so dass das Plasma bei allen Versuchen als unveränderter Elektrolyt aufgefasst werden kann. Als Substrat dienten Silicium-Einkristalle (p-dotiert, (111) orientiert) mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Proben wurden durch Beheizen des Probenhalters auf konstanter Temperatur gehalten ( $T \approx 380^\circ\text{C}$ ). Nach Erzeugung des Plasmas wurde 2 Stunden gewartet, bis die Leitfähigkeit des Plasmas als stationär angesehen werden konnte. Während dieser Zeit wurde ein kathodisches Potential ( $U = -10$  V) an das Substrat angelegt, um eine Oxidschichtbildung zu unterdrücken, beziehungsweise um Verunreinigungen durch Sputtern von der Oberfläche zu entfernen. Die Reaktionszeit wurde zwischen 1 und 24 Stunden variiert. Nach dem Versuch wurde die Schichtdicke ex situ anhand der Analyse von Querschnitten bestimmt. Dazu wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM, LEO Gemini 982,

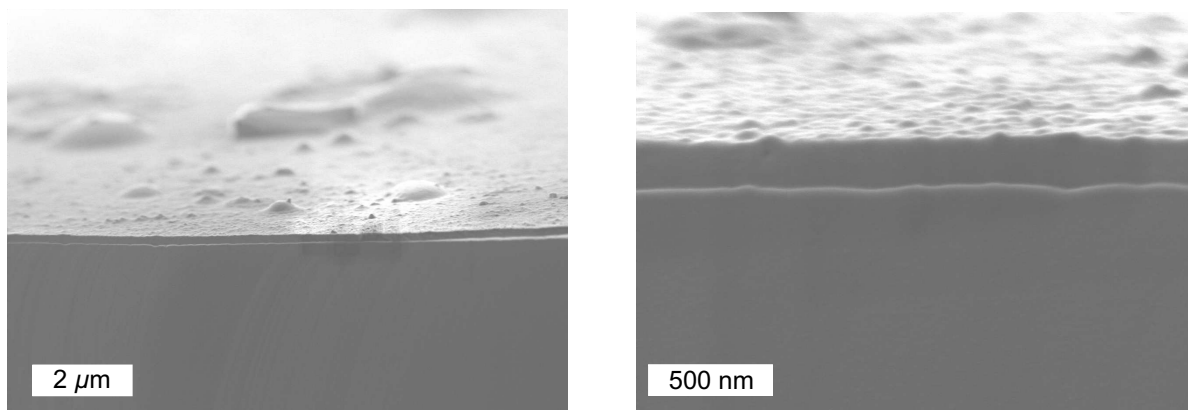




**Abb. 8.23:** Zeitliche Zunahme der Schichtdicke bei der Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ °C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ). Gezeigt sind Messungen bei zwei Stromdichten ( $i = 1,2$  u.  $2,4 \text{ mA/cm}^2$ ). Bei höherer Stromdichte nimmt die Schichtdicke schneller zu.

Deutschland) verwendet.

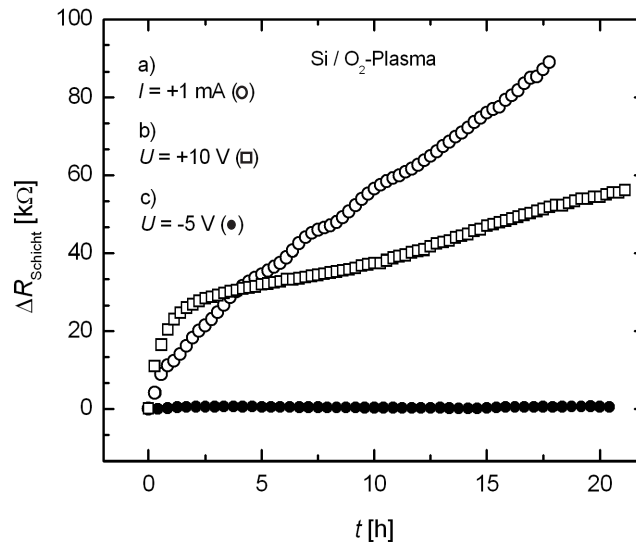
Wie Abbildung (8.23) zeigt, nimmt die Schichtdicke des Oxids mit der Zeit zu. Dabei weisen Proben, die bei höheren Stromdichten umgesetzt wurden, bei gleicher Reaktionszeit eine dickere Schicht auf. So kann nach 6 Stunden Reaktionszeit bei einem Experiment, das mit einer Stromdichte von  $2,4 \text{ mA/cm}^2$  umgesetzt wurde, eine Schichtdicke von  $180 \text{ nm}$  beobachtet werden. Eine Korrelation von Schichtdicke und geflossener Ladungsmenge ergibt eine Überföhrungszahl für Sauerstoff in der Größenordnung von  $t_{\text{O}^{2-}} = 1 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  ( $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,15 \text{ g/cm}^3$ ,  $i = 1,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ). Wie die Abbildung (8.24) zeigt, bildet sich eine homogene und deckende Schicht. Die Produktschicht besteht nach Auswertung des EDX-Spektrums ausschließlich aus Silicium und Sauerstoff. Verunreinigungen konnten im Rahmen der Messgenauigkeit ( $1 \%$ ) nicht nachgewiesen werden. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht weist im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe auf und ist glasartig. Eine thermische Reaktion in trockenem Sauerstoff liefert hingegen



**Abb. 8.24:** Elektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer im Sauerstoff Mikrowellenplasma anodisch oxidierten Siliciumprobe. Es ist eine deckende, glatte Oberfläche zu erkennen ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $t = 6$  h,  $i = 2,4$  mA/cm<sup>2</sup>).

bei gleicher Temperatur und Druck keine messbaren Produktschichten. Da die Werte für die Schichtdicke untereinander offensichtlich stark streuen, sollen diese Werte hier nur qualitativ gewertet werden. Eine quantitative Aussage über die Kinetik zu treffen, ist anhand der ex situ-Messungen nicht möglich.

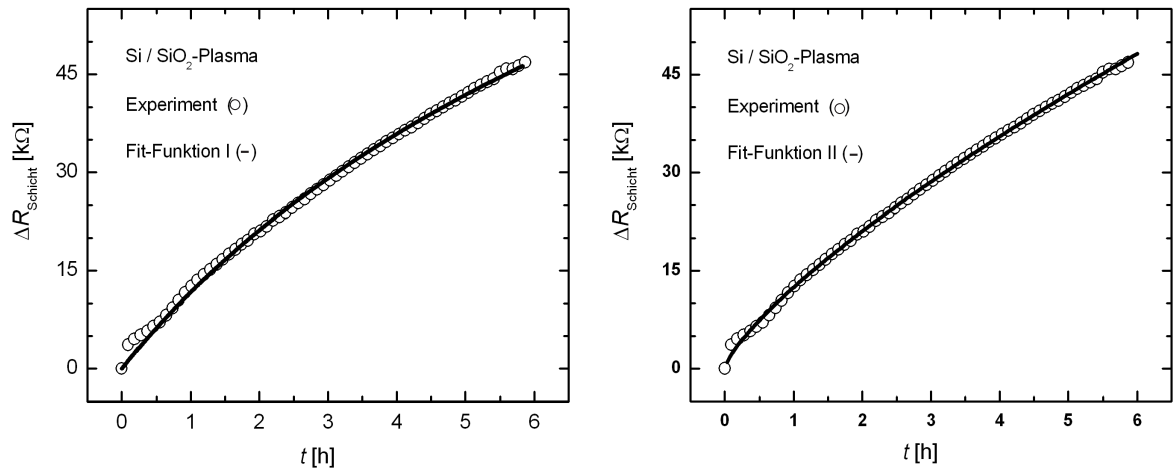
Aus diesem Grund wurde versucht, das in Kapitel (6.2) diskutierte in situ-Messverfahren, das auf der Messung des elektrischen Widerstands der Deckschicht basiert, anzuwenden. Während der galvanostatischen Oxidation wurde ein positiver Bias an die Arbeitselektrode angelegt, woraus anodische Ströme resultierten. Die angelegte Spannung variierte, so dass ein konstanter Strom während des Experiments durch das Plasma und das Substrat floss. Es wurden Experimente mit Stromdichten ( $i$ ) zwischen 0,6 und 3,6 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die angelegte Spannung variierte entsprechend zwischen 5 und 150 Volt. Während der potentiostatischen Experimente wurde der angelegte Bias konstant gehalten ( $U = -10$  bis +50 V). In der Folge nimmt der Stromfluss durch die elektrochemische Zelle während des Experiments ab. Bei den galvanostatischen Versuchen wurde der zeitliche Verlauf des Spannungsabfalls über die elektrochemische Zelle alle 5 Sekunden aufgezeichnet. Im Falle von potentiostatischen Experimenten wurde entsprechend der durch die Zelle fließende Strom verfolgt. Wie in



**Abb. 8.25:** Zeitliche Zunahme des Deckschichtwiderstands bei der Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ). Gegenübergestellt sind ein galvanostatisches Experiment (a) und ein potentiostatisches Experiment (b). Außerdem ist der Verlauf eines Experiments mit retardierendem elektrischen Feld dargestellt (c).

Kapitel (6.2) beschrieben und im Kaptitel (8.1) bereits angewandt, wurde für galvanostatische Experimente das Oberflächenpotential  $V_s$  und die spezifische Leitfähigkeit der Schicht  $\sigma$  als konstant angesehen, so dass aus den aufgezeichneten Messgrößen die Änderung des Deckschichtwiderstandes als Funktion der Zeit ermittelt werden konnte. Im Falle der potentiostatischen Experimente wurde eine Veränderung des Oberflächenpotentials berücksichtigt.

Wie Abbildung (8.25) zeigt, kann eine deutliche Änderung des so ermittelten Deckschichtwiderstands mit der Zeit beobachtet werden. Dabei zeigen die Messkurven eine starke Abhängigkeit von den elektrischen Randbedingungen. So zeigt das galvanostatische Experiment einen steilen, annähernd linearen Verlauf. Das potentiostatische Experiment zeigt zunächst einen näherungsweise logarithmischen Verlauf, der später parabolischen Charakter annimmt. Der Verlauf ist bis auf die Startphase erheblich flacher als im galvanostatischen Experiment. Im Falle eines retardieren-



**Abb. 8.26:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA). Der Messung wurden jeweils eine logarithmische (links) und eine parabolische Anpassungs-Funktion (rechts), die im Rahmen der Beschreibung der Kinetik der Siliciumoxidation gebräuchlich sind, überlagert (siehe Kapitel 7.5).

den Feldes scheint sich keine Produktschicht auszubilden. Im Folgenden soll zunächst auf die Versuche zur galvanostatischen anodischen Oxidation näher eingegangen werden.

### 8.2.1 Galvanostatische Oxidation

Abbildung (8.26) zeigt die Zunahme des Widerstands ( $\Delta R_{\text{Schicht}}$ ) der Deckschicht mit fortschreitender Reaktionsdauer ( $t$ ). Eine Beschreibung des zeitlichen Verlaufs gelingt in guter Näherung mit einem logarithmischen und einem Potenzgesetz, die aus den in der Literatur (Kapitel 7.5) am häufigsten verwendeten kinetischen Modellen resultieren. Die Formeln, die für die Anpassung verwendet wurden, sind in Tabelle (8.2.1) wiedergegeben. Dabei liefert das parabolische Potenzgesetz ( $\chi^2 = 0,12$ ) eine bessere Übereinstimmung als das logarithmische Zeitgesetz ( $\chi^2 = 0,39$ ). Am augenscheinlichsten unterscheidet sich der Anfangsbereich der Reaktion, wo das logarithmische Zeitgesetz analog zu dem Modell von Deal und Grove eine konstante Steigung ergibt. Eine Entscheidung, ob

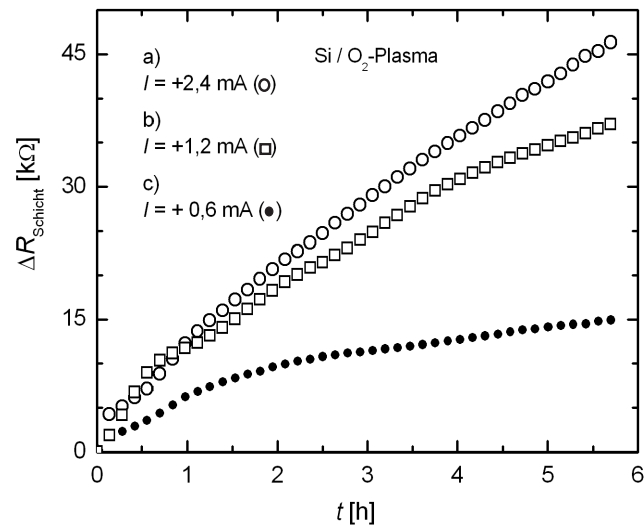
Funktion	Formel
I	$d_{ox} = A \ln(1 + Bt)$
II	$d_{ox}^n = kt$
III	$C + \frac{\Delta x - \frac{k_{Tam}}{k_{elF}} \ln(k_{elF} \Delta x + k_{Tam})}{k_{elF}} = \Delta t$

**Tab. 8.1:** Formeln der Funktionen, an die der Verlauf der Messwerte angepasst wurden. A, B, C, n,  $k_{Tam}$  und  $k_{elF}$  sind die jeweils anzupassenden Größen.

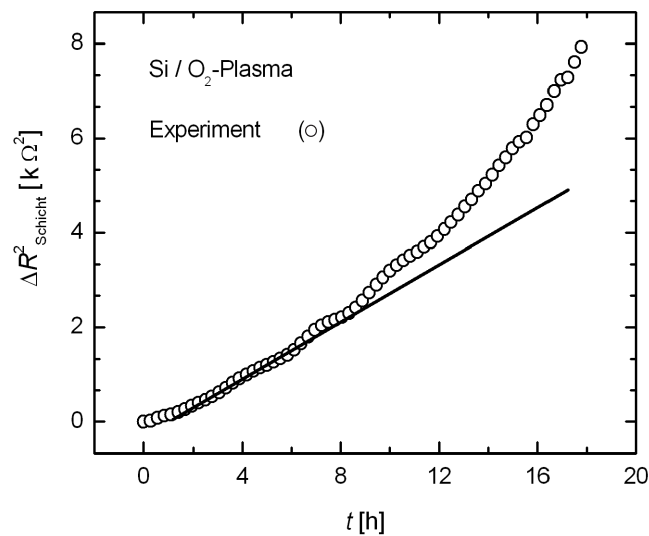
dieser oder der parabolische Ansatz hier zutreffend ist, kann anhand unserer Messdaten nicht getroffen werden, da gerade in dieser Phase des Experiments eine systematische Messungenauigkeit auftritt (Abb. 8.33). Außerdem muss noch bemerkt werden, dass die Anpassung an das Potenzgesetz für den Exponenten Werte von  $n = 1,3$  liefert. Damit liegt dieser erheblich unter dem erwarteten Wert von 2 für ein parabolisches Wachstum. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion mit fortschreitender Schichtdicke weniger stark gebremst wird, als für diffusionskontrollierte Prozesse erwartet. Dies könnte somit ein Hinweis auf eine Mischung aus Diffusionskontrolle und elektrischer Drift sein.

Abbildung (8.27) zeigt eine merkliche Steigerung der Oxidationsrate in Abhängigkeit von der Stromdichte, wie sie auch schon bei den ex situ-Untersuchungen beobachtet wurde (Abb. 8.25).

Diese Proportionalität wird, wie in Kapitel (7.5) gezeigt, auch in anderen Arbeiten beobachtet und beschrieben. Wie in Kapitel (5) gezeigt wurde, sollte bei einer galvanostatischen Oxidation ein Übergang von einem parabolischen zu einem linearen Schichtwachstum auftreten. Die parabolische Auftragung des Deckschichtwiderstandes als Funktion der Zeit deutet auf einen entsprechenden Zusammenhang im Falle der Siliciumoxidation hin (Abb. 8.28). So sind die Messwerte der ersten 8 Stunden im Rahmen der Messgenauigkeit in Übereinstimmung mit einer parabolischen Beschreibung des Schichtwachstums. Mit fortschreitender Reaktionsdauer kommt es jedoch zu einer systematischen Abweichung. Diese deutet darauf hin, dass das Wachstum nicht in



**Abb. 8.27:** Auftragung der Veränderung des Deckschichtwiderstands gegen die Reaktionszeit bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ). Gegenübergestellt sind Experimente bei unterschiedlichen Stromdichten ( $2,4 \text{ mA/cm}^2$  (a);  $1,2 \text{ mA/cm}^2$  (b);  $0,6 \text{ mA/cm}^2$  (c)).



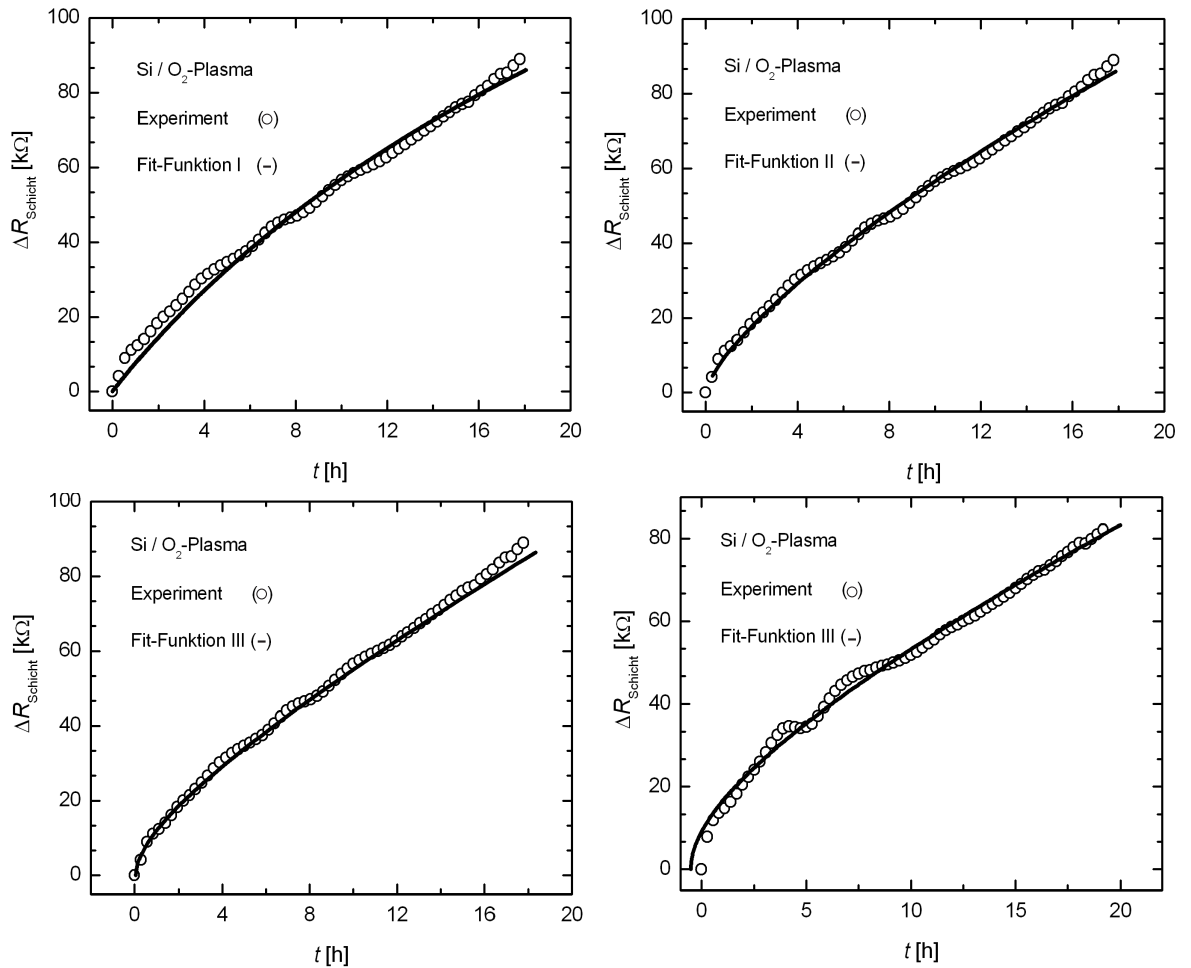
**Abb. 8.28:** Parabolische Auftragung der Veränderung des Deckschichtwiderstands gegen die Reaktionszeit bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ;  $I = 1,2 \text{ mA/cm}^2$ ). Neben den Messdaten ist eine an die Messwerten der ersten 8 Stunden angelegte Tangente dargestellt.

dem erwarteten Maße abnimmt, sondern einen konstanten Wert anstrebt, was einem linearen Wachstum entsprechen würde.

Abbildung (8.29) zeigt ergänzend zu Abbildung (8.26) die Anwendbarkeit der gebräuchlichen Wachstumskinetiken auf die Messwerte für längere Versuchsdauern. Eine Beschreibung des zeitlichen Verlaufs gelingt, wie zuvor, in guter Näherung mit dem parabolischen Wachstumsgesetz (Potenzgesetz,  $\chi^2 = 1,26$ ). Allerdings erscheint für diese längeren Versuchsdauern eine logarithmische Beschreibung für den Verlauf der Messwerte als ungeeignet ( $\chi^2 = 4,8$ ). Abbildung (8.29 unten) zeigt eine Kurvenanpassung basierend auf der theoretischen Überlegung des quasi-parabolischen Wachstumsgesetzes. Dieser Ansatz beschreibt den Verlauf der Messung, das heißt das Abklingen einer schnellen Wachstumsrate hin zu einem langsameren aber stetigen Wachstum, qualitativ sehr gut. Dies kommt quantitativ in einer geringen quadratischen Abweichung zur Geltung ( $\chi^2 = 0,02$ ). In Abbildung (8.29) ist unten rechts eine weitere Messung bei gleicher Stromdichte gezeigt, die mit diesem Modell in guter Übereinstimmung beschrieben werden kann.

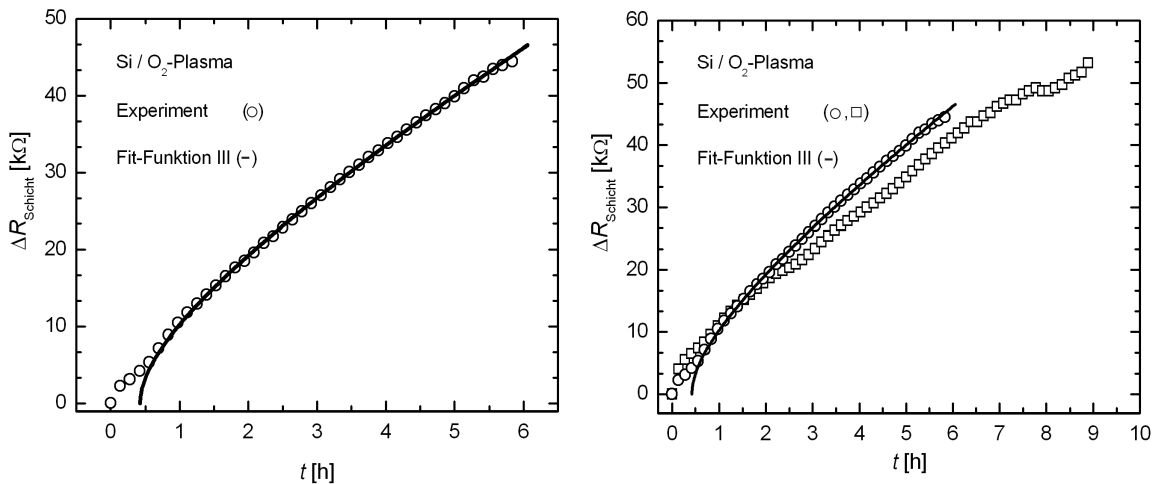
Auch bei einer Verdoppelung der Stromdichte kann das quasi-parabolische Wachstumsgesetz zur Beschreibung herangezogen werden. Dies ist in Abbildung (8.30) gezeigt. Das linke Diagramm dieser Abbildung zeigt zum Vergleich eine Messung, die Störungen aufweist. Wie auch schon bei der Oxidation von Zink gezeigt oder in Abbildung (8.29) zu erkennen, sind solche Störungen kaum zu vermeiden. Entsprechend relativieren sich quantitative Aussagen, qualitativ verfolgen diese Messungen dennoch den Trend und können durchaus interpretiert werden.

In Abbildung (8.31) sind zwei weitere Experimente gezeigt, die bei weiter erhöhter Stromdichte ( $i = 3,6 \text{ mA/cm}^2$ ) und bei geringerer Stromdichte ( $i = 0,6 \text{ mA/cm}^2$ ) durchgeführt wurden. Die Messung bei erhöhter Stromdichte lässt praktisch keinen pa-

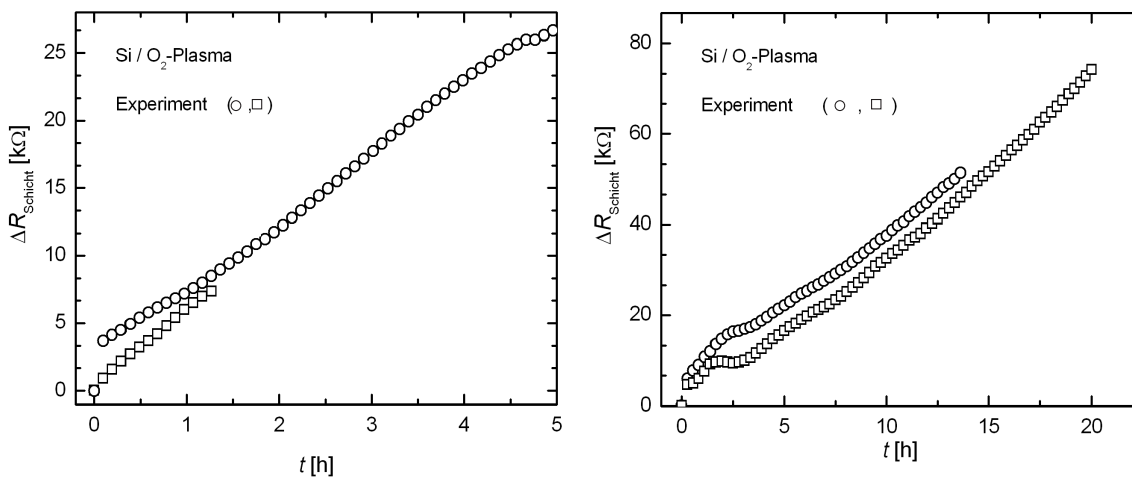


**Abb. 8.29:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 1,2$  mA). Der Messung wurden jeweils eine logarithmische (oben links) und eine parabolische Anpassungsfunktion (oben rechts), die im Rahmen der Beschreibung der Siliciumoxidationskinetik gebräuchlich ist, überlagert. In den unteren Diagrammen wurde dieser Messung (u. li.) und einer weiteren Messung (u. re.) ein Kurvenanpassung basierend auf der Gleichung für quasi-parabolisches Wachstum überlagert. Siehe auch Tabelle (8.2.1)

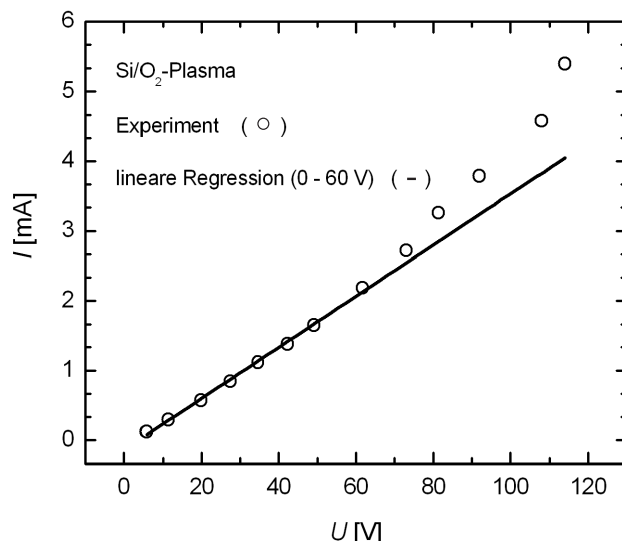




**Abb. 8.30:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 2,4$  mA). Links: Der Messung wurde ein Kurvenanpassung basierend auf der Gleichung für quasi-parabolisches Wachstum (Funktion III) überlagert. Rechts: Es ist wird zusätzlich eine Messung dargestellt, die Störungen aufweist, aber qualitativ einen vergleichbaren Verlauf aufzeigt.



**Abb. 8.31:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 3,6$  mA/cm<sup>2</sup> (links) und  $0,6$  mA/cm<sup>2</sup> (rechts)). Links: Gezeigt sind zwei Messungen bei einer Stromdichte von  $3,6$  mA/cm<sup>2</sup>. Der Verlauf kann als linear betrachtet werden. Rechts: Gezeigt sind zwei Messungen bei einer Stromdichte von  $0,6$  mA/cm<sup>2</sup>. Der Verlauf ist nicht reproduzierbar, was auf die geringen Stromdichten (Messfehler) zurückgeführt werden kann. Deshalb kann kein Modell an diese Messwerte angepasst werden.



**Abb. 8.32:** Strom-Spannungskennlinie der Plasmazelle mit oxidiertem Silicium. Die Probe wurde zuvor für 7 Stunden anodisch in dem Sauerstoff Mikrowellenplasma oxidiert. Bis zu einer Spannung von etwa 70–80 Volt kann der Verlauf der Messwerte als linear betrachtet werden. Danach steigt die Stromstärke überproportional an, wie die Abweichung von der linearen Regressionsgeraden zeigt ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 1,2$  mA/cm<sup>2</sup>).

abolischen Anteil mehr erkennen und folgt einem linearen Verlauf. Längere Messungen sind nicht sinnvoll, da nach etwa 6 Stunden der mit dieser Versuchsanordnung maximal messbare Spannungsabfall ( $U \approx 100$  V) erreicht wird. Danach treten Kurzschlussströme auf, so dass sich zum einen die Wachstumsgeschwindigkeit verändert und zum anderen die Messgröße, der Spannungsabfall, annähernd konstant bleibt. Diese Abweichung kann anhand einer Strom-Spannungskennlinie der Messzelle gezeigt werden (Abb. 8.32).

Bei der Messung mit  $0,6$  mA/cm<sup>2</sup> treten allerdings weitere Probleme auf. Zum einen ist der im folgenden Abschnitt eingehender diskutierte Anfangsbereich, der keine weiteren Informationen über das Wachstum liefert, sehr ausgeprägt. An diesen anschließend steigt der Deckschichtwiderstand fast stetig aber eher uneinheitlich an. Eventuell ist dies Verhalten auf die geringen Stromdichten und den damit verbundenen Messfehler zurückzuführen. Wie zu erwarten bleibt der Deckschichtwiderstand und damit die

Schichtdicke geringfügig unter dem der Experimente bei  $1,2 \text{ mA/cm}^2$ . Der Verlauf dieser Messwerte ist vermutlich eher methodisch bedingt und kann nur tendenziell den Verlauf der Deckschichtbildung wiedergeben. Auch eine mehrmalige Wiederholung des Versuchs brachte keine aussagekräftigeren Ergebnisse.

### 8.2.2 Startphase des Anlaufprozesses

Bei der Interpretation dieser Messdaten muss man beachten, dass die eigentliche Messgröße der Spannungsabfall über die Schicht, beziehungsweise über die Plasmazelle ist. Gerade bei den sehr dünnen Schichten ( $x \ll 10 \text{ nm}$ ) ist hier nicht nur die nötige Proportionalität zur Schichtdicke, sondern auch eine zeitliche Veränderung des spezifischen Widerstands, des Oberflächenpotentials und der Schichtmorphologie (eventuell nicht deckende Schicht) zu beachten. In allen dem Autor bekannten Veröffentlichungen wird unter anderem aus diesen Gründen der Spannungsabfall der ersten Minuten des Anlaufprozesses als nicht messbar beziehungsweise als konstant angegeben. Wie Abbildung (8.33) zeigt, sind die Verläufe allerdings gut reproduzierbar und zeigen den schon bei der Zinkoxidation beobachteten Verlauf einer Sättigungskurve. Während bei der Zinkoxidation eine rein qualitative Diskussion erfolgte, soll an dieser Stelle versucht werden, genauere Gründe für den Verlauf anzugeben. Dazu wurde der Kurvenverlauf in drei Abschnitte eingeteilt:

- Bereich A:

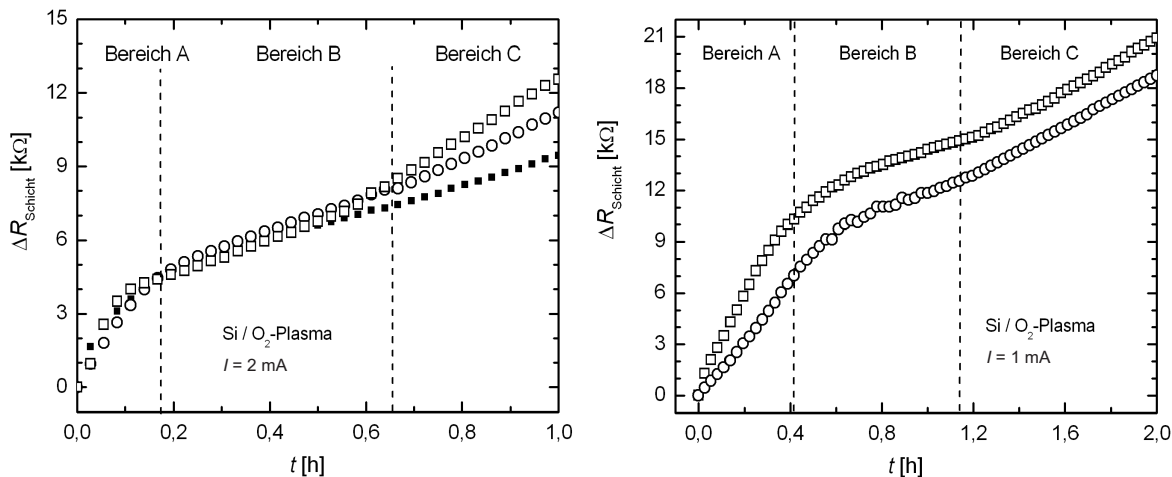
In diesem Bereich, in dem die Schicht vermutlich noch sehr inhomogen und eventuell nicht deckend ist sowie eine hohe Elektronenleitfähigkeit (unter anderem Tunnelströme) aufweist, beginnt sich ein konstantes Oberflächenpotential auszubilden. Dies führt zu einer raschen Zunahme des Spannungsabfalls. Dessen Verlauf gibt somit eher die Ausbildung eines homogenen Systems beziehungsweise konstanter Randbedingungen wieder und liefert keine direkte Messgröße für die Schichtdicke.

- Bereich B:

Dieser Bereich weist eine geringe Steigung in der Messkurve auf. Dies kann zweierlei Bedeutung haben. Zum einen kann man argumentieren, dass der spezifische Widerstand der Schicht gering ist. Dies hat auch einen verminderten Spannungsabfall mit zunehmender Schichtdicke zur Folge. Im Übergang zum dritten Bereich müsste sich entsprechend der spezifische Widerstand erhöhen. Als Gründe für diesen Wechsel in der Leitfähigkeit können unter anderem Raumladungseffekte verantwortlich sein. Allerdings würde eine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit zwischen den Bereichen B und C zu einer Art „Aufholeffekt“ des Spannungsabfalls führen. Dieser kann so jedoch nicht beobachtet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Eine alternative Begründung könnte darin liegen, dass in diesem Bereich zwei gegenläufige Prozesse stattfinden, die in der Summe nur zu einem geringen Anstieg des Spannungsabfalls führen. Dies wäre zu erklären, wenn bei kontinuierlicher wachsender Schicht die spezifische Leitfähigkeit zu- bzw der spezifische Widerstand abnimmt. Da es sich um eine sehr dünne Schicht handelt, die zunächst noch keine Konzentrationsgradienten entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht an den Phasengrenzen aufweist (siehe Theorie: Oxidation dünner Schichten), kann sich deren spezifischer Widerstand anfänglich ändern. Erst bei dickeren Schichten stellt sich das lokale thermodynamische Gleichgewicht über die Schicht ein und es kommt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. An der Grenze zu Bereich C nimmt die spezifische Leitfähigkeit einen konstanten Wert an, und der weitere Kurvenverlauf ist repräsentativ für das Schichtwachstum.

- Bereich C:

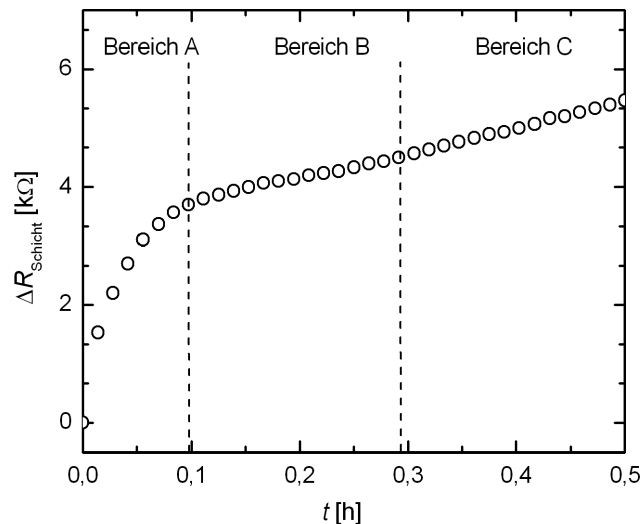
Hier handelt es sich um den Bereich, in dem der spezifische Widerstand der Schicht als konstant angesehen werden kann. Dabei ist dieser gegenüber dem Bereich B verändert, so dass die im Vergleich größere Steigung nicht automatisch auf eine schnellere Reaktion hindeutet. Allerdings muss bedacht werden, dass mit der Änderung der elektronischen Leitfähigkeit ebenfalls eine Änderung der Überführungszahl des Sauerstoffions verbunden ist. Dies hat eine unmittelbare



**Abb. 8.33:** Veränderung des Deckschichtwiderstands im Anfangsstadium einer Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ °C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ,  $i = 2,4 \text{ mA}$  (links) und  $1.2 \text{ mA}$  (rechts)). Die in den jeweiligen Diagrammen gezeigten Versuche wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt, so dass die Reproduzierbarkeit des Experiments ersichtlich wird. Es sind drei Bereiche zu erkennen, in denen offensichtlich Änderungen des Oberflächenpotentials, des spezifischen Widerstands und eventuell der Oxidationskinetik auftreten.

Auswirkung auf die Wachstumskinetik. Inwiefern sich dieser Effekt hier auswirkt, kann jedoch nicht geklärt werden.

Ein Vergleich der Messungen bei  $1,2$  und  $2,4 \text{ mA/cm}^2$  zeigt, dass die Ausprägung der einzelnen Bereiche und deren Übergänge von der Stromstärke abhängig ist (Abb. 8.33). So vergrößert sich tendenziell die Breite der Abschnitte bei Verringerung der Stromdichte. Wie Abbildung (8.34) zeigt, setzt sich der Trend auch bei höheren Stromdichten fort. Bei geringeren Stromdichten sind die Übergänge weniger stark ausgeprägt und die Messung an sich ist störanfälliger, so dass eine vollständige Klärung mit dieser Messmethode schwer ist. Dies muss jedoch nicht direkt mit einer veränderten Wachstumsgeschwindigkeit zu tun haben, sondern kann auch für die Messmethode spezifisch sein. Diese Beobachtung könnte ebenfalls durch eine Abhängigkeit des Oberflächenpotentials und des spezifischen Widerstandes von der Stromdichte bei

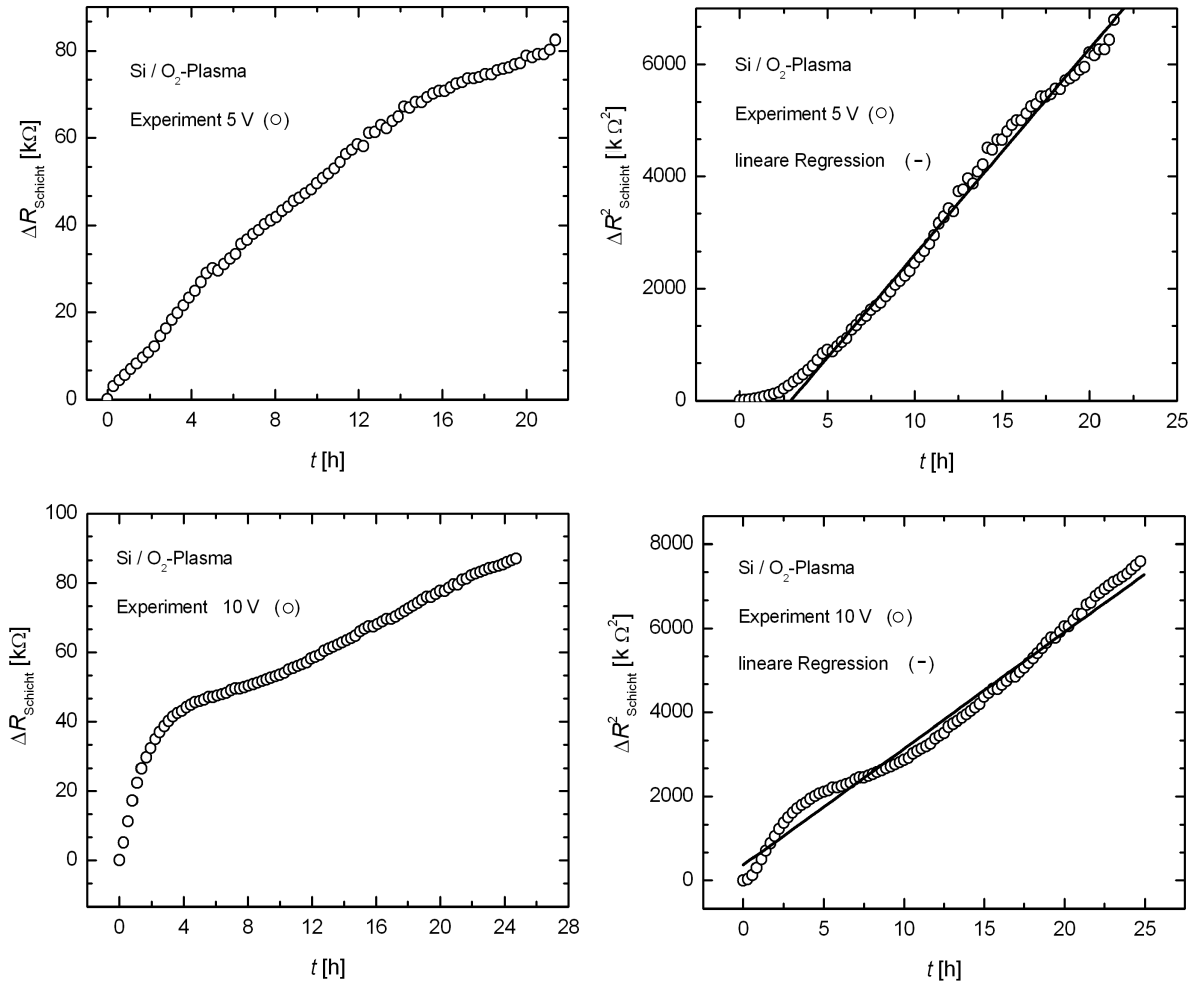


**Abb. 8.34:** Veränderung des Deckschichtwiderstands im Anfangsstadium einer Reaktion bei der galvanostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $i = 3,6$  mA/cm<sup>2</sup>).

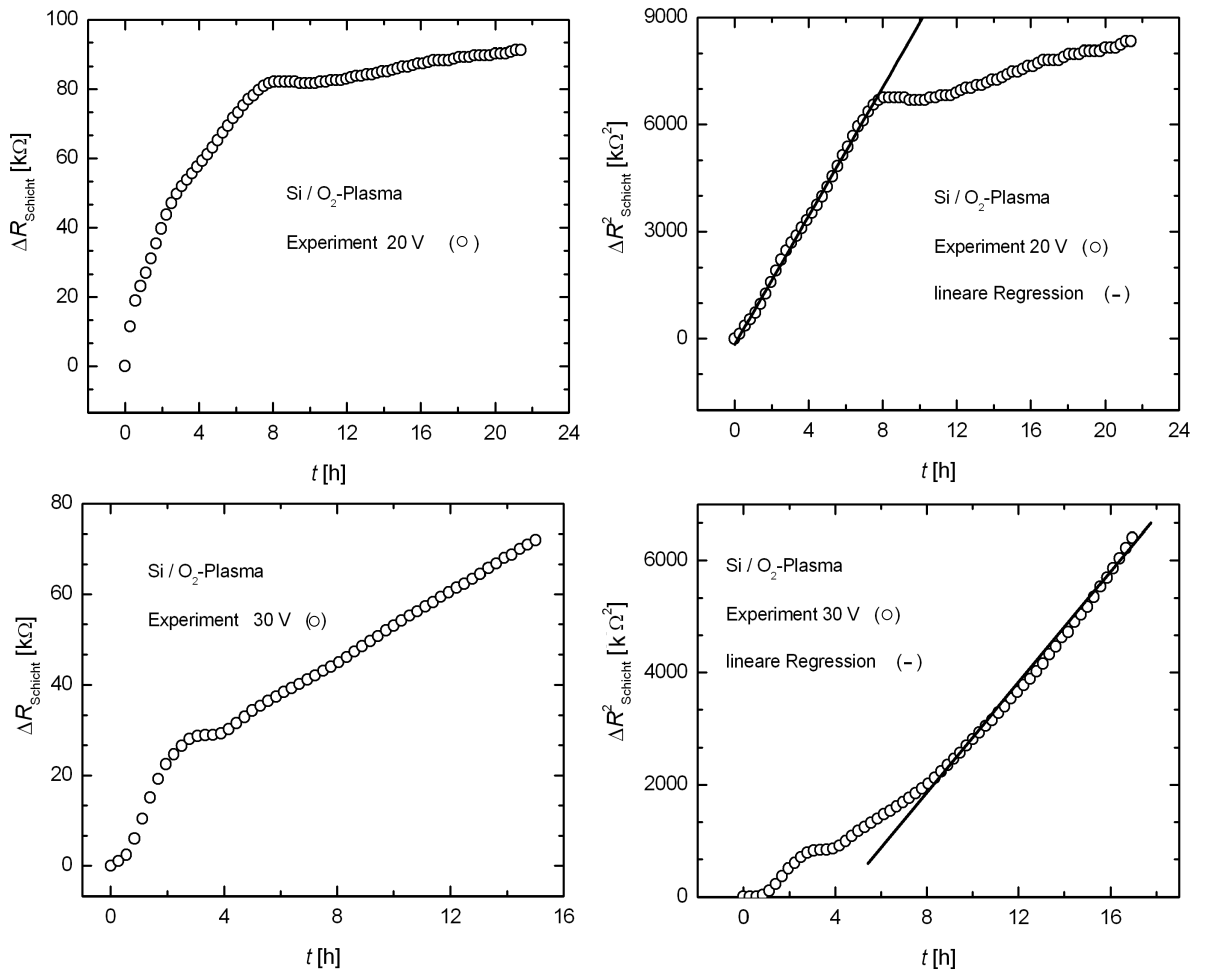
dünnen Schichten erklärt werden. Weitere Arbeiten zur Abhängigkeit des anfänglichen Anlaufprozesses von der Stromdichte, zum Beispiel mit direkter Schichtdickenmessung, sind dem Autor nicht bekannt, so dass eine vergleichende Diskussion nicht möglich ist. Allerdings weisen auch andere Veröffentlichungen (Kapitel 7.5) darauf hin, dass im Bereich sehr dünner Schichten ( $x \ll 10$  nm) entsprechende Unstetigkeiten auftreten.

### 8.2.3 Potentiostatische Experimente

Ergänzend wurden potentiostatische Experimente durchgeführt. Wie schon bei der Oxidation von Zink gezeigt wurde, muss jedoch beachtet werden, dass die Messmethode nur bedingt für potentiostatische Versuche verwendbar ist. In den Abbildungen (8.35) und (8.36) sind exemplarisch Experimente bei Spannungen von 5, 10, 20 und 30 Volt gezeigt. Aus den gemessenen Stromstärken wurden der Widerstand der Zelle und des Plasmas ermittelt und daraus der Deckschichtwiderstand berechnet. Bis auf die Messung bei 5 Volt zeigen alle Experimente einen über weite Strecken nicht interpretierbaren Verlauf. So

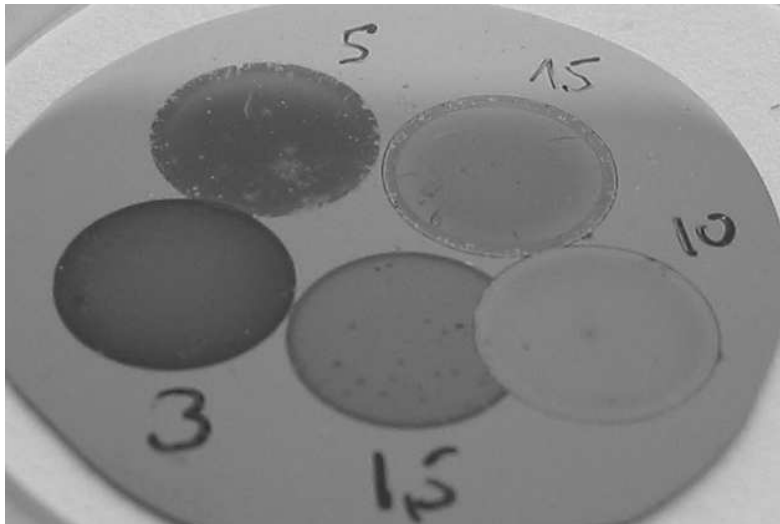


**Abb. 8.35:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der potentiostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380$  °C;  $P = 215$  W,  $U = 5$  V (oben) und 10 V (unten)). Links werden zwei Messungen bei unterschiedlicher Spannung (5 und 10 V) gezeigt. Der Verlauf der 10 V-Messung ist im Anfangsbereich nicht interpretierbar. Rechts sind die Messwerte parabolisch aufgetragen, woraus sich ein annähernd linearer Verlauf ergibt.



**Abb. 8.36:** Veränderung des Deckschichtwiderstands mit fortschreitender Reaktion bei der potentiostatischen Siliciumoxidation in einem Sauerstoff Mikrowellenplasma ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ,  $U = 20 \text{ V}$  (oben) und  $30 \text{ V}$  (unten)). Links: Gezeigt sind zwei Messungen bei unterschiedlicher Spannung (20 und 30 V). Rechts: Sind die Messwerte parabolisch aufgetragen, woraus sich ein annähernd linearer Verlauf ergibt.





**Abb. 8.37:** Optische Aufnahme eines Silicium-Wafers, an dem Vorversuche zur anodischen Plasmaoxidation durchgeführt wurden. Obwohl der Kontakt zum Plasma teilweise weniger als eine Stunde betrug, sind diese Bereiche deutlich zu erkennen.

treten bei dem Experiment mit 10 Volt eine über mehr als 5 Stunden andauernde Anfangsphase auf. Das Experiment mit 20 Volt hingegen weist nach 8 Stunden einen Knick auf. Allerdings ergibt eine parabolische Auftragung (rechte Diagramme in Abbildung (8.35) und (8.36) bei allen Experimenten eine annähernd lineare Steigung, was auf eine parabolische Wachstumskinetik hindeutet. Ein Trend zu einem linearen Wachstum ist hier im Vergleich zu den galvanostatischen Experimenten nur bei dem Experiment mit 30 Volt zu beobachten, was auf die starke Störanfälligkeit der potentiostatischen Messungen zurückgeführt werden kann. Zusammenfassend ist dennoch zu erkennen, dass sich das Wachstum von dem bei galvanostatischen Bedingungen unterscheidet und, wie für potentiostatische Randbedingungen zu erwarten, keine linearen Gesetzmäßigkeiten aufweist.

#### 8.2.4 Negativer Bias

Wie die Veröffentlichung von Carl, Hess und Liebermann [59] zeigt, ist es auch möglich, Silicium bei kathodischer Polarisation zu oxidieren. Dabei werden positive Ionen aus

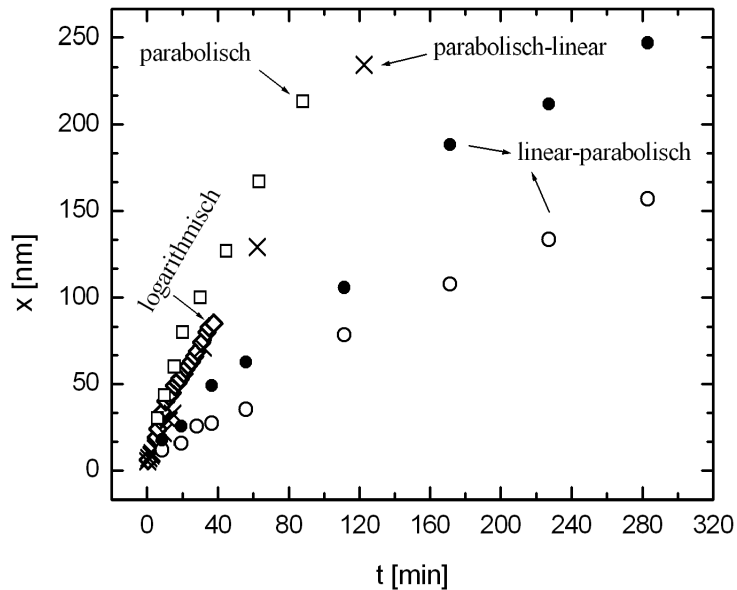
dem Plasma angezogen und gleichzeitig Elektronen aus dem Substrat an das Plasma abgegeben. Außerdem werden bei kathodischem Potential Kationen auf die Substratoberfläche beschleunigt, was zu Sputtereffekten führen kann. Die hierbei resultierenden Schichtdicken betragen nur wenige Nanometer, was mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht detektiert werden kann. Auch optisch ist keine Veränderung der Probenoberfläche erkennbar, was bei anodischer Oxidation schon nach wenigen Minuten der Fall ist (Abb. 8.37). Aus diesem Grund sind in diesem Bereich negativer Polarisation keine kinetischen Untersuchungen durchgeführt worden.

Die qualitative Beobachtung lässt jedoch den Schluss zu, dass die auf dem Wafer befindliche Oxidschicht zu Beginn der Plasmaoxidation vernachlässigt werden kann. In weiteren Experimenten wäre zu untersuchen, ob durch eine kathodische Polarisation eine Oxidation gestoppt oder gar rückgängig gemacht werden kann. Dies würde den Erwartungen aus den theoretischen Überlegungen in Kapitel (5) sowie den thermischen Untersuchungen von Jorgensen [15,141] entsprechen.

### 8.2.5 Diskussion der Messergebnisse

Im Rahmen der Versuchsreihe wurden Experimente zur anodischen Plasmaoxidation von Silicium durchgeführt. Diese sollten im ursprünglichen Gedanken dazu dienen, das neu entwickelte in situ-Verfahren zur Untersuchung der Oxidationskinetik an einem bekannten System zu testen. Wie allerdings bereits in der theoretischen Abhandlung zur Siliciumoxidation gezeigt wurde, sind trotz einer Vielzahl an wissenschaftlichen Arbeiten immer noch unterschiedliche Modelle in der Diskussion. Gerade aufgrund der vielfältigen Plasmamethoden beruht jedes Modell wiederum auf einer äußerst geringen Datenmenge. Diese Problematik ist in der Abbildung (8.38) dargestellt. Diese verdeutlicht, dass unterschiedlichste Wachstumskinetiken aus sehr ähnlich verlaufenden Messpunkten interpretiert werden können.

Es konnte gezeigt werden, dass die eigenen Messwerte mit den Modellen aus der



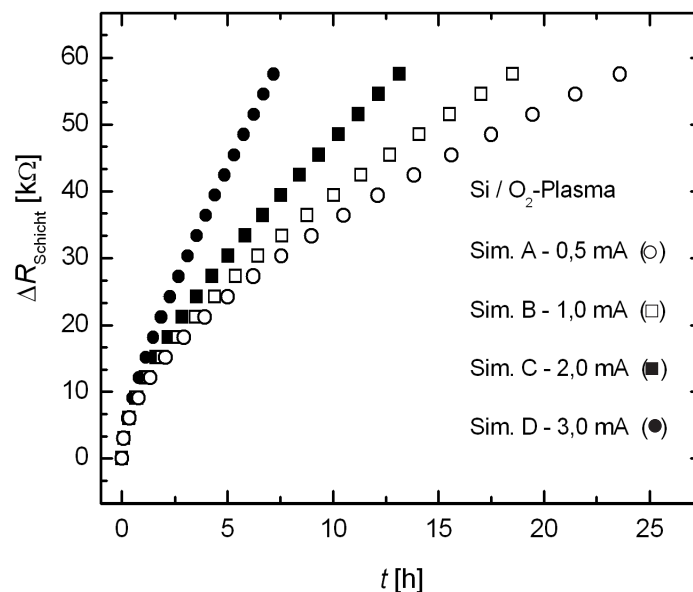
**Abb. 8.38:** Diagramm der Oxiddicke gegen die Zeit während der Plasmaoxidation von Silicium. Gegenübergestellt sind die Messwerte von vier Veröffentlichung, die daraus unterschiedliche Wachstumskinetiken ableiten. Entnommen aus [14]□, [126]○ und ●, [59]× sowie [135, 136]◇.

Literatur beschrieben werden können. Dies kann als erster Beweis für die Anwendbarkeit der Widerstandsmessung mittels Plasmaelektrode zur Ermittlung der Wachstumskinetik gewertet werden. Für einen letzten abschließenden Beweis wäre allerdings ein Vergleich mit einer etablierten in situ-Messmethode bei gleichem Versuchsaufbau notwendig. Dies sollte Ziel zukünftiger Untersuchungen sein.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Methode reproduzierbare Messungen mit vor allem hoher zeitlicher Auflösung liefert. Aus diesem Grund wurden die Messungen auch qualitativ ausgewertet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kinetik in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der Arbeitsgruppe entwickelte quasi-parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden kann. Die Beschreibung von Anlaufprozessen bei der elektrochemischen Oxidation mit diesem Modell ist nach Kenntnis des Autors erstmalig in dieser Arbeit durchgeführt worden. Dabei stellt der in dieser Arbeit etablierte quasi-parabolische Ansatz das Bindeglied zwischen den parabolischen und logarithmi-

schen Modellen bei geringen Stromdichten und kurzen Versuchsdauern und den häufig gefundenen Faradayschen Zusammenhängen dar.

In Abbildung (8.39) ist eine Simulation des Spannungsabfalls für unterschiedliche Stromdichten bei konstanter parabolischer Wachstumskonstante ( $k_{\text{Tam}} = 60 \text{ k}\Omega^2/\text{h}$ ) und elektrischer Wachstumskonstante ( $k_{\text{el}} = I / \text{mA} \cdot 2 \text{ k}\Omega/\text{h}$ ) gezeigt. Diese Größen wurden wiederum experimentell bestimmt (Mittelwerte aus Tabelle 8.2). Somit handelt es sich um eine semiempirische Simulation. Diese gibt die Beobachtung qualitativ sehr gut wieder. So ist, wie bei den Versuchen mit hoher Stromdichte (Abb. 8.31), kein parabolischer Anteil mehr zu erkennen. Mit geringer werdender Stromdichte wird auch der Unterschied in den Messkurven immer geringer und der stromunabhängige parabolische Anteil tritt hervor. Dieser Trend konnte auch im Experiment gezeigt werden, nur dass es nicht möglich war, bei sehr geringen Stromdichten aussagekräftige Messwerte zu erhalten.



**Abb. 8.39:** Simulation der Messkurven basierend auf dem quasi-parabolischen Wachstumsgesetz für die anodische Plasmaoxidation von Silicium ( $k_{\text{Tam}} = 60$  und  $\text{k}\Omega^2/\text{h}$  und  $k_{\text{el}} = i \times 0,8 \text{ k}\Omega/\text{h}$ ).

$i$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$k_{\text{Tam}}$ [kΩ <sup>2</sup> /h]	$k_{\text{Tam}}$ [nm <sup>2</sup> /h]	$k_{\text{el}}$ [kΩ/h]	$k_{\text{el}}$ [nm/h]
1,2	54	216	3	6
1,2	69	276	1,9	3,8
1,8	50	200	2,1	4,2
2,4	60	240	4,8	9,6
2,4	62	248	5,3	10,6
3,6	–	–	5,6	11,2

**Tab. 8.2:** Im Rahmen der Experimente ermittelte Wachstumskonstanten. Die Umrechnung von Widerstandswerten zu Schichtdicken erfolgte über den experimentell ermittelten spezifischen Widerstand der Oxidschicht ( $0,5 \text{ k}\Omega \simeq 1 \text{ nm}$ ).

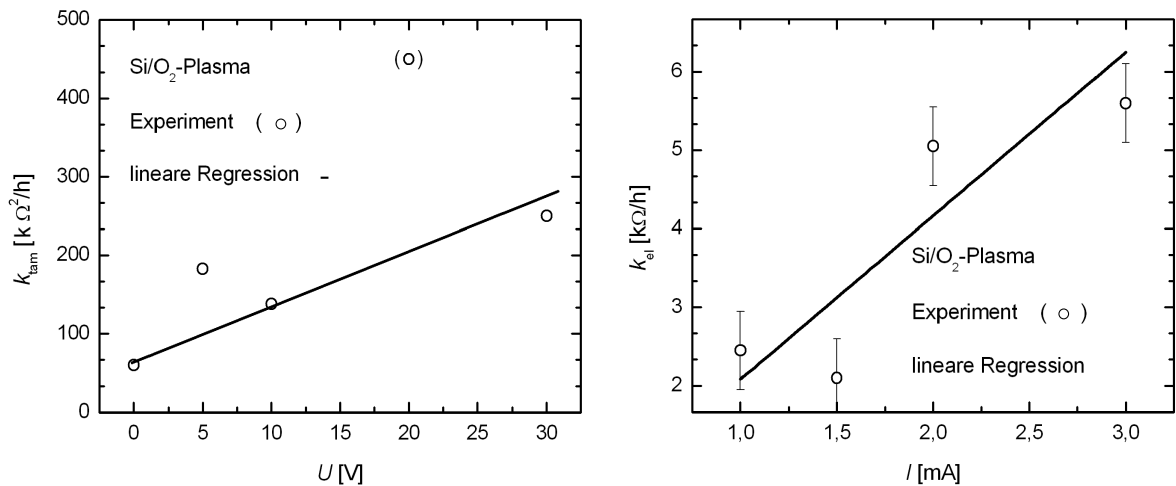
Auch quantitativ lassen sich die Messergebnisse interpretieren. Die aus den gezeigten Versuchen ermittelten Wachstumskonstanten sind in Tabelle (8.2) wiedergegeben <sup>3</sup>. Die ermittelte Anlaufkonstante ist - wie das Modell fordert - von der Stromdichte unabhängig. Sie beträgt etwa  $240 \text{ nm}^2/\text{h}$  ( $\simeq 4 \text{ nm}^2/\text{min}$ ), was etwas unter den von Carl, Hess und Liebermann [59] gefunden Werten liegt. Betrachtet man, dass hier noch Temperatureffekte, die Plasmadichte und ein nicht unerheblicher Korrelationsfehler (Bestimmung der Schichtdicke über den spezifischen Widerstand der Oxidschicht) einfließen, so kann dies als eine Bestätigung sowohl für die Messmethode, als auch für die quasi-parabolische Kurvenanpassung gewertet werden. Ein direkter Vergleich mit thermischen Messungen ist nicht möglich, da thermische Reaktionen bei Temperaturen kleiner als  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  gehemmt sind ( $k_{800\text{C}} = 16 \text{ nm}^2/\text{min}$ ).

Ob es sich bei den bestimmten Größen allerdings um eine rein thermische Wachstumskonstante handelt, oder ob diese aufgrund veränderter chemischer Potentiale im Plasma erhöht ist, kann nicht festgestellt werden. Potentiostatische Experimente wiederum liefern Wachstumskonstanten, die abhängig von der angelegten Spannung tendenziell erhöht sind (Abb. 8.40). Dies ist im Einklang mit der Theorie und ist eine direkte Folge der Erhöhung des elektrochemischen Potentialgradienten (Kap. 5).

Betrachtet man die ermittelten elektrischen Wachstumskonstanten ( $k_{\text{el}}$ ), so fällt auf,

<sup>3</sup>Die Umrechnung von Widerstandswerten zu Schichtdicken erfolgte über den experimentell ermittelten spezifischen Widerstand der Oxidschicht ( $0,5 \text{ k}\Omega \simeq 1 \text{ nm}$ ).

dass diese, wie von der Theorie vorhergesagt, von der Stromdichte abhängig sind (Abb. 8.40). Dabei verläuft die Regressionsgerade in etwa durch den Ursprung des Diagramms. Obwohl dieses Ergebnis durch die große Streuung der Messwerte mit einem erheblichen Fehler behaftet ist, kann es als eine Bestätigung für die Anwendbarkeit des theoretischen Ansatzes gewertet werden.



**Abb. 8.40:** Auftragung der Wachstumskonstanten als Funktion der Spannung (linkes Diagramm) und als Funktion der Stromstärke (rechts). Der bei einer Spannung von 0 Volt eingezeichnete Messpunkt wurde aus Tabelle 8.2 entnommen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Kinetik der anodischen Plasmaoxidation von Silicium unter den geschilderten Bedingungen von zwei Prozessen dominiert ist. Zum einen aktiviert das Plasma den Sauerstoff und damit die Oberflächenreaktion, so dass es sich nicht mehr um eine phasengrenzkontrollierte Reaktion handelt. Zum anderen haben externe elektrische Felder und Ströme einen deutlichen Einfluss auf den Oxidationsprozess. Dieser kann bei den verwendeten moderaten Stromdichten gut mit dem quasi-parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden. Dabei betreffen die hier gemachten Untersuchungen eine im Vergleich zu anderen Arbeiten sehr langsame Oxidationsrate und sehr lange Messzeiten. Somit ist das hier entwickelte Modell als eine Ergänzung zu den bekannten Modellen zu werten. Diese verlieren dadurch nicht ihre Gültigkeit. So dienen viele der Modelle in der Literatur zur Beschreibung der Startphase oder den Prozessen bei hohen Feldern und Stromdichten. Es ist

auch zu erwähnen, dass im Rahmen dieser Experimente das eventuelle Auftreten von Raumladungszonen vernachlässigt wurde. Um abschließend zu klären, ob die beobachtete Wachstumskinetik wirklich ihren Ursprung in einer Überlagerung von parabolischem und linearem Wachstum hat, muss die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten überprüft werden. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit und vor allem mit der Apparatur nicht im nötigen Maße möglich gewesen. Vor allem die Messmethode wird bei höheren Temperaturen und damit verbundenen erhöhten Leitfähigkeiten erheblich beeinträchtigt.

### 8.2.6 Diskussion der Messmethode

Die hier etablierte Messmethode besticht vor allem in ihrer zeitlichen Auflösung. Auch die Schichtdickenauflösung bei dickeren Schichten ist mit etwa 1 nm sehr gut. Dennoch müssen an dieser Stelle Schwachpunkte der Methode anerkannt werden. Neben der bereits ausführlich diskutierten Problematik in der Startphase der Reaktion ist das größte Problem der Methode, dass sie keine Absolutwerte für die Schichtdicke liefert, sondern nur deren Veränderung. Somit ist die Wahl eines Nullpunktes willkürlich. Zusammen mit dem methodisch bedingten Messfehler in der Anfangsphase führt dies zu Problemen in der Auswertung der Messergebnisse beziehungsweise der Bestimmung der parabolischen Wachstumskonstanten, wenn diese nur durch Anpassen einer Anpassungsfunktion erhalten werden kann. So fällt bei den gezeigten Messungen auf, dass die angepasste Funktion häufig nicht durch den Nullpunkt des Diagramms verläuft. Dies kommt daher, dass, um die Messungen besser vergleichen zu können, der erste Messwert als relativer Nullpunkt gesetzt wurde. Abhängig davon, ob der Bezugspunkt bezogen auf die reale Schichtdicke zu hoch oder zu niedrig gewählt wurde, kann die Anpassungsfunktion somit positive oder negative Anfangswiderstände (Schichtdicken) liefern. Es zeigen sich allerdings auch weitere Grenzen der Messmethode. So ist es nicht gelungen, eine Messung bei einer Stromdichte von  $0,6 \text{ mA/cm}^2$  oder kleiner durchzuführen, die eindeutig interpretiert werden kann.

Auch wenn diese Messmethode noch einen großen theoretischen und experimentellen Entwicklungsbedarf aufweist, so muss letztlich doch bedacht werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit nur durch die Entwicklung dieser Messmethode ermöglicht worden sind. Das Potential der Methode liegt gerade in der Kombination mit präzisen ex situ-Techniken. Hier kann die Methode durch ihre gute zeitliche und laterale Auflösung in Zukunft eine hervorragende Ergänzung darstellen.



# 9 Elektrochemische Austauschreaktionen an Festkörperoberflächen

Dieses Kapitel beschreibt erste Experimente zu einem plasma-elektrochemisch getriebenen Ionenaustausch und zeigt auf, in welche weitere Richtung sich das Gebiet der Plasma-Elektrochemie entwickeln kann. Bei den gezeigten Experimenten handelt es sich um Versuche, die das zukünftige experimentelle Potential, aber auch Schwierigkeiten aufweisen sollen. Eine detaillierte experimentelle und theoretische Ausarbeitung der hier vorgestellten Themen ist Aufgabe zukünftiger Arbeiten.

Nachdem in dieser Arbeit vor allem die elektrochemische Metalloxydation (Anodisierung) in Plasmen geschildert wurden, soll dieses Kapitel die elektrochemische Zelle Plasma|YSZ|Platin betrachten. Bei einem Vergleich mit der bekannten elektrochemischen Zelle Pt|YSZ|Pt sind vor allem folgende Unterschiede zu beachten:

- Das auf dem YSZ auf der Kathode aufgebrachte Platin dient nicht nur als elektrischer Leiter, sondern auch als Katalysator. So findet der Einbau von Sauerstoff an der Dreiphasengrenze Platin, Sauerstoff, YSZ statt. Da in der hier verwendeten Zelle das Platin als elektrischer Leiter durch das Plasma ersetzt wird, wird der Einbau von molekularen Verbindungen (Sauerstoff) erschwert.

- Das Plasma besteht zu großen Teilen aus reaktiven (aktivierten) atomaren und molekularen Spezies. Diese weisen eine andere, eventuell beschleunigte Einbaukinetik in die Festkörperoberfläche auf.
- Während in der konventionellen Pt|YSZ|Pt-Zelle elektrische Felder erst durch externes Anlegen die Oberflächenreaktion beeinflussen, wird die Festkörperoberfläche im Plasma bereits durch dieses elektrisch geladen. Die hieraus resultierenden elektrischen Felder an der Oberfläche können entweder direkt durch Ionentransport oder indirekt durch die Bildung von Raumladungszonen die Oberflächenkinetik beeinflussen.
- Hinzu kommt, dass die Oberfläche durch den Elektronen- und Ionenbeschuss aus dem Plasma gereinigt wird. Ebenso kann die Plasmastrahlung Reaktionen an der Oberfläche beschleunigen.

Eine fundierte Erkenntnis über die Reaktionen an der Grenzfläche von Plasma und Festkörper verspricht die Möglichkeit, gezielt Oberflächen modifizieren zu können, um unter anderem neue Werkstoffe zu erzeugen. Ein weiteres technisches Feld ist die Verwendung aktivierter Gase an Sauerstoffpumpzellen, um auf diese Weise höhere Durchsätze zu erzielen. Auch die Verwendung solcher Zellen als Sensoren für reaktionsträge Gase, wie zum Beispiel Stickstoff, ist in der Zukunft denkbar. Vorher müssen jedoch noch folgende Fragen geklärt werden:

- Allgemein muss das Materialverhalten im Plasma erkundet werden.
- Vor allem müssen die klassischen Untersuchungsmethoden der Festkörperkinetik (Elektroden-, Tracer- und Relaxationsexperimente) auf Reaktionen mit Plasmaelektroden übertragen werden.

Der letzte Punkt und daraus resultierend die Aufklärung der Grenzflächenkinetik ist Schwerpunkt dieser und anderer Arbeiten der Arbeitsgruppe [33, 142]. Die Arbeiten

von Rohnke zeigen vor allem anhand von Isotopenaustauschexperimenten, dass die Oberflächenreaktion im Plasma um ein Vielfaches beschleunigt ist. Auch Relaxationsmessungen an Fe-dotiertem SrTiO<sub>3</sub> deuten auf eine schnelle Sauerstoffeinbaureaktion im Plasma hin. Da im Rahmen der Arbeiten von Rohnke noch keine externen elektrischen Felder verwendet wurden, um die Reaktion zu beeinflussen, soll dieser Aspekt im Rahmen dieser Arbeit beleuchtet werden.

## 9.1 Plasma-Elektrochemische Versuche an dem Ionenleiter Yttrium(III)-stabilisiertes ZrO<sub>2</sub>

Um die Eigenschaften der Plasmaelektrode in der elektrochemischen Zelle PT|Plasma|MX|Pt zu testen und zu beschreiben, benötigt man einen temperaturstabilen und gut definierten Festkörperelektrolyten (MX). Hierfür bietet sich mit Yttrium(III) dotiertes Zirkonium(IV)-oxid an. Dieses weist aufgrund seiner Dotierung teils die gut Sauerstoffionen leitende kubische Fluoridstruktur auf (teilstabilisiertes Zirkonoxid). Dies entspricht der Hochtemperaturmodifikation ( $T = 2370 \text{ °C}$ ) des undotierten ZrO<sub>2</sub>, welches ansonsten bis 1170 °C in einer monoklinen Phase vorliegt und sich darüber in eine tetragonale Phase umwandelt.

Durch die Dotierung kommt es nicht nur zu einer Phasenumwandlung, sondern vor allem zur Bildung von Sauerstoffleerstellen.



Da die extrinsische Dotierung mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa 8–10% beträgt, kann YSZ in einem weiten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich als reiner Sauerstoffionenleiter aufgefasst werden ( $t_{\text{O}^{2-}} \cong 1$ ). Eine Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks hat also keine

signifikante Veränderung der physikalischen Eigenschaften zur Folge. Eine Variation der Temperatur hingegen erhöht die Beweglichkeit der Ionen und damit die Leitfähigkeit des Festkörpers [143]. Vernachlässigt man die Elektronen und Leerstellenleitung, so kann die ionische Leitfähigkeit mit folgender Formel (9.2) beschrieben werden [144]:

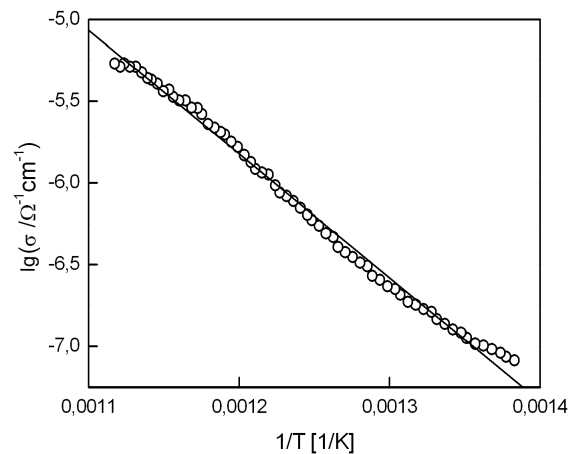
$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \left[ \frac{1}{\Omega\text{cm}} \right] = 1,63 \cdot 10^2 \exp \frac{-76,2\text{kJ/mol}}{RT} \quad (9.2)$$

### 9.1.1 Widerstand einer YSZ-Pumpzelle mit Plasmaelektrode

Obwohl im Rahmen der Untersuchungen zur Wachstumskinetik bereits angewandt, so steht im Rahmen dieser Arbeit noch der Beweis aus, dass Widerstandsänderungen von Festelektrolyten tatsächlich bestimmt werden können. Dieser Beweis soll anhand von Gleichung (9.2) geführt werden, indem die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer YSZ Probe in einer plasma-elektrochemischen Zelle bestimmt wird. Dazu wurde eine Zelle vom Typ Pt|O<sub>2</sub>-Plasma|YSZ|Pt aufgebaut und die Leitfähigkeit einer polykristallinen Probe YSZ (9,5 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz Deutschland,  $r = 5$  mm,  $d = 2$  mm) im Temperaturbereich 450–650 °C bestimmt. Wie in Abbildung (9.1) zu erkennen ist, wird für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der aus Gleichung (9.2) zu erwartende logarithmische Zusammenhang gefunden (Gl. 9.3).

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \left[ \frac{1}{\Omega\text{cm}} \right] = 3,26 \exp \frac{-64\text{kJ/mol}}{RT} \quad (9.3)$$

Auch die bestimmten Absolutwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen und Materialunterschiede in guter Übereinstimmung. Wichtig bleibt jedoch festzuhalten, dass die Veränderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur unter Verwendung einer Plasmaelektrode gut verfolgt werden konnte. Die Abweichung der Messwerte von einer linearen Regression ist vor allem auf eine sehr ungenaue Temperaturmessung zurückzuführen, wie sie bereits in Kapitel (4) diskutiert wurde.

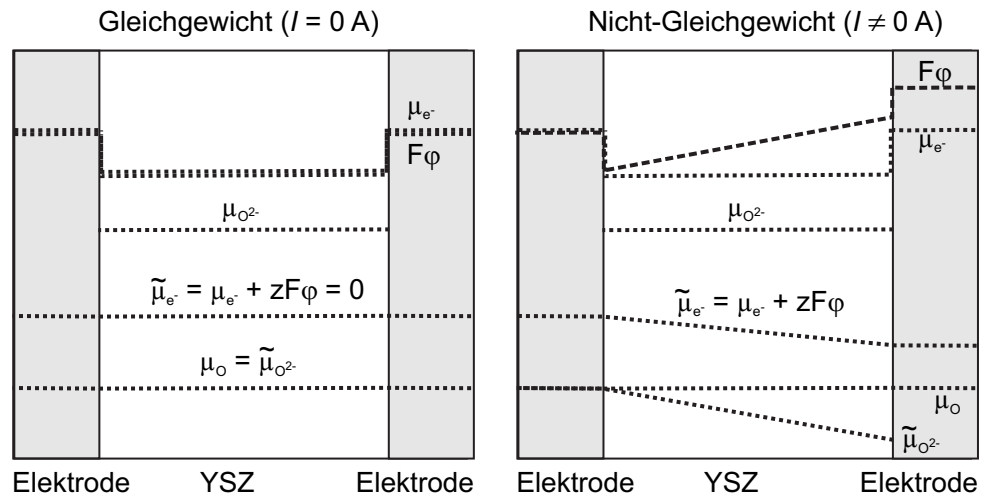


**Abb. 9.1:** Leitfähigkeit einer YSZ-Probe (9,5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz Deutschland,  $r = 5$  mm,  $d = 2$  mm) für verschiedene Temperaturen. Gemessen wurde mit einer plasma-elektrochemischen Zelle vom Typ  $\text{Pt}|\text{O}_2\text{-Plasma}|\text{YSZ}|\text{Pt}$  ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 450\text{--}650$  °C;  $P = 215$  W,  $I = 0,1$  mA)[o].

Die für die Messung der Leitfähigkeit verwendete Zelle entspricht einer galvanostatischen Pumpzelle mit reversiblen Elektroden. In Abbildung (9.2) ist eine solche Zelle zum einen unter Gleichgewichtsbedingungen und zum anderen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (das heißt im strombelasteten Zustand) gezeigt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, führt das Anlegen einer Spannung zu einem elektrischen Potentialgradienten im Elektrolyten. Über die elektrochemischen Potentialgradienten stellt dieser die Triebkraft für den Ladungsträgerfluss dar. Der Verlauf der Potentiale und Experimente zur elektrochemischen Polarisation von YSZ sind unter anderem in der Arbeit von Luerßen [145] genauer erklärt.

### 9.1.2 YSZ-Pumpzelle mit partiell blockierender Plasmaelektrode

Tatsächlich stellt die hier vorgestellte reversible Plasmaelektrode einen Idealfall dar, der nur bei sehr geringen Strömen annähernd erfüllt ist. Der Fall einer den Sauerstoffeinbau blockierenden Kathode ist in Abbildung (9.3) gezeigt. Kann an einer blockierten



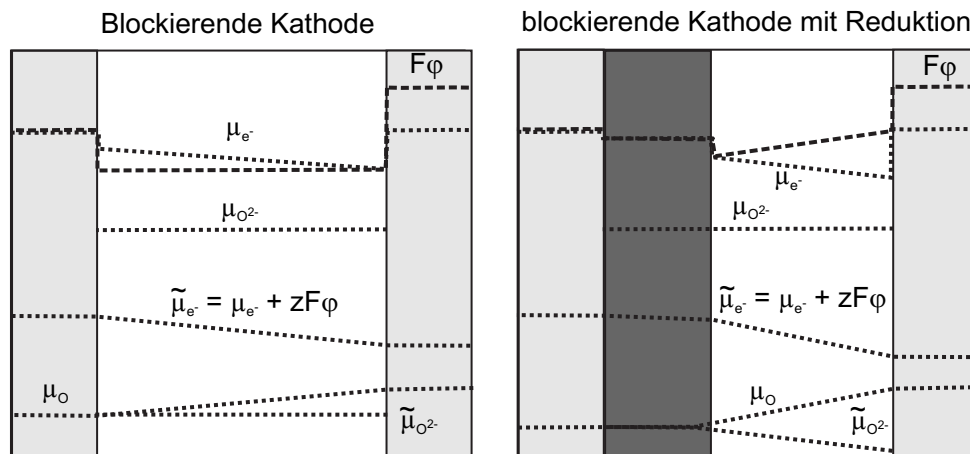
**Abb. 9.2:** Potentialverläufe innerhalb der elektrochemischen Zelle ((Metall oder Plasma)|YSZ|Metall). Links ist die Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. In der rechten Abbildung führt eine externe Spannung zu einem Nicht-Gleichgewicht und zu einem Stromfluss. Die Elektrodenreaktionen sind jeweils reversibel (vgl. [146]).

Elektrode kein Sauerstoff mehr eingebaut werden, sinkt der Sauerstoffpartialdruck und damit dessen chemisches Potential ab. Aufgrund des Reaktionsgleichgewichts ( $1/2 \text{ O}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ ) nimmt gleichzeitig das chemische Potential der Elektronen an dieser Phasengrenze zu. Die extern angelegte elektrische Potentialdifferenz bewirkt auf diese Weise eine chemische Potentialdifferenz in der Probe. Man spricht von einer Polarisation der Zelle.

Überschreitet die angelegte Spannung die aus Gleichung (9.4) gegebene Zersetzungsspannung, beginnt sich das Oxid in einer "inneren Reaktion" zu zersetzen. Dabei werden reduzierte Zirkoniumspezies bis hin zum Metall, Sauerstoffleerstellen und freie Elektronen im Kristallgitter gebildet. Dadurch kommt es zu einer Schwarzfärbung des Materials, für die zur Zeit F-Zentren und andere geladene Defekte sowie kolloidal verteiltes Metall als Ursache diskutiert werden. Eine neuere Zusammenfassung ist bei Luerßen [145, 146] zu finden.

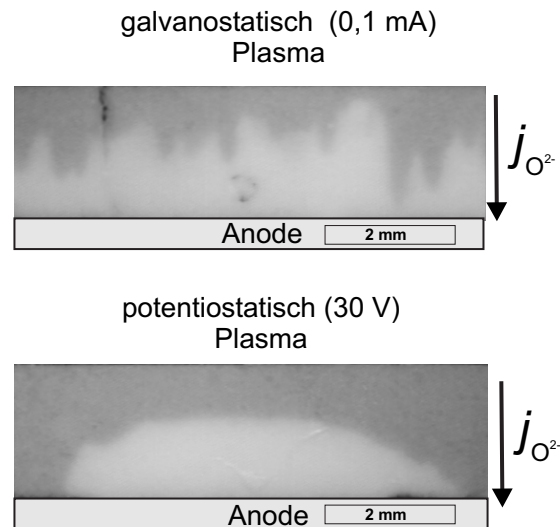
$$\Delta G_B(\text{ZrO}_2) = -z \cdot F \cdot E \quad (9.4)$$

Mit der Zeit wandert optisch sichtbar eine braune bis schwarze Reduktionsfront durch die Probe. Der schematische Verlauf der Potentiale in einer Probe während der elektrochemischen Reduktion ist in Abbildung (9.5) wiedergegeben. Dazu kann man die Probe in einen geschwärzten, gut elektronisch leitenden und einen ionisch leitenden Bereich unterteilen. Eine Betrachtung der Potentialgradienten ergibt, dass das elektrische Potential fast vollständig über der verbleibenden unreduzierten Probe abfällt [145].



**Abb. 9.3:** Potentialverläufe innerhalb der elektrochemischen Zelle ((Metall oder Plasma)|YSZ|Metall) mit blockierender Kathode. Links ist eine Zelle gezeigt, deren Kathode vollständig blockiert. Die angelegte Spannung ist für eine Reduktion des Oxids nicht ausreichend. In der rechten Abbildung ist die Zersetzungsspannung erreicht und eine Reduktionsfront läuft durch das Material (vgl. [146]).

Abbildung (9.4) zeigt zwei Proben, die auf diese Weise mittels einer Plasmaelektrode partiell reduziert wurden. Dabei ist zu erkennen, dass die Reduktionsfront nicht homogen in das Material fortschreitet, sondern eine morphologisch instabile Wachstumsfront ausbildet. Dieser Effekt resultiert daraus, dass die fortschreitende schwarze Phase eine geringere Leitfähigkeit besitzt. Hierdurch ist die elektrische Triebkraft an den Stellen, an denen die Reduktionsfront weiter fortgeschritten ist, größer, was zu einer positiven Rückkopplung und damit einem verstärkten Wachstum an ohnehin exponierten Stellen führt [11]. Wie stark die Inhomogenitäten in der Wachstumsfront ausgeprägt sind, hängt stark von der Größe der elektrischen Triebkraft ab. So ist die galvanostatisch mit 0,1 mA getriebene Front ungleichmäßiger als die potentiostatisch mit 30 Volt (ca.

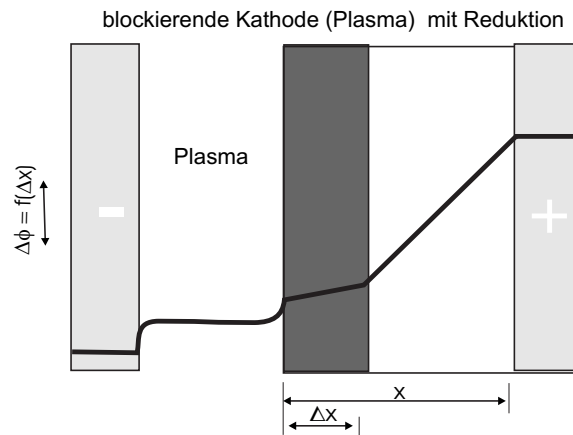


**Abb. 9.4:** Optische Aufnahme zweier YSZ-Proben (9,5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz Deutschland,  $r = 5$  mm,  $d = 2$  mm), die elektrochemisch unter Verwendung einer Plasmaelektrode reduziert wurden ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380\text{--}400$  °C;  $P = 215$  W,  $I = 0,1$  mA bzw.  $U = 30$  Volt).

0,01–0,1 mA) getriebene Front in Abbildung (9.4). Dass bei dieser Probe die Reduktion in den Randbereichen stärker ausgeprägt ist, kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann es an der Feld- oder Temperaturverteilungen innerhalb der Probe liegen, dass in diesem Bereich höhere Stromdichten resultieren. Zum anderen ist es denkbar, dass die Plasmaelektrode in den Randbereichen der Probe und damit in der Nähe der Blende stärker blockiert als in der Mitte der Probe.

Wie in Abbildung (9.5) nochmals herausgestellt wird, fällt das elektrische Potential in der Zelle Pt|Plasma|YSZ|Pt vor allem über das unreduzierte YSZ ab. Somit führt die sich ausbreitende Reduktionsfront zu einer erheblichen Erniedrigung des elektrischen Widerstands. Diese Abnahme des elektrischen Widerstands kann während des Versuchs in situ verfolgt werden (Abb. 9.6). Wie die dargestellten  $R/t$ -Kennlinien der beiden Proben zeigen, nimmt der Widerstand mit der Zeit ab, allerdings zeigt die im Plasma reduzierte Probe einen unerwarteten Anstieg des elektrischen Widerstands, der im Falle des Plasmaexperiments circa  $50$  k $\Omega$  beträgt und sich über etwa 0,5 Stunden





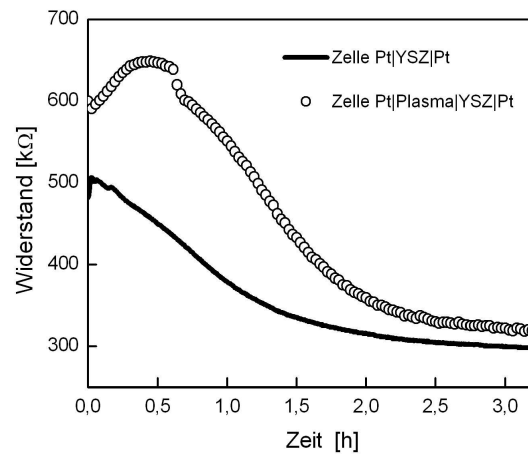
**Abb. 9.5:** Verlauf des elektrischen Potentials innerhalb der elektrochemischen Zelle Pt|Plasma|YSZ|Pt mit blockierender Kathode. Mit fortschreitender Reduktionsfront nimmt der Gradient des Potentials und damit die elektrische Triebkraft zu. Gleichzeitig nimmt der elektrische Widerstand der Zelle ab.

aufbaut. Offensichtlich ist dieser Effekt der eigentlichen Reduktion überlagert und kann bisher weder sicher reproduziert noch eindeutig erklärt werden. Als mögliche Ursache kommen unter anderem Temperatureffekte (Verzerrung des Plasmas durch eine Polarisierung der Probenoberfläche) in Betracht. Aber auch eine Phasenumwandlung an der YSZ/Plasma-Grenzfläche könnte den höheren elektrischen Widerstand erklären.

Ziel zukünftiger Versuch könnte es sein, über die Bestimmung der zur Reduktion notwendigen Stromdichte oder Reduktionsgeschwindigkeit bei gleicher Stromdichte Unterschiede in der Einbaurrate von Sauerstoff zwischen der Plasma- und Metallelektroden näher zu untersuchen.

## 9.2 Einbau von Stickstoff in Zirkoniumdioxid

Prozesse zur Modifizierung von Festkörperoberflächen mittels ionisierter Gase (Plasmen) sind vor allem in der Prozesstechnik beziehungsweise Werkzeugtechnik hinreichend bekannt. So werden seit den 60er Jahren Stickstoffplasmen zur Härtung von Stählen verwendet [147]. Die Stickstoffplasmen werden hierzu mittels Glimmentladungen



**Abb. 9.6:** Widerstand zweier YSZ-Proben (9,5 mol %  $Y_2O_3$ , 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz Deutschland,  $r = 5$  mm,  $d = 2$  mm) während diese elektrochemisch unter Verwendung einer Plasmaelektrode ( $\circ$ ) und einer Ag-Elektrode ( $-$ ) reduziert werden ( $p = 0,2$  mbar;  $T = 380\text{--}400$  °C;  $I = 0,1$  mA; Plasma:  $P = 215$  W).

erzeugt. Der aktivierte Stickstoff reagiert an der Oberfläche (bis  $30\ \mu\text{m}$ ) unter Bildung von (Sub-)Nitrinen oder wird bis zu einer Tiefe von  $0,6$  mm im Material gelöst [63]. Ähnliche Verfahren sind auch für Aluminium, Titan und Chrom bekannt. Bei diesen Prozessen wird vor allem die erhöhte Reaktivität des Stickstoffs im Plasma ausgenutzt.

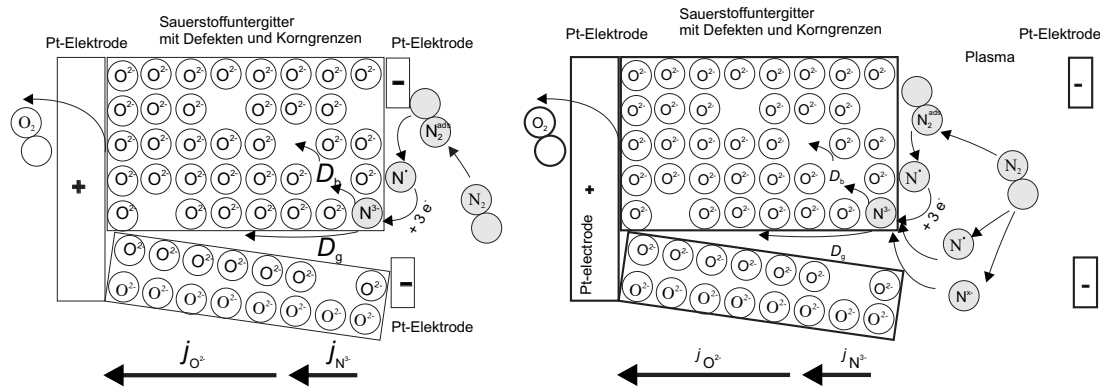
Hier soll nun, wie schon in den vorherigen Versuchen, die hohe elektrische Leitfähigkeit des Plasmas genutzt werden, um den elektrochemischen Einbau von Stickstoff in die Oberfläche des Festkörperelektrolyten zu untersuchen. Dabei sind folgende neue Einflussgrößen denkbar:

- Durch den Anionenabtransport wird die Grenzfläche zum Plasma mit Sauerstoffleerstellen angereichert, so dass viele Einbauplätze für Dotierungsanionen zur Verfügung stehen.
- Das Plasma stellt aktivierte Gasteilchen <sup>1</sup>für den Einbau zur Verfügung, die unter

<sup>1</sup>Diamy [148] konnte neben  $N_2^+$  und angeregten Molekülen auch Stickstoffradikale am Ausgang einer  $\mu$ -Wellen-Plasmaquelle (vergleichbar mit der in dieser Arbeit verwendeten) nachweisen.

thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erst bei erheblich höheren Temperaturen eingebaut werden können (Aufhebung einer kinetischen Hemmung)

- Das elektrische Feld beschleunigt Ionen auf die Oberfläche, so dass diese implantiert werden



**Abb. 9.7:** Schematische Darstellung der Oberflächenreaktionen eines Oxides bei der elektrochemischen Nitridierung mit Metallelektrode (links) und Plasmaelektrode (rechts). Außerdem ist die durch das elektrische Feld getriebene Migration der Ionen im Volumen und in den Korngrenzen angedeutet.

Im nächsten Schritt kann das über das Oxid abfallende elektrische Feld eine Ionenmigration (z.B.  $N^{3-}$ ) bewirken, wodurch die oberflächliche Dotierung in das Festkörpervolumen transportiert wird (siehe Abb. 9.7). Somit ergeben sich für die Verwendung von Plasmaelektroden über das Pumpen von Sauerstoff durch YSZ hinaus noch weitaus interessantere Möglichkeiten. Dabei liegt das Potential kontaktfrei an der Oberfläche des Festkörpers an. Im Gegensatz zu Metallelektroden wird die Oberfläche dabei nicht beschädigt oder kontaminiert. Dies erleichtert die nachfolgenden Untersuchungen der Oberfläche mit Elektronenstrahlmikrosonde (WDX), Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) und Röntgen-Photo-Spektroskopie (XPS).

Der Aufbau des plasma-elektrochemischen Experiments kann dabei als Polarisationszelle des Typs  $(Pt|(N_2\text{-Plasma})|YSZ|Pt)$  beschrieben werden. Das Anlegen eines

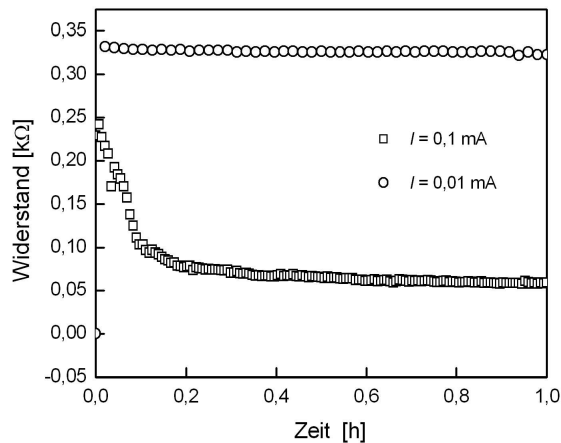
elektrischen Feldes kann wie zuvor beschrieben zu einer elektrochemischen Reduktion (Schwärzung des Zirkonoxids) führen. Die sich bildende niederwertige Zirkonspezies kann mit Stickstoff zu einem ZrON reagieren. Wie Untersuchungen mittels der Elektronenstrahlmikrosonde (WDX), Sekundär-Neutraltelchen-Massenspektroskopie (SNMS) und Röntgen-Photo-Spektroskopie (XPS) zeigen, enthält der Elektrolyt nach einem dem feldgetriebenen Ionenaustausch mit Plasmaelektroden (*„field-driven ion exchange by plasma electrodes“*) bis zu 8 Molprozent Stickstoff [149]. Untermauert werden diese Ergebnisse durch die Arbeit von Valov [150], der mittels Mikroelektroden elektrochemisch Stickstoff in YSZ einbaut. Der Stickstoffeinbau wird hier mittels SNMS nachgewiesen. Diese Experimente können zum einen als elektrochemisches Äquivalent zu den Experimenten von Pichon [151] betrachtet werden. Dieser beschreibt die Bildung von Zirkonnitriden in reduzierenden Ammoniak-Plasmen. Zum anderen stellen die Experimente eine Erweiterung der Untersuchungen von Wilcockson [152] dar. Dieser berichtet von der Bildung einer goldgelben (Y)-Zr-O-N-Schicht bei der elektrochemischen Reduktion von YSZ bei 1400 °C in Stickstoffatmosphäre.<sup>2</sup>

Auf diesen ersten Erfahrungen aufbauend wurde weiterführend versucht, die elektrochemischen Bedingungen so anzupassen, dass es zu einem elektrischen Stickstofffluss in das Oxid kommt, ohne dieses dabei zu reduzieren. Dies ist in Anbetracht der im reduzierten Oxid auf annähernd null abfallenden Überführungszahl von Ionen wichtig, wenn die elektrische Triebkraft die Stickstoffionen in das Volumen transportieren soll. Zur optimalen Einstellung der Versuchsbedingungen wurde über die Plasmaelektrode der Spannungsabfall über die Probe während des Experiments *in situ* verfolgt. Da die reduzierte, schwarze Phase eine erheblich höhere elektronische Leitfähigkeit besitzt, kann deren Bildung auf diese Weise direkt verfolgt werden (siehe Abb. 9.8). Durch die Messung des elektrischen Widerstandes *in situ* kann die Stromstärke beziehungsweise das

---

<sup>2</sup>Weitere Verfahren zur Herstellung von ZrON sind unter anderem die direkte Reaktion von Stickstoff mit ZrO<sub>2</sub>-Keramiken [153, 154], die Reaktion von ZrN mit YSZ [149, 155], reaktives Magnetron-Sputtern in einer Sauerstoff-Stickstoff Atmosphäre [156] oder die Reaktion von Precursoren (z.B. ZrOCl<sub>2</sub>) mit Ammoniak [157].

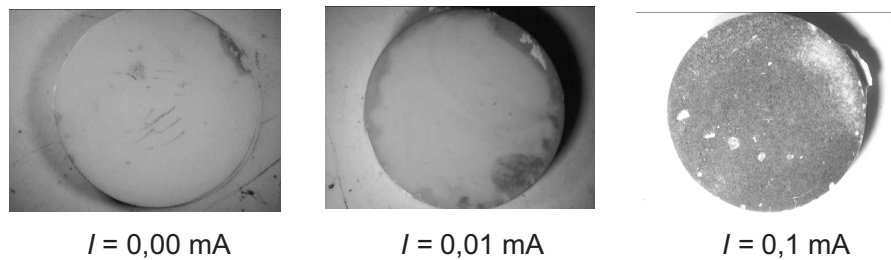
elektrische Feld so angepasst werden, dass die Abnahme des elektrischen Widerstandes und damit die Reduktion möglichst gering ist.



**Abb. 9.8:** Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstands zweier YSZ-Einkristalle (9,5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99,99 % rein, Kristallhandel Kelpin, Deutschland,  $r = 5 \text{ mm}$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ ), während einer galvanostatischen Reduktion mittels Plasmaelektrode. Im Gegensatz zu dem Experiment bei 0,01 mA kommt es bei einer Stromstärke von 0,1 mA zu einer Reduktion. ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T < 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ).

Wie das Diagramm (9.8) zeigt, kommt es unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei einer Stromstärke von 0,1 mA zu einer deutlichen Abnahme des Widerstands, was einer Reduktion des Substrates entspricht. Bei den Versuchen bei 0,01 mA kann der Widerstand als annähernd konstant angesehen werden, was darauf hindeutet, dass die Probe nicht reduziert wird. Eine ex situ durchgeführte optische Aufnahme der Probenoberflächen bestätigen diese Beobachtung (Abb. 9.9).

Diese Proben sind Bestandteil einer Versuchsreihe, die den elektrochemischen Stickstoffeinbau systematisch untersuchen soll. Dabei sollten der Einfluss der Stromdichte auf den Stickstoffeinbau und die Unterschiede zwischen Ein- und Polykristallen aufgezeigt werden. Dazu wurde der oben geschilderte Versuch zum plasma-elektrochemischen Stickstoffeinbau an 6 Proben (3 Polykristalle und 3 Einkristalle) durchgeführt. Dabei wurden jeweils eine stromfreie Zelle und eine Zelle mit 0,01 und 0,1 mA realisiert. Nach 20-stündiger Plasmabehandlung wurde die nitridierte Oberfläche mittels SNMS unter-



**Abb. 9.9:** Optische Aufnahmen von polykristalline YSZ-Proben ( $d = 10 \text{ mm}$ ) die in plasmaelektrochemischen Zellen mit Stickstoff umgesetzt wurden. Bei den galvanostatischen Experimenten ( $t = 20 \text{ h}$ ) wurde lediglich die Stromdichte variiert (links:  $0 \text{ mA}$ , Mitte:  $0,01 \text{ mA}$ , rechts:  $0,1 \text{ mA}$ ). Mit zunehmender Stromdichte tritt eine Reduktion (Schwärzung) des Materials auf ( $p = 0,2 \text{ mbar}$ ;  $T < 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 215 \text{ W}$ ).

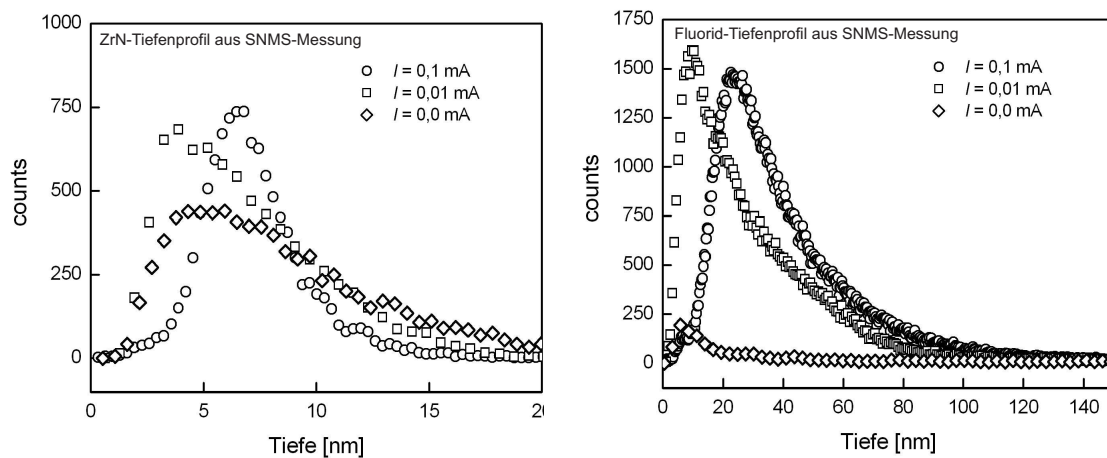
sucht. Während im Falle der Polykristalle keine Dotierungsprofile erkannt werden konnten, sind in den Einkristall-Proben deutlich Stickstoffgradienten (detektiert als  $^{90}\text{ZrN}$ ) zu erkennen (Abb. 9.10). Allerdings ist zwischen den Proben kein systematischer Unterschied erkennbar, der auf einen Einfluss der Stromdichte hindeutet. Die Tiefe der Profile spricht für einen reinen Oberflächeneffekt, der sich kaum in die Tiefe der Probe ausbreitet. Dies ist vor allem auf die geringe Beweglichkeit der Stickstoffionen zurückzuführen, so dass auch eine elektrische Triebkraft keine Auswirkung hat. Zwar zeigt dieser erste Versuch zur elektrochemischen Nitridierung nicht die erwarteten Ergebnisse, jedoch ist es denkbar, dass dieser Versuch bei erhöhter Temperatur und damit beweglicheren Stickstoffionen erfolgreich verläuft.

Darauf deutet auch folgende Beobachtung hin:

In den Proben wurden auch Konzentrationsprofile von Fluorid gefunden. Diese stellen zwar zunächst nur eine Verunreinigung dar, die aus der Verwendung von Vitondichtungen innerhalb der Plasmaanlage resultieren. Analysiert man diese Profile jedoch, so sind folgende Tendenzen zu beobachten:

- Die Konzentration der Fluoridionen ist in den Proben, durch die ein Strom gepumpt wurde, erheblich erhöht.
- Die Eindringtiefe der Fluoridionen scheint, wenn auch gering, von der Stromdichte während der Nitridierung abzuhängen. Unter anderem muss jedoch noch geklärt

werden, warum das Konzentrationsprofil ein Maximum durchläuft.



**Abb. 9.10:** Tiefenprofil von Stickstoff (links) und Fluorid (rechts) in YSZ-Einkristallen (9,5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99,99 % rein, Kristallhandel Kelpin, Deutschland,  $r = 5$  mm,  $d = 2$  mm) nach einer galvanostatischen Nitridierung mittels Plasmaelektrode. Die Proben wurden dabei mit unterschiedlichen Strömen beaufschlagt  $I(\diamond) = 0,00$  mA;  $I(\square) = 0,01$  mA;  $I(\circ) = 0,1$  mA ( $p = 0,2$  mbar;  $T < 380$  °C;  $P = 215$  W).

Es muss an dieser Stelle klargestellt werden, dass diese Ergebnisse nur aus einer wenig definierten Randerscheinung resultieren und einer Reproduktion und detaillierteren Untersuchung bedürfen. Dennoch kann dieses Ergebnis als erstes Indiz für die Funktionalität der elektrochemisch getriebenen Dotierung mittels Plasmaelektrode aufgefasst werden.

Dieses Kapitel sollte einen experimentellen Einblick in zukünftige Arbeiten mit einer plasma-elektrochemischen Zelle geben. Wie die hier aufgeführten Arbeiten zeigen, sind definierte Untersuchungen mit und an plasma-elektrochemischen Zellen möglich. Dabei sollte ein Schwerpunkt auf der vielversprechenden plasma-elektrochemischen Dotierung von ionischen Festkörpern liegen, wobei noch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind.





# 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der Arbeit stehen plasma-elektrochemische Untersuchungen zur Oxidation von Zink und Silicium. Eine Zusammenfassung und Diskussion der gefundenen Ergebnisse findet sich jeweils am Ende der entsprechenden Kapitel. In diesem abschließenden Kapitel sollen die Resultate kurz zusammengeführt werden und Vorschläge für eine Weiterarbeit unterbreitet werden.

Zusammenfassend bestehen die gezeigten Arbeiten aus mehreren Abschnitten. Zunächst wurden praktische Vorarbeiten geleistet, indem die Apparatur für die plasma-elektrochemischen Experimente aufgebaut und charakterisiert wurde. In diesem Rahmen wurde vor allem die zeitliche Stabilität des Plasmas so weit optimiert, dass es ermöglicht wurde, die Deckschichtbildung auf Metallen anhand des Spannungsabfalls über die plasma-elektrochemische Kette (Pt|O<sub>2</sub>-Plasma|MeO|Me) zu verfolgen.

Die verwendete Mikrowellen-”*Downstream*”-Plasmaquelle bietet hierfür hervorragende Voraussetzungen. So konnte die die Leitfähigkeit limitierende Gegenelektrode in den heißen und dichten Plasmakern platziert werden. Aufgrund der Inhomogenität der Plasmafackel war es gleichzeitig möglich, die Arbeitselektrode im kälteren Plasmastrom variabel zu positionieren. Als zielführend hat es sich erwiesen, die Gegenelektrode zu erden und das gewünschte Potential an den isolierten Probenhalter anzulegen. Dabei stellt vor allem die elektrische Isolation des Probenträgers auf der Heizplatte eine Herausforderung dar. Der so konstruierte Probenhalter ermöglicht es, die Substrattemperatur bis 500 °C unabhängig zu variieren und dabei DC-Ströme und Potentiale auf die Probe aufzuprägen. Erst nach einer sorgfältigen Optimierung des Prozesses - dabei

steht vor allem die Einstellung einer hohen Leitfähigkeit bei geringer Plasmatemperatur im Vordergrund - konnten reproduzierbare plasma-elektrochemische Experimente durchgeführt werden. Die Optimierung erfolgte durch eine Anpassung der beiden Parameter Gasdruck und eingekoppelte Leistung. Dabei zeigt sich, dass bei einem Druck von 0,2 mbar und einer eingekoppelten Plasmaleistung von ca. 220 Watt für die durchzuführenden Experimente eine ausreichende und vor allem konstante Leitfähigkeit ( $I_{\max} \approx 6 \text{ mA}$ ) erreicht werden kann. Die aus diesen Einstellungen resultierende Plasmatemperatur (Neutralteilchen) beträgt ca. 140 °C bis 180 °C und liegt somit mehr als 100 °C unterhalb der Probertemperatur. Sputtereffekte an den Reaktorwänden und der Gegenelektrode im Kern der Plasmaquelle stellen eine unvermeidliche Quelle für Verunreinigungen dar, die durch einen großen Gasdurchfluss minimiert wurden. Sowohl die Plasmaquelle, die Gasversorgung als auch die Strom- beziehungsweise Spannungsquelle sind über Schnittstellen mit einer PC-Steuerung und Messwertfassung verbunden, was zur Kontrolle und Reproduzierbarkeit der Experimente beiträgt.

Hierauf aufbauend wurde zunächst die Kinetik der Zinkoxidation in Plasmen untersucht, wobei eine im Vergleich zu thermischen Experimenten stark beschleunigte Reaktionskinetik festgestellt wurde. Dabei tritt im Gegensatz zu thermischen Experimenten eine lineare und keine logarithmische Oxidationskinetik auf. Der Wechsel zu einer linearen Oxidationskinetik ist ein Beleg dafür, dass es sich bei der Beschleunigung der Reaktion nicht um einen Temperatureffekt handelt, der ein parabolisches oder beschleunigtes logarithmisches Wachstum erwarten lässt.

Dass die lineare Reaktionskinetik von der Stromdichte unabhängig ist und sowohl bei galvanostatischen als auch potentiostatischen Experimenten quantitativ unverändert auftritt, deutet daraufhin, dass es sich um eine phasengrenzkontrollierte Reaktion handelt. Obwohl der Einfluss der Plasmadichte auf die Reaktionsrate nur bedingt systematisch untersucht werden konnte, wurde doch gezeigt, dass die Reaktionsrate bei geringerer Plasmadichte abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass durch das Plasma aktivierte Spezies, wie zum Beispiel Sauerstoffradikale, für die erhöhte Reaktionsrate

und die beschleunigte Deckschichtbildung verantwortlich sind. Die Identifikation der einzelnen Reaktionsschritte der Oberflächenreaktion und der daran beteiligten Spezies muss Aufgabe nachfolgender Arbeiten sein.

Die Untersuchung der Reaktionskinetik mittels Potentialabfall über eine plasmaelektrochemische Zelle wurde hierbei erstmals an ZnO und nach Kenntnis des Autors auch erstmals an Metalloxiden durchgeführt. Eine bereits bekannte Anwendung stellt die Plasmaoxidation des Halbleiters Silicium dar. Aus diesem Grund wurde für eine weitere Verifikation der Methode und des Aufbaus die Oxidation von Silicium gewählt.

Die hierbei beobachtete Oxidationsrate ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Anlaufgeschwindigkeiten. Dabei liegen den in der Literatur bekannten Modellen zur Plasmaoxidation von Silicium überwiegend sehr spezielle Randbedingungen wie hohe Stromdichten und Raumladungszonen zugrunde. Dabei umfassen einzelne Modelle nur sehr geringe Schichtdickenbereiche. Aus diesem Grund wurden - über die bekannten Modelle zur Siliciumoxidation hinausgehend - die eigenen Experimente genutzt, um zu zeigen, dass die Oxidationskinetik von Silicium mit dem quasi-parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden kann. Dieses resultiert aus der Kombination von diffusionskontrolliertem und galvanostatisch, elektrisch getriebenen Wachstum. Nach Kenntnis des Autors ist dies das erste Beispiel dafür, dass bei einer elektrochemischen Oxidation das quasi-parabolische Wachstumsgesetz in situ belegt werden kann. Dass es sich bei der beobachteten Wachstumskinetik tatsächlich um eine Überlagerung von Diffusion im chemischen Potentialgradienten und Drift im elektrischen Feld handelt, kann durch Variation der Temperatur und damit der Bestimmung der Aktivierungsenergien der Prozesse belegt werden. Dies ist allerdings mit dem verwendeten in situ-Messverfahren nur bedingt möglich und muss daher eine Herausforderung für die Weiterarbeit bleiben.

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Wachstumskinetiken ist für fortführende Arbeiten unerlässlich. Allerdings wird hierdurch die Messmethode, die indirekt auf dem Messen des Festelektrolytwiderstands beruht, bei höheren Temperaturen und damit verbundenen erhöhten Leitfähigkeiten erheblich beeinträchtigt. Da die durchgeführten Experimente zum Teil an der Auflösungsgrenze des Messaufbaus lagen, ist eine Weiterarbeit nur durch eine wiederholte Optimierung des Prozesses sinnvoll. Neben einer verbesserten Temperatureinstellung des Substrats, zum Beispiel durch eine indirekte Beheizung in einem miniaturisierten Ofen, muss die Reinheit des Prozesses im Mittelpunkt stehen. Hierzu kann unter anderem die Verwendung einer Turbomolekularpumpe beitragen, wodurch organische Verunreinigungen vermieden werden. Eine weitere Quelle für Verunreinigungen stellen die Teflondichtungen dar, die gerade in den heißen Bereichen der Apparatur ausgasen.

Ergänzend zu den Oxidationsversuchen an Metallen und Halbmetallen wurde im Rahmen der Arbeit begonnen, elektrochemische Austauschreaktionen zu untersuchen. Dabei wurde in erster Linie versucht, Stickstoff plasma-elektrochemisch in Zirkoniumoxid einzubauen. Vor allem in Hinblick auf technische Anwendungen stellen derartige Untersuchungen ein großes, bisher nur bedingt erkanntes Potential dar, das auf seine Erforschung wartet.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Korzec; F. Werner; R. Winter und J. Engemann *Scaling of Microwave Slot Antenna (SLAN): A Concept for Efficient Plasma Generation* Plasma Sources Sci. Technol. **5** (1996) 216–234.
- [2] R. Hippler; S. Pfau; M. Schmidt; K. H. Schoenbach *Low Temperature Plasma Physics* Wiley-VCH Verlag, Berlin (2001).
- [3] H. Conrads; M. Schmidt *Plasma Generation and Plasma Sources* Plasma Sources Sci. Technol. **9** (2000) 441–454.
- [4] A. Grill *Cold Plasmas in Materials Fabrication: from Fundamentals to Applications* IEEE Press, Piscataway, NJ (1994).
- [5] M. A. Liebermann; A. J. Lichtenberg *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* Wiley, New York (1994).
- [6] I. P. Ganachev; H. Sugai *Production and Control of Planar Microwave Plasmas for Materials Processing* Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) A178–A190.
- [7] H. Reinshagen *Wachstum ionenleitender Schichten in Mikrowellenentladungen* Diplomarbeit, Physikalisch-Chemischen Institut des Fachbereichs Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen (2001).
- [8] I. Langmuir; H. M. Mott-Smith *Gen. Elec. Rev.* **26** (1923) 731.

- [9] J. D. Cobine *Gaseous Conductors* Dover Publications, Inc., New York (1958).
- [10] J. Gubkin *Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung* Ann. Phys. Chem. N. F. **32(9)** (1887) 114–115.
- [11] M. Vennekamp *Elektrochemie in Gasplasmen: Zur Kinetik der anodischen Oxidation von Silber in Chlorgas-Plasmen und zur Morphologie der Produktschichten* Dissertation, Physikalisch-Chemischen Institut des Fachbereichs Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen (2002).
- [12] M. Vennekamp; J. Janek *Plasma Electrochemical Growth of Ion-Conducting AgBr and AgCl* Solid State Ionics **141-142** (2001) 71–80.
- [13] C. J. Dell’Oca; D. L. Pulfrey; L. Young *Physics of Thin Films (6): Anodic Oxide Films* Academic Press, New York und London (1971).
- [14] S. Taylor; W. Eccleston; K. J. Barlow *Theory for the Plasma Anodization of Silicon under Constant Voltage and Constant Current Conditions* J. Appl. Phys. **64(11)** (1988) 6515–6522.
- [15] P. J. Jorgensen *Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation* J. Chem. Phys. **37** (4) (1962) 874–877.
- [16] J. R. Anderson; I. M. Ritchie *The Effect on a Tarnishing Reaction of an Electric Field Across the Growing Product Layer* Proc. Roy. Soc. A **299** (1967) 371–382.
- [17] L. Young *Anodic Oxide Films* Academic Press, New York (1961).
- [18] J. L. Miles; P. H. Smith *The Formation of Metal Oxide Films Using Gaseous and Solid Electrolytes* J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 1240.
- [19] M. Vennekamp; J. Janek *Plasma Electrochemistry in Radio Frequency Discharges* J. Electrochem. Soc. **150(10)** (2003).
- [20] Z. Ogumi; Y. Uchimoto; Z. Takehara *Electrochemistry Using Plasma* Adv. Mater. **7(3)** (1995) 323–325.

- [21] Y. Uchimoto; T. Okada; Z. Ogumi; Z. Takehara *Vapour Phase Electrolytic Deposition: A Novel Method for Preparation of Orientated Thin Films* J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 585–586.
- [22] C. Escoffier; P. Maguiere; E. McAdam; J. McLaughlin *Surface Modification of Silver Thin Films Using Low Power chlorine Plasmas* Electrochem. Solid-State Lett. **4** (2001) H31.
- [23] J. Janek; C. Rosenkranz *Plasma-Electrochemical Growth of AgBr Layers on AgCl Substrates* J. Phys. Chem. B **101** (1997) 5909–5912.
- [24] J. P. Schreckenbach; G. Marx; U. Bayer; G. Kreisel *Plasmachemische Oxidationsverfahren Teil 1: Historie und Verfahrensgrundlagen* Galvanotechnik **4** (2003) 816–823.
- [25] U. Bayer; J. Schmidt; A. Leitel *Plasmachemische Oxidationsverfahren* Galvanotechnik **9** (2003) 2161–2168.
- [26] S. P. McCormack *Electrochemistry in the Gas Phase* Dissertation, University College London Department of Chemistry (2003).
- [27] D.J. Caruana; S. P. McCormack *Electrochemistry in Flames: a Preliminary Communication* Electrochem. Commun. **2** (2000) 816–821.
- [28] D.J. Caruana; S. P. McCormack *Electrochemical Redox Potential in Flame Plasma* Electrochem. Commun. **4** (2002) 780–786.
- [29] M. G. Moreau *Électricité - Sur les couples á flammes chlorées* Comptes rendus de l'Académie des sciences (1914).
- [30] H. Löb; J. Freisinger *Einführung in die Plasmaphysik - Vorlesungsskript 1. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen* (1994).
- [31] J. d'Ans *Physikalisch-Chemische Daten* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1992).

- [32] E. J. H. Collart; J. A. G. Baggerman; R. J. Visser *Excitation Mechanism of Oxygen Atoms in Low Pressure O<sub>2</sub> Radio-Frequency Plasma* J.Appl. Phys. **70** (10) (1991) 5278–5281.
- [33] M. Rohnke *Kinetische Untersuchungen an der Phasengrenze zwischen Sauerstoffionenleitern und Niedertemperatur-Sauerstoffplasma* Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen (2003).
- [34] Jr. A.T. Fromhold *Theory of Metal Oxidation* North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1976).
- [35] J. Maier *Festkörper - Fehler und Funktion* Teubner Studienbücher, Stuttgart, Leipzig (2000).
- [36] M. T. Johnson; H. Schmalzried; C. B. Carter *The Effect of an Applied electric Field on a Heterogeneous Solid-State Reaction* Solid State Ionics **101-103** (1997) 1327–1333.
- [37] B. Franz *Kinetische und morphologische Aspekte von Dünnschichtreaktionen in Oxiden* Diplomarbeit, Physikalisch-Chemischen Institut des Fachbereichs Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen (2003).
- [38] C. Korte; N. Ravishankar; C. B. Carter; H. Schmalzried *Kinetics of Spinel Formation in an External Applied Electric Field* Solid State Ionics **148** (1-2) (2002) 111–121.
- [39] G. Tammann *Zeitschrift für Anorganische Chemie* **111** (1920) 78.
- [40] C. Wagner; K. Grünwald *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs III* Z. Phys. Chem. **B 40** (1938) 455–475.
- [41] C. Wagner *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs* Z. phys. Chem. **B 21** (1933) 25–41.



- [42] C. Wagner *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. II.* Z. phys. Chem. **B 32** (1933) 447–462.
- [43] G. Tammann; W. Köster *Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metalle* Z. Anorg. Allg. Chem. **123(216)** (1922).
- [44] H. Uhlig *Initial Oxidation of Metals and the Logarithmic Equation* Acta Metallurgica **4** (1956) 541–554.
- [45] E. J. W. Verwey *Electrolytic conduction of a solid insulator at high voltages-formation of the anodic oxide films on aluminium* Physica **2** (1935) 1059.
- [46] M. M. Lohrengel *Thin Anodic Oxide Layers on Aluminium and Other Valve Metals: High Field Regime* Materials Science and Engineering **R11** (1993) 243–294.
- [47] C. H. Hamann; W. Vielstich *Elektrochemie* Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [48] N. F. Mott *The Theory of the Formation of Protective Oxide Films in Metals III* Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 429–434.
- [49] N. Cabrera; N. F. Mott *Theory of the Oxidation of Metals* Rep. Prog. Phys. **12** (1949) 163–184.
- [50] N. F. Mott *A Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals* Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 1175–1177.
- [51] N. F. Mott *The Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals II* Trans. Faraday Soc. **39** (1940) 472–483.
- [52] I. M. Ritchie *Logarithmic Kinetics and Surface Controlled Metal Oxidation Reactions* Surface Sci. **23** (1970) 443–447.
- [53] Jr. A. T. Fromhold *Single Carrier Steady-State Theory for Formation of Anodic Films Under Conditions of High Space Charge in Very Large Electric Fields* J. Electrochem. Soc.:Solid-State Science and Technology **124(4)** (1977) 538–549.

- [54] Jr. A. T. Fromhold *Fundamental Theory of the Growth of Thick Oxide Films on Metals* Journal of the Physical Society of Japan **48(6)** (1980) 2022–2030.
- [55] K. Hauffe; H. J. Engell *Zum Mechanismus der Chemisorbtion vom Standpunkt der Fehlordnungstheorie* Zeitschrift für Elektrochemie **56(4)** (1952) 366–373.
- [56] Jr. A. T. Fromhold; M. Baker *Oxide Growth in RF Plasma* J. Appl. Phys. **51(12)** (1980) 6377–6392.
- [57] J. Meichsner; K. Li *In Situ Characterisation of Thin-Film Formation in Molecular Low-Temperature Plasmas* Appl. Phys. A **72** (2001) 565–571.
- [58] P. J. Jorgensen *Effect of an Electric Field on the Oxidation of Zinc* J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 461.
- [59] D. A. Carl; D. W. Hess; M. A. Liebermann; T. D. Nguyen; R. Gronsky *Effects of DC Bias on the Kinetics and Electrical Properties of Silicon Dioxide Grown in an Electron Cyclotron Resonance Plasma* J. Appl. Phys. **70(6)** (1991) 3301–3313.
- [60] J. Maier *Conductivity in an Activity Gradient* J. Phys. Chem. Solids **46** (1985) 197–200.
- [61] Jr. A.T. Fromhold *Parabolic Oxidation of Metals in Homogenous Electric Fields* J. Phys. Chem. Solids **33** (1972) 95.
- [62] Jr. A.T. Fromhold *Metal Oxidation Kinetics from the Viewpoint of a Physicist: The Microscopic Motion of Charged Defects through Oxides* Langmuir **3** (1987) 886–896.
- [63] H. Römpf; J. Falbe; M. Regitz *Römpf Lexikon Chemie* Thieme, Stuttgart (1996).
- [64] D. C. Look *Recent Advances in ZnO Materials and Devices* Mater. Sci. Eng., B **80** (2001) 383–387.
- [65] M. Joseph; H. Tabata; T. Kawai *p-type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping* Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1205–1207.

- [66] Ü. Özgür et al. *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices* J. Appl. Phys. **98** (2005).
- [67] K. Hauffe *Oxydation von Metallen und Metallegierungen* Springer, Berlin (1956).
- [68] P. Strassacker *Ein defektchemisches Modell für Zinkoxid-Varistoren* VDI-Verlag, Düsseldorf (1987).
- [69] K. I. Hagemark *Defect Structure of Zn-Doped ZnO* J. Solid State Chem. **16** (1976) 293–299.
- [70] J. W. Hoffman; I. Lauder *Diffusion of Oxygen in Single Crystal Zinc Oxide* Trans. Faraday Soc. **66** (1970) 2346.
- [71] W. J. Moore; E. L. Williams *Diffusion of Zinc and Oxygen in Zinc Oxide* Disc. Faraday Soc. **28** (1959) 86–93.
- [72] G. Tomlins; J. L. Routbort; T. O. Mason *Zinc Self-Diffusion, Electrical Properties and Defect Structure of Undoped Single Crystal Zinc Oxide* J. appl. Phys. **87** (2000) 117–123.
- [73] A. F. Kohan; G. Ceder; D. Morgan; C. G. van de Walle *First-principles Study of Native Point Defects in ZnO* Phys. Rev. B **61** (2000) 15019–15027.
- [74] C. G. Van de Walle *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide* Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1012–1015.
- [75] D. M. Hofmann; B. K. Meyer; S. B. Orlinkii; J. Schmidt; P. G. Baranov *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide* Phys. Rev. Lett. **88** (2002).
- [76] U. Kraus *Transportuntersuchungen an ZnO* Diplomarbeit, Physikalisch-Chemischen Institut des Fachbereichs Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Giessen (2001).

- [77] Y. Natsume; H. Sakata *Electrical Conductivity and Optical Properties of ZnO Films Annealed in Hydrogen Atmosphere after Chemical Vapor Deposition* J. Mater. Sci. - Mater. Electron. **12** (2001) 87–92.
- [78] K. B. Sundaram; A. Kahn *Characterization and Optimization of Zinc Oxide Films by R.F. Magnetron Sputtering* Thin Solid Films **295** (1997) 87–91.
- [79] H. H. Baumbach; C. Wagner *Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd und Cadmiumoxyd* Z. Phys. Chem. **B21/22** (1933) 199–211.
- [80] F. S. Mahmood; R. D. Gould; A. K. Hassan; H. M. Salih *D.C. Properties of ZnO Thin Films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering* Thin Solid Films **270** (1995) 376–379.
- [81] C.-W. Nan; A. Tschöpe; S. Holten; H. Kliem; R. Birringer *Grain Size-Dependent Electrical Properties of nanocrystalline ZnO* J. Appl. Phys. **85(11)** (1999) 7735–7739.
- [82] O. Kubaschewski *Oxidation of Metals and Alloys* Butterworths Scient. Publ., London (1953).
- [83] H. Fischer; W. Wiederholt; K. Hauffe *Passivierende Filme und Deckschichten (Anlaufschichten - Mechanismus Ihrer Entstehung und Ihre Schutzwirkung Gegen Korrosion)* Springer, Berlin (1956).
- [84] I. Barin *Thermochemical Data of Pure Substances, 3. ed.* VCH, Weinheim u.a. (1995).
- [85] C. D. S. Tuck; M. E. Whitehead; R. E. Smallman *A Fundamental Study of the Kinetics of Zinc Oxidation in the Temperature Range 320-415 °C in Atmospheres of Pure Oxygen and Oxygen Doped with Gaseous Impurities* Corrosion Science **21** (1981) 333–352.
- [86] W. H. J. Vernon et al. *The Direct Oxidation of Zinc* J. Inst. Metals **65** (1939) 301–343.

- [87] W. J. Moore; J. K. Lee *Kinetics of the Formation of Oxide Films on Zinc Foil* Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 501–508.
- [88] V. O. Nwoko; H. H. Uhlig *Logarithmic Oxidation Kinetics of Zinc* J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 1181–1185.
- [89] B. Chattopadhyay *Uhlig Model of Logarithmic Oxidation* Scripta Metallurgica **3** (1969) 66–74.
- [90] B. Chattopadhyay *Thin Film Oxidation and the Logarithmic Rate Law* Thin Solid Films **16** (1973) 117–124.
- [91] I. M. Ritchie; G. L. Hunt *The Kinetics and Pressure Dependence of Surface Controlled Metal Oxidation Reactions* Surf. Sci. **15** (1969) 524–534.
- [92] I. Bickley; L. P. Metcalfe *Interaction of Oxygen with Zinc Surfaces* J. Chem. Soc. Faraday **J. Chem. Soc. Farraday Trans.1** (1978) 869–882.
- [93] J. A. Rodriguez; J. Hrbek *Cesium-Catalyzed Oxidation of Zinc Surfaces* Catalysis Letters **26** (1994) 393–399.
- [94] K. Draou; et al. *Preperation of Zinc Oxide Films by Oxygen Plasma Treatment of Zinc Foils* Mater. Chem. Phys **51** (1997) 142–146.
- [95] K. Draou; N. Bellakhal; J. L. Brisset; A. Addou *Preperation and Characterization of Thin Oxides Films Formed at a Brass Surface Oxidized by Plasma Treatment* J. Mater. Sci. **34** (1999) 5575–5579.
- [96] J. N. Shirtcliffe; M. Stratmann; G. Grundmeier *In Situ Infrared Spectroscopic Studies of Ultrathin Inorganic Film Growth on Zinc in Non-Polymerization Cold Plasmas* Surf. Interface Anal. **35** (2003) 799–804.
- [97] W. Gao; et al. *Zinc Oxide Films Formed by Oxidation of Zinc under Low Partial Pressure of Oxygen* Materials Letters **57** (2003) 1435–1440.

- [98] D. Nezaki; et al. *Crystal Growth on ZnO Ceramics Heated by Direct Current* Transaction of the Materials Research Society of Japan **25 (1) (2000)** 205–208.
- [99] J.Q. Hu; Y. Bando *Growth and Optical Properties of Single-Crystal tubular ZnO Whiskers* Appl. Phys. Let. **82 (2003)**.
- [100] W. I. Park; G.-C. Yi *Schottky Nanocontacts on ZnO Nanorod Arrays* Appl. Phys. Let. **82 (2003)**.
- [101] J. Y. Lao; J. Y. Huang; D. Z. Wang; Z. F. Ren *ZnO Nanobridges and Nanonails* Nano Letters **3 (2) (2003)** 235–238.
- [102] T. G. Mills; F. A. Kroger *Electrical Conduction at Elevated Temperatures in Thermally Grown Silicon Dioxide Films* J. Electrochem. Soc. **120 (1973)**.
- [103] H. Schaumburg *Halbleiter, 2. Auflage* B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1991).
- [104] R. Rath *Mineralogische Phasenlehre* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1990).
- [105] F.A. Shunk *Consitution of Binary Alloys* McGraw Hill, New York (1969).
- [106] W. B. Fowler; A. H. Edward *Theory of Defects and Defect Processes in Silicon Dioxide* J. Non-Cryst. Solids **222 (1997)** 33–41.
- [107] W. B. Fowler; A. H. Edward *Defects and Defect Processes in Silicon Dioxide* Radiation Effects and Defects in Solids **146 (1997)** 11–25.
- [108] S. Kimura; E. Murakami; T. Warabisako; E. Mitani; H. Sunami *An  $^{18}\text{O}$  Study of Oxygen Exchange Phenomena During Microwave-Discharge Plasma Oxidation of Silicon* J. Appl. Phys. **63(9) (1988)** 4655–4660.
- [109] S. Kimura *Microwave Plasma Oxidation of Silicium* Mater. Sci. Forum **140-142 (1993)** 583–602.
- [110] C. Y. Fu J. Electrochem. Mat. **14 (1985)** 685.

- [111] J. Perriere; J. Siejka; R. P. H. Chang *Study of Oxygen Transport Processes During Plasma Anodization of Si Between Room Temperature and 600 °C* J. Appl. Phys. **56(10)** (1984) 2716–2724.
- [112] J. Siejka; J. Perriere *Plasma Oxidation* Physics of Thin Films **14** (1989) 81–128.
- [113] B. E. Deal; A. S. Grove *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon* J. Appl. Phys. **36(12)** (1965) 3770–3778.
- [114] Y. J. Chabal *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001).
- [115] D. J. McAdam; G. W. Geil Research Nati. Bur. Standards **28** (1942) 593.
- [116] J. R. Ligenza; W. G. Spitzer Phys. and Chem. Solids **14** (1960) 131.
- [117] J. W. Evans; S. K. Chatterji J. Phys. Chem. **62** (1958) 1064.
- [118] D. R. Wolters; A. T. A. Zegers-Van-Duynhoven *Kinetics of Dry Oxidation of Silicon. I. Space-Charge-Limited Growth* J. Appl. Phys. **65(12)** (1989) 5126–5133.
- [119] D. R. Wolters; A. T. A. Zegers-Van-Duynhoven *Kinetics of Dry Oxidation of Silicon. II. Conditions Affecting the Growth* J. Appl. Phys. **65(12)** (1989) 5126–5133.
- [120] K. Kim et al. *Growth Law of Silicon Oxides by Dry Oxidation* Semicond. Sci. Technol. **11** (1996) 1059–1064.
- [121] J. R. Ligenza *Silicon Oxidation in an Oxygen Plasma Excited by Microwaves* J. Appl. Phys. **36(9)** (1965) 2703–2707.
- [122] J. Kraitchman *Silicon Oxide Films Grown in a Microwave Discharge* J. Appl. Phys. **38(11)** (1967) 4323–4330.
- [123] K.J. Barlow; S. Taylor; W. Eccleston; A. Kiermasz *The Low-Temperature Anodization of Silicon in a Gaseous Plasma* IEEE Transactions on Electron Devices **36(7)** (1989) 1279–1285.

- [124] S. Taylor; J. F. Zhang; W. Eccleston *A Review of the Plasma Oxidation of Silicon and its Applications* *Semicond. Sci. Technol.* **8** (1993) 1426–1433.
- [125] O. Buiuu; S. Taylor *Radiation Enhanced Growth Rates During Plasma Oxidation of Silicon* *Thin Solid Films* **343-344** (1999) 420–422.
- [126] A. J. Choksi *Growth Kinetics of Silicon Dioxide on Silicon in an Inductively Coupled Rf Plasma at Constant Anodization Currents* *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 1550–1557.
- [127] C. Vinckier; P. Coeckelberghs; G. Stevens; M. Heyns; S. De Jaegere *Kinetics of the Silicon Dioxide Growth Process in Afterglows of Microwave-Induced Plasmas* *J. Appl. Phys.* **62(4)** (1987) 1450–1458.
- [128] C. Vinckier; P. Coeckelberghs; G. Stevens; S. De Jaegere *Oxidation of Silicon in the Afterglow of Microwave Induced Plasmas* *Applied Surface Science* **30** (1987) 40–46.
- [129] C. Vinckier; S. De Jaegere *Yields of the Plasma Oxidation of Silicon by Neutral Oxygen and Negative Oxygen Atom Ions* *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 628–631.
- [130] P. Friedel; S. Gourrier *Review of Oxidation Processes in Plasmas* *J. Phys. Chem. Solids* **44(5)** (1983) 353–364.
- [131] I. Kamioka; K. G. Nakamura; T. Kawabe; M. Kitajima *Initial Plasma Oxidation Kinetics of Silicon: DC Bias Effects* *Thin Solid Films* **281-282** (1996) 98–101.
- [132] D. L. Pulfrey; F. G. M. Hathorn; L. Young *The Anodization of Si in an RF Plasma* *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1529–1535.
- [133] D. W. Hess *Plasma-Assisted Oxidation, Anodization and Nitridation of Silicon* *IBM J. Res. Develop.* **43(1/2)** (1999) 127–145.
- [134] J. Peeters; L. Li *A New Model for the Plasma Anodization of Silicon at Constant Current* *J. Appl. Phys.* **72(2)** (1992) 719–724.



- [135] C. Martinet; R. A. B. Devine *Low-Temperature Oxidation of Si in a Microwave Electron Cyclotron Resonance Excited O<sub>2</sub> Plasmas* Appl. Phys. Lett. **67(23)** (1995) 3500–3502.
- [136] C. Martinet; R. A. B. Devine; M. Brunel *Oxidation of Crystalline Si in an O<sub>2</sub> Plasma; Growth Kinetics and Oxide Characterization* J. Appl. Phys. **81(10)** (1997) 6996–7005.
- [137] D. F. Lai; J. Robertson; W. I. Milne *Plasma Oxidation of Silicon Using an Electron Cyclotron Wave Resonance (ECWR) Oxygen Plasma* Thin Solid Films **383** (2001) 220–223.
- [138] S. Uchikoga et al. *Low-Temperature Anodic Oxidation of Silicon Using a Wave Resonance Plasma Source* Appl. Phys. Lett. **75(5)** (1999) 725–727.
- [139] K. Kim et al. *Oxide Growth on Silicon (100) in the Plasma Phase of Dry Oxygen Using an Electron Cyclotron Resonance Source* J. Vac. Sci. Technol. B **14(4)** (1996) 2667–2673.
- [140] Y. W. Choi; B. T. Ahn *A Study on the Oxidation Kinetics of Silicon in Inductively Coupled Oxygen Plasma* J. Appl. Phys. **86(7)** (1999) 4004–4007.
- [141] P. J. Jorgensen *Electrolysis of SiO<sub>2</sub> on Silicon* J. Chem. Phys. **49 (4)** (1969) 1594–1598.
- [142] M. Rohnke; J. Janek; R. Chate; J. Kilner *Surface Oxygen Exchange Between Yttria-Stabilised Zirconia and a Low-Temperature Oxygen RF-Plasma* Solid State Ionics (2004).
- [143] M. Filal; et al. *Ionic Conductivity of Yttrium-Doped Zirconia and the Composite Effect* Solid State Ionics **80** (1995) 27–35.
- [144] J. H. Park; R. N. Blumenthal *Electronic Transport in 8 Mole Percent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>* J. Electrochem. Soc. **136(10)** (1989) 2867 – 2876.

- [145] B. Luerßen *In situ-mikroskopische Untersuchungen an Pt / YSZ - Elektroden* Dissertation: Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen (2003).
- [146] J. Janek; C. Korte *Electrochemical Blackening of Yttria-Stabilized Zirconia Morphological Instability of the Moving Reaction Front* Solid State Ionics **116** (1999) 181–195.
- [147] S. Mukherjee *Plasma-Based Nitrogen Incorporation Techniques for Surface Modification* Current Science **83**(3) (2002) 263–270.
- [148] A.-M. Damiy; L. Hochard; J.-C. Legrand; A. Ricard *Concentration of Active Species in the Flowing Afterglow of a Nitrogen Microwave Plasma* Plasma Chem. Plasma Process. **18**(4) (1998) 447–460.
- [149] F. Schneider *Eigenschaften der  $N^{3-}$ -Ionen im System Zr-O-N* Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen (2004).
- [150] I. Valov; C. Korte; R. A. De Souza; M. Martin; J. Janek *Electrochemical Incorporation of Nitrogen into a Zirconia Solid Electrolyte* Electrochem. Solid-State Lett. **9**(5) (2006) F23–F26.
- [151] L. Pichon et al. *Nitrogen and Oxygen Transport and Reactions during plasma nitridation of zirconium thin films* J. Appl. Phys. **82**(2) (2000) 925–932.
- [152] A. Wilcockson; R. E. W. Casselton *Zirconium Oxynitride Formation During Electrolysis of Stabilized Zirconia* J. Am. Ceram. Soc. **53** (1970) 293.
- [153] M. Lerch; J. Lerch *Nitrogen Incorporation into  $Ta_2O_5$ -Containing Zirconia Ceramics* J. Mater. Sci. Lett. **16** (1997) 1454–1456.
- [154] J. Wendel; M. Lerch; W. Laqua *Novel Zirconia-Based Superionic Conductors: The Electrical Conductivity of Y-Zr-O-N Materials* Solid State Chem. **142** (1999) 163–167.

- [155] T-J Chung; J-S Lee; D-Y Kim; G-Y Kim; H. Song *Morphology and Phase Stability of Nitrogen-Partially Stabilized Zirconia (N-PSZ)* J. Am. Ceram. Soc. **84**(1) (1999) 172–78.
- [156] S. Collard; H. Kupfer; W. Hoyer; G. Hecht *Growth of Nitrogen Stabilised Cubic ZrO<sub>2</sub> Phase by Reactive Magnetron Sputtering Using two Reactive Gases* Vacuum **55** (1999) 153–157.
- [157] R. Sharma; D. Naedele; E. Schweda *In Situ Studies of Nitridation of Zirconia* Chem. Mater. **13** (2001) 4014–4018.



# Erläuterung von Abkürzungen und Symbolen

## A

$A$	Elektrodenfläche [ $\text{m}^2$ ]
$\alpha_P$	Ionisierungsgrad des Plasmas
$\alpha$	Symmetriefaktor der Aktivierungshürde in der Butler-Volmer Theorie
$a$	Distanz zwischen zwei Gitterplätzen [m]

## B

$B$	Magnetische Flussdichte [ $\text{T} = \frac{\text{N}}{\text{A}\cdot\text{m}}$ ]
-----	---

## C

$c_s$	Molare Konzentration der Spezies s [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
CSZ	Calciumstabilisiertes Zirkoniumoxid

## D

$d$	Durchmesser [m]
$D_s$	Selbstdiffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\delta$	Stöchiometrieabweichung

**E**

$E$	Elektrische Feldstärke [ $V \cdot m^{-1}$ ]
$E_F$	Fermi-Niveau [eV]
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante [ $C^2 \cdot J^{-1} m^{-1}$ ]
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums [ $\epsilon_0 = 8,854 C^2 \cdot J^{-1} m^{-1}$ ]
$E_D$	Energiedifferenz zwischen Donorniveau und Valenzband [eV]
$e_0$	Elementarladung [ $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} C$ ]
$E_A$	Anregungsenergie (Diffusion) [J]

**F**

$F$	Faraday-Konstante [ $F = 96488 C/mol$ ]
-----	---

**G**

$\Delta_R G_{A_x O_y}^0$	Freie Bildungsenthalpie des Oxids $A_x O_y$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]
--------------------------	--

**I**

$I$	Ionenstärke [ $mol \cdot m^{-3}$ ]
$i_s$	Teilstromdichte der Spezies $s$ [ $A \cdot m^{-2}$ ]
$i$	Gesamtstromdichte [ $A \cdot m^{-2}$ ]
$I_E$	Emissionsintensität [ $J \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ]

**J**

$\vec{j}_s$	Stoffmengenfluss der Spezies $s$ [ $mol \cdot m^{-2} s^{-1}$ ]
-------------	--

**K**

$k_B, k$	Boltzmann-Konstante [ $1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ ]
$k_{Tam}$	Tammanns Anlaufkonstante [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$k_{elF}$	Ratenkonstante der Deckschichtbildung im elektrischen Feld [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$k_e$	Konstante der logarithmischen Deckschichtbildung [ $kg \cdot m^{-2}$ ]

**L**

$\lambda_D$	Debyelänge (Ausdehnung einer Raumladungszone) [m]
$L$	Schichtdicke [m]

**M**

$\mu_s$	Chemisches Potential der Spezies s [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\tilde{\mu}_s = \mu_s + z_s F \phi$	Elektrochemisches Potential der Spezies s [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

**N**

$N_A$	Avogadro-Konstante [ $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ]
$n_s$	Teilchendichte der Spezies s im Plasma
$\nu$	Versuchsfrequenz [ $\text{s}^{-1}$ ]

**P**

$\phi$	Inneres elektrisches Potential [V]
$\Phi$	Austrittsarbeit (Bändermodell) [J]
$p$	Gasdruck [Pa]
$P$	Plasmaleistung [W]

**Q**

$q_a$	Stoßquerschnitt [ $\text{m}^2$ ]
$q$	Ladungsmenge [C]

**R**

$\rho = z \cdot F \cdot c$	Konzentration mobiler Ladungsträger [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$r$	Sprungrate [ $\text{s}^{-1}$ ]
$R$	Gaskonstante [ $R = 8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

**S**

$\sigma$	Elektrische Gesamtleitfähigkeit [ $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ]
$\sigma_s$	Elektrische Teilleitfähigkeit der Spezies s [ $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ]

**T**

$t_s$	Überföhrungszahl der Spezies s
$t$	Zeit [s]
$T_s$	Temperatur der Spezies s; bezogen auf eine Bewegungsform [ $^{\circ}\text{C}$ ]

**U**

$U$	Differenz der elektrischen Potentiale zwischen zwei Elektroden [V]
$U_S$	Sondenpotential [V]
$U_P$	Plasmapotential [V]
$U_A$	Anodenpotential [V]
$U_K$	Kathodenpotential [V]
$u_s$	Elektrochemische Beweglichkeit [ $\text{m} \cdot (\text{Vs})^{-1}$ ]

**V**

$V_m^{A_xO_y}$	Molvolumen des Oxids $A_xO_y$ [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ]
$v_s$	Geschwindigkeit der Spezies s [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

**W**

$W_A$	Anregungsenergie (Diffusion), Austrittsarbeit (Bändermodell) [J] (s.a. $E_A$ und $\Phi$ )
-------	--



**X**

$x$  Ortskoordinate

**Y**

$y$  Stöchiometrikoeffizient

**Z**

$z$  Ladungszahl

**Lebenslauf**

Name: Holger Reinshagen  
Anschrift: Bussardstr. 11  
71409 Schwaikheim  
Geburtsdatum: 05. Dezember 1973  
Geburtsort: Gießen  
Familienstand: verheirateter Vater von zwei Kindern

**Schulausbildung**

1980 - 1984 Korczak-Schule - Grundschule in Gießen  
1984 - 1986 Pestalozzischule - Förderstufe in Gießen  
1986 - 1993 Liebigschule - Gymnasium in Gießen

**Zivildienst**

1993 - 1994 Deutsches Rotes Kreuz in Gießen  
Ausbildung zum Rettungshelfer

**Studium und Beruf:**

1994 - 2000 Studium der Chemie  
an der Justus-Liebig-Universität in Gießen  
Jan. 2001 Diplomarbeit  
"Wachstum ionenleitender Schichten  
in Mikrowellenentladungen"  
2001 - 2004 wissenschaftliche Mitarbeit  
am Physikalisch-Chemischen Institut  
der Justus-Liebig-Universität in Gießen  
2004 - DATO Anstellung als Ingenieur  
bei der Robert Bosch GmbH in Stuttgart

