

**Kinetische Untersuchungen an der
Phasengrenze zwischen
Sauerstoffionenleitern und
Niedertemperatur-Sauerstoffplasmen**

Vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

Dipl.-Chem. Marcus Rohnke

geb. am 15.11.1973 in Hildesheim

Gießen 2003

'We are all mad here. I'm mad. You are mad.'

'How do you know I'm mad?' said Alice.

'You must be,' said the Cat,

'or you wouldn't have come here.'

Lewis Carroll

Arbeit angefertigt am:

Physikalisch-Chemischen Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58
35392 Gießen

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Janek
2. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over

Arbeit eingereicht am 12. Juni 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 2003

Arbeit veröffentlicht in der GEB
Giessener Elektronische Bibliothek
- D26 -

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden im Juli 1999 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover begonnen. Nach einer kurzen Unterbrechung durch den Umzug der Arbeitsgruppe Janek nach Gießen wurden die Experimente am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig Universität Gießen weitergeführt. Die Betreuung und Anleitung zu der wissenschaftlichen Arbeit erfolgte durch Prof. Dr. Jürgen Janek.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich an erster Stelle bei meiner Frau Iris bedanken, die mit mir während der Promotion zwei leichte und zwei schwere Jahre durchlebt hat. Gerade zum Ende dieser Arbeit war meine Anspannung sehr groß, was sie häufig zu spüren bekommen hat.

Ein ganz großes Dankeschön geht auch an meinen Freund Bjoern, der mir durch die vielen fachlichen sowie menschlichen Diskussionen eine große Hilfe war.

Den „Mitplasmierern“ Holger und Martin gilt mein Dank für die zahlreichen Plasmadiskussionen und die kollektiven Minuten, in denen wir alle drei der Meinung waren, dass Plasmen einfach nervenaufreibend und der größte Mist sind, den es gibt.

Bei Prof. Jürgen Janek bedanke ich mich für die sehr interessante Themenstellung und das sehr große Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat. Dieses hat es mir ermöglicht, die vorliegende Arbeit über weite Teile eigenverantwortlich wissenschaftlich zu gestalten. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Herbert Over bedanken für hilfreiche Hinweise zur „Oberflächenphysik“ und die Übernahme des Koreferates.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Janek und Schmalzried (Hannover) danke ich für ihre ständige Hilfs- und Gesprächsbereitschaft ohne die diese Arbeit nicht so schnell fertig geworden wäre.

Ganz besonderen Dank und ein großes Lob möchte ich an dieser Stelle an alle

nichtwissenschaftlichen Mitarbeiter insbesondere an die Werkstätten richten. Ohne ihre präzise und gute Arbeit wäre die Durchführung der Experimente bereits am Aufbau gescheitert.

Ein herzliches 'Thank you very much' auch an Prof. John Kilner und Richard Chater vom Imperial College in London, die mich während meiner drei Eng-landaufenthalte in die Geheimnisse des Traceraustauschs und der Sekundäri-onenmassenspektrometrie eingeweiht haben. Ohne die Erinnerungen von Richard hätte ich bestimmt täglich die englische 'Tea time' verpasst und würde immer noch an der 'SIMS machine' sitzen.

Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Meichsner und Silke Peters aus der Physik der Universität Greifswald für den zweiwöchigen Gastaufenthalt in Greifswald und die für mich sehr anregenden Plasmadiskussionen.

Bei Dr. Roger De Souza (RWTH Aachen) und Prof. Joachim Maier (MPI für Festkörperforschung Stuttgart) möchte ich mich für die Diskussionen und Anregungen zur Grenzflächenkinetik sowie für das Überlassen von SrTiO₃-Ein-kristallen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich auch bei meiner Mutter bedanken, die mir das Chemiestudium finanziell ermöglicht und damit den Grundstein für diese Dok-torarbeit gelegt hat.

Zum Schluss, was nicht bedeutet, dass mir dieses weniger wichtig erscheint, bedanke ich mich bei Herrn von Zerssen, Herrn Seibert und Herrn Al-Yawir, die mir während der vergangenen vier Jahre immer gute und wertvolle Gesprächs-partner waren. Insbesondere durch diese Gespräche ist mit klar geworden, wie wichtig eine Mischung aus kooperierenden jungen und alten Mitarbeitern an einem Hochschulinstitut ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Grenzflächenkinetik an der Phasengrenze Sauerstoffionenleiter / Niedertemperatur-Sauerstoffplasma untersucht. Für die Durchführung der Experimente wurde eine Radiofrequenz-Plasmaapparatur konstruiert. Die Radiofrequenzleistung (13,56 MHz) von maximal 300 W wird induktiv an den Reaktor angekoppelt. Plasmen können bei Drücken von 10 Pa bis 800 Pa erzeugt werden. Die Charakterisierung der Entladung erfolgt durch Doppelsondenmessungen und optische Emissionsspektroskopie.

Zur Untersuchung der Grenzflächenkinetik im Plasma werden drei unterschiedliche kinetische Experimente durchgeführt: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenaustauschexperimente an mit Yttrium stabilisierten Zirconiumdioxid-Einkristallen (YSZ, (100)-orientiert, 9,5 mol-%), impedanzspektroskopische Messungen an der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt und Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an akzeptordotierten (Fe, Sc) Strontiumtitanat-Einkristallen (100). Für den Isotopenaustausch im Sauerstoffplasma an YSZ wird eine um bis zu einen Faktor 100 erhöhte Ratenkonstante ermittelt. Aus den impedanzspektroskopischen Messungen an der Zelle Pt/YSZ/Pt im Plasma ergibt sich eine Verringerung des Elektrodenwiderstands, die unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers auf die Temperaturerhöhung durch das Plasma zurückgeführt werden kann. Die aus den Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten an Sc-dotiertem SrTiO_3 im Plasma erhaltenen Ratenkonstanten für den Sauerstoffein- sowie den -ausbau sind kleiner als an der Phasengrenze mit molekularem Sauerstoff. Beim Fe-dotierten SrTiO_3 sind hingegen beide Ratenkonstanten erhöht.

Abstract

The kinetics at the interface oxygen ion conductor / low temperature oxygen plasma is being investigated. For the experiments a radio frequency plasma reactor has been constructed. The radio frequency (13,56 MHz) with a maximum power of 300 W is coupled in inductively. The working pressure equals 10 Pa to 800 Pa. Double probe measurements and optical emission spectroscopy have been utilized for the characterization of the plasmas.

For the investigation of the kinetics at the interface to the plasma three types of experiments are performed: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotopic exchange experiments on yttria stabilized zirconia (YSZ, 9.5 mol-%, (100)-orientation), impedance spectroscopy on the cell Pt/YSZ/Pt and conductivity relaxation experiments with single crystalline acceptor doped (Fe, Sc) strontium titanate (100). The rate constant for the isotopic exchange within a plasma is up to 100 times higher than using molecular oxygen. The impedance measurements show a smaller electrode resistance within the plasma. This behaviour is attributed to the higher temperature within the plasma. The rate constants for the oxygen in- and excorporation into Sc-doped SrTiO_3 are lower using oxygen plasma. Fe-doped SrTiO_3 shows the contrary behaviour.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Niedertemperaturplasmen und ihre Eigenschaften	5
2.1	Einteilung von Plasmen	6
2.2	Elementare plasma-physikalische Größen	8
2.3	Eigenschaften und Parameter der ICP	12
2.3.1	Zündung und Betrieb einer RF-Entladung	14
2.3.2	Die Beschreibung von Plasmarandschichten	15
2.3.3	Die Eigenschaften des Sauerstoffplasmas	20
2.4	Plasma-Wand-Wechselwirkungen	25
2.4.1	Ionen- und Elektronenbeschuss der Plasmawand	26
2.4.2	Neutralteilchenfluss auf die Wand	29
2.4.3	Die Wechselwirkung der Plasmastrahlung mit der Wand	30
2.5	Elektrochemie in und mit Plasmen	31
3	Diagnostik an Niedertemperaturplasmen	33
3.1	Doppelsondenmessungen in Niedertemperaturentladungen	35
3.2	Optische Emissionsspektroskopie	41
3.2.1	Bestimmung der Rotationstemperatur	42
3.2.2	Aktinometrie in Niedertemperaturentladungen	43
3.3	Temperaturmessung mit einem Thermoelement	46
4	Eigenschaften der verwendeten Materialien	49
4.1	Materialeigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid	49
4.1.1	Kristallstruktur und Defektchemie	49
4.1.2	Leitfähigkeiten	50

4.1.3	Die Dielektrizitätskonstante von YSZ	53
4.1.4	Oberflächeneigenschaften	54
4.2	Materialeigenschaften von akzeptordotiertem SrTiO_3	56
4.2.1	Die Kristallstruktur von SrTiO_3	57
4.2.2	Das Defektmodell von Fe-dotiertem SrTiO_3	58
4.2.3	Die Eigenschaften von Sc-dotiertem SrTiO_3	64
5	Kinetische Experimente an der Grenzfläche Ionenleiter/Gas	65
5.1	Kinetische Experimente an Festkörperoberflächen	66
5.2	Tracerexperiment	68
5.2.1	Literaturübersicht zum Sauerstoffaustauschexperiment ohne Elektroden	68
5.2.2	Theorie des Tracerexperimentes	75
5.2.3	Sekundärionenmassenspektrometrie	78
5.3	Impedanzspektroskopie an der Zelle Pt/YSZ/Pt	79
5.3.1	Vorstellung der Methode	80
5.3.2	Impedanzspektroskopie am gewählten Modellsystem	80
5.3.3	Mechanismus des Sauerstoffein- bzw. -ausbaus an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Sauerstoff	82
5.4	Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an akzeptordotiertem SrTiO_3	83
5.4.1	Literaturstand zur Grenzflächenkinetik von (Fe,Sc)-dotiertem SrTiO_3	84
5.4.2	Mathematische Beschreibung der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen	87
6	Experimenteller Aufbau	91
6.1	Der Aufbau der RF-Plasmaapparatur	91
6.2	Vorstellung der verwendeten Probenhalter und der Doppelsonde	95
6.2.1	Aufbau des Probenhalters für die Tracerexperimente	95
6.2.2	Aufbau des Probenhalters für die Impedanzspektroskopie	96
6.2.3	Aufbau des Probenhalters für Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen	98
6.2.4	Aufbau der Doppelsonde	100
6.3	^{18}O -Versorgung	101

7	Plasmadiagnostik an der aufgebauten RF-Apparatur	103
7.1	Optische Emissionspektroskopie	103
7.1.1	Aktinometrie	106
7.1.2	Messung der Rotationstemperatur	110
7.2	Doppelsondenmessungen	112
7.3	Temperaturmessung mit einem Thermoelement	121
8	Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Tracer-Austauschexperimente an YSZ	125
8.1	Experimentelles	125
8.2	Oberflächencharakterisierung der untersuchten Proben	127
8.3	Ergebnisse der Tracerexperimente	130
8.4	Diskussion der Ergebnisse	138
8.4.1	Plasmareinigung und Oberflächenstruktur	139
8.4.2	Immission von elektromagnetischer Strahlung	140
8.4.3	Teilchenbeschuss der Oberfläche aus dem Plasma	142
8.4.4	Heizwirkung des Plasmas und die Bildung von „Hot Spots“	143
8.4.5	Atomarer Sauerstoff	144
8.4.6	Oberflächenladung, elektrische Felder und Raumladungszonen	145
8.4.7	Modifizierung des Modells für den Sauerstoffaustausch	154
8.5	Zusammenfassung	156
9	Messungen am System Pt/YSZ/Pt im Sauerstoffplasma	159
9.1	Aufladung der Arbeitselektrode	159
9.2	Impedanzspektroskopische Messungen	160
9.3	Diskussion der impedanzspektroskopischen Messungen	166
10	Ergebnisse der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an SrTiO_3	169
10.1	Experimentelles	169
10.2	Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an Sc-dotiertem SrTiO_3	173
10.3	Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an Fe-dotiertem SrTiO_3	177
10.4	Diskussion der Ergebnisse	182
11	Vergleich der Grenzflächen Plasma/Ionenleiter und O_2/Ionenleiter	185
11.1	Die Ausbildung von Raumladungszonen	185

11.2 Betrachtungen zur Grenzflächenkinetik	191
12 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	197
Literaturverzeichnis	203
Anhang	219
A Erweitertes Modell für den Traceraustausch	219
B Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	221

1 Einleitung

Der Großteil der im Universum vorhandenen Materie liegt im Plasmazustand vor, der häufig als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird. Nur ein relativ geringer Teil ist derart energiearm, dass er als Gas, Flüssigkeit oder Feststoff vorliegt. Während die Phasengrenzen zwischen den Zuständen fest, flüssig und gasförmig bereits gut untersucht und charakterisiert sind, finden sich in der Literatur vergleichsweise wenige Arbeiten, die sich mit der Wechselwirkung von Festkörpern oder Flüssigkeiten mit Plasmen beschäftigen. Insbesondere die Phasengrenze zwischen ionenleitenden Festkörpern und Plasmen wurde bisher kaum untersucht. Dabei sollten gerade an dieser Phasengrenze interessante Phänomene auftreten, da in beiden Phasen mobile Ladungsträger und Raumladungszonen vorhanden sind, die unter anderem über die Plasmaparameter beeinflusst werden können. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher hauptsächlich dieser Fragestellung. Zur Untersuchung der Phasengrenze kommen dabei verschiedene etablierte festkörperchemische Methoden zum Einsatz.

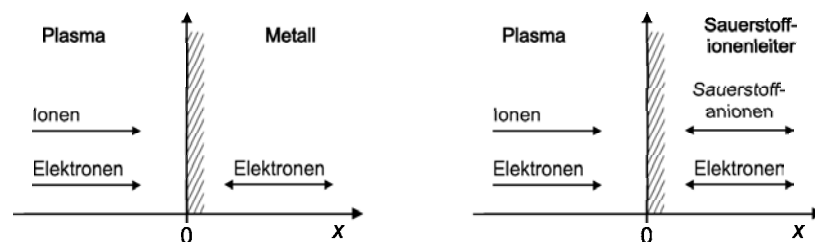


Abb. 1.1: Gegenüberstellung der Grenzflächen Plasma/Metall und Plasma/Sauerstoffionenleiter. Im Ionenleiter sind zusätzlich mobile Sauerstoffionen vorhanden.

Als Plasma wurde ein Radiofrequenz-Niederdruckplasma ausgewählt. Dieser Typ von Plasma ist vergleichsweise energiearm, wodurch die Koexistenz der Zustände fest und Plasma ermöglicht wird. Die Erzeugung und Charakterisie-

rung von Niedertemperaturplasmen ist ein von Plasmaphysikern bereits sehr weit vorangetriebener Forschungszweig. Vor allem auf dem Gebiet der Nutzung von derartigen Plasmen zur Erzeugung dünner Schichten liegen viele Ergebnisse vor [1,2].

Ein wesentlicher Teil der praktischen Arbeit bestand in der Konzeption und dem Aufbau der Radiofrequenz-Plasmaapparatur. Kommerziell erhältliche Anlagen wären einerseits nicht auf die spezielle Anwendung zugeschnitten gewesen und sind andererseits mehr als dreimal so teuer wie die hier entwickelte Eigenkonstruktion. Da jeder Plasmareaktor aufgrund seiner Geometrie und Größe andere Plasmaeigenschaften aufweist, wurden im ersten Teil der Arbeit Methoden der Plasmaanalytik angewendet, um Größen wie den Ionisierungsgrad zu bestimmen bzw. atomaren Sauerstoff nachzuweisen. Von den im Reaktor gezündeten Plasmen wurde ein Temperaturprofil aufgenommen; es wurden Doppelsondenmessungen sowie optische Emissionsspektroskopie durchgeführt.

Als zu untersuchende ionenleitende Festkörper wurden Yttrium-dotiertes Zirconiumdioxid ($\text{YSZ} = \text{ZrO}_2 + n \text{ mol-}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$) sowie Strontiumtitanat (SrTiO_3 , akzeptordotiert mit Eisen oder Scandium) ausgewählt. Yttrium-dotiertes Zirconiumdioxid besitzt aufgrund seiner Dotierung eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit. Die elektronische Leitfähigkeit ist hingegen vernachlässigbar klein. Demgegenüber ist der verwendete Perowskit ein Gemischtleiter. Er zeigt sowohl Sauerstoffionen- als auch elektronische Leitfähigkeit. Ionenleitende Materialien sind technisch gesehen von hohem Interesse. Sie finden beispielsweise Verwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (HT-SOFC, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). Yttrium-dotiertes Zirconiumdioxid dient in ihr als Sauerstoffionen leitender Festelektrolyt. Strontiumtitanat ist ebenfalls ein technologisch relevantes Material. Es wird z. B. für den Bau von resistiven Sauerstoffsensoren verwendet.

Die drei grundlegenden kinetischen Experimente zur Untersuchung der Phasengrenze Sauerstoffionenleiter/Gasphase sind: (a) das Tracerexperiment, (b) elektrochemische Messungen und (c) Relaxationsmessungen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es zu zeigen, welche dieser drei typischen kinetischen Experimente, die häufig zur Untersuchung der Grenzfläche Sauerstoffionenleiter/Gasphase genutzt werden, ebenfalls für die Untersuchung der Grenzfläche Sauerstoffionen-

leiter/Plasma geeignet sind.

Da die Eigenschaften des Plasmazustandes wesentlich sind für das Verständnis der durchgeführten Experimente, wird in Kapitel 2 eine Einführung in Plasmen gegeben. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den Eigenschaften von Niedertemperatur-Sauerstoffentladungen. Im Anschluss daran folgt in Kapitel 3 eine Einführung in die in dieser Arbeit verwendeten plasmadiagnostischen Methoden.

In Kapitel 4 werden die Materialeigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid und akzeptordotiertem Strontiumtitanat (Sc-, Fe-Dotierung) vorgestellt, soweit sie für die durchgeführten Experimente relevant sind. Kapitel 5 gibt einen Überblick über die drei festkörperkinetischen Experimente, die an der Phasengrenze Sauerstoffionenleiter / Gasphase möglich sind. Zu jedem der drei Experimente wird ein Literaturstand zur Grenzflächenkinetik gegeben.

In Kapitel 6 wird die aufgebaute Apparatur mit den für die einzelnen Messungen konstruierten Probenhaltern vorgestellt. Daran anschließend finden sich in Kapitel 7 Ergebnisse plasmadiagnostischer Experimente, die die aufgebaute Anlage näher charakterisieren.

Die Kapitel 8, 9 und 10 enthalten die Ergebnisse der im Plasma durchgeführten kinetischen Experimente. In Kapitel 8 werden die Ergebnisse der Tracerexperimente, in Kapitel 9 die impedanzspektroskopischen Messungen und schließlich in Kapitel 10 die Ergebnisse der Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente vorgestellt. Am Ende eines jeden Kapitels findet sich eine Diskussion zu den erzielten Messergebnissen.

In Kapitel 11 befinden sich Betrachtungen zur Phasengrenze Plasma / Ionenleiter. Insbesondere wird hier noch einmal auf die mögliche Manipulation der Raumladungszone des Festkörpers durch das Plasma eingegangen. Dabei wird die Grenzfläche mit der bereits intensiver untersuchten Grenzfläche Ionenleiter / Gas verglichen. Außerdem wird ein kinetisches Modell zur Beschreibung der Grenzflächenkinetik an der Phasengrenze Ionenleiter/Plasma aufgestellt.

Abschließend findet sich in Kapitel 12 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit und ein Ausblick für die mögliche Weiterarbeit an diesem Thema.

2 Niedertemperaturplasmen und ihre Eigenschaften

Das Plasma wird auch als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet. Führt man einem mehratomigen Gas ausreichend Energie zu, so wird es zunächst dissoziieren. Eine weitere Energiezufuhr führt schließlich zur Bildung von freien Ionen und Elektronen. Dieser Zustand wird als Plasma bezeichnet. Je nach Ionisierbarkeit des jeweiligen Elementes sind zum Erreichen des thermischen Plasmazustandes 4.000 K - 20.000 K notwendig. In der Natur finden sich viele Beispiele von Stoffen, die im Plasmazustand auftreten. Beispielsweise seien hier die Sonne, Blitze, die Erdionosphäre oder Sterne genannt.

Bereits Ende des 18. Jahrhunderts finden sich in der Literatur die ersten Arbeiten zu Plasmen. Aufgrund der damals schwierigen Vakuumerzeugung wurde jedoch kaum Forschung mit Plasmen betrieben. In der Technik wurden Plasmen bis in die 50-iger Jahre hinein fast ausschließlich für Beleuchtungszwecke (Kohlelichtbogen, Höhensonne) bzw. bei der Ozon- sowie Acetylenherstellung verwendet. Der Durchbruch der Plasmaforschung erfolgte mit der Entwicklung der Wasserstoffbombe und dem sich anschließenden Wettlauf der Großmächte zum Bau eines Fusionsreaktors. Das zur Zeit immer noch am intensivsten untersuchte Plasma ist das Deuteriumplasma des Fusionsreaktors.

Die Plasmaforschung ist in den letzten 40 Jahren von Physikern bereits sehr intensiv betrieben und entwickelt worden. Dabei sind eine ganze Reihe neuer Anwendungsgebiete entstanden. Niedertemperatur-Plasmen werden heute großtechnisch zur Oberflächenbehandlung und -veredelung eingesetzt. Bei der Produktion von Halbleitern sind Plasmen für den Produktionsprozess nahezu unersetzlich geworden. Die moderne Plasmatechnik hat sich zu einer Schlüsseltechnologie entwickelt, die in den kommenden Jahren sicherlich in weiteren industri-

ellen Produktionsprozessen als effiziente, Kosten sparende Technik ihren Einsatz finden wird.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels folgt eine kurze Einführung in die Plasmatheorie. Da diese sehr umfangreich ist und in Standardlehrbüchern zu Plasmen hinreichend ausführlich dargelegt ist, findet hier eine Beschränkung auf die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen, essentiellen Zusammenhänge statt. In der vorliegenden Arbeit wird ein induktiv erzeugtes Radiofrequenzplasma (13,56 MHz) verwendet, weshalb im Abschnitt 2.3 gezielt auf die Eigenschaften derartiger Plasmaquellen eingegangen wird. Im hinteren Teil dieses Kapitels werden ausführlich Plasma-Wand-Wechselwirkungen behandelt, da sie für die vorliegende Arbeit von entscheidender Bedeutung sind. Am Ende dieses Kapitels wird schließlich eine Zusammenfassung von in der Literatur vorhandenen Arbeiten gegeben, in denen gezielt elektrochemische Messungen bzw. Experimente mit Festkörpern in Plasmen durchgeführt werden.

2.1 Einteilung von Plasmen

Führt man einem Gas durch eine Verbrennung soviel Energie zu, dass die Ionisierungsenergie überschritten wird, so liegen neben neutralen Gasteilchen auch Ionen und freie Elektronen vor. Das daraus resultierende Plasma wird als Flammenplasma bezeichnet. In dem vorliegenden thermischen Plasma haben Elektronen (T_e), Neutralteilchen (T_n) und Ionen (T_i) annähernd die gleiche Temperatur ($T_e \simeq T_n \simeq T_i$). Die Teilchen stehen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Plasma wird daher als Gleichgewichtsplasma bezeichnet. Im Gegensatz hierzu sind die in dieser Arbeit erzeugten Radiofrequenz-Plasmen Nichtgleichgewichts-Plasmen. Die Elektronentemperatur ist mit etlichen 10.000 K deutlich größer als die Neutralteilchen- und die Ionentemperatur. Letztere befinden sich nur etwas oberhalb von Raumtemperatur ($T_e \gg T_n \simeq T_i$).

Neben der Elektronentemperatur T_e ist die Dichte der geladenen Teilchen n ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung von Plasmen. In Abb. 2.1 sind auftretende Plasmen in Abhängigkeit der Parameter Ladungsträgerdichte n und Elektronentemperatur T_e dargestellt. Die höchsten Elektronentemperaturen von bis zu mehreren 10.000 eV werden in Fusionsexperimenten erreicht.

Die Elektronentemperaturen in Flammenplasmen sind dagegen vergleichsweise niedrig. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Niedertemperatur-Plasmen sind in der Abb. 2.1 grau schraffiert. Sie weisen Elektronentemperaturen von $T_e = 1 - 10$ eV und Ladungsträgerdichten von $n = 10^8 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ auf. Der Anteil der ionisierten Teilchen an der Gesamtzahl der vorliegenden Gasteilchen ist vergleichsweise gering.

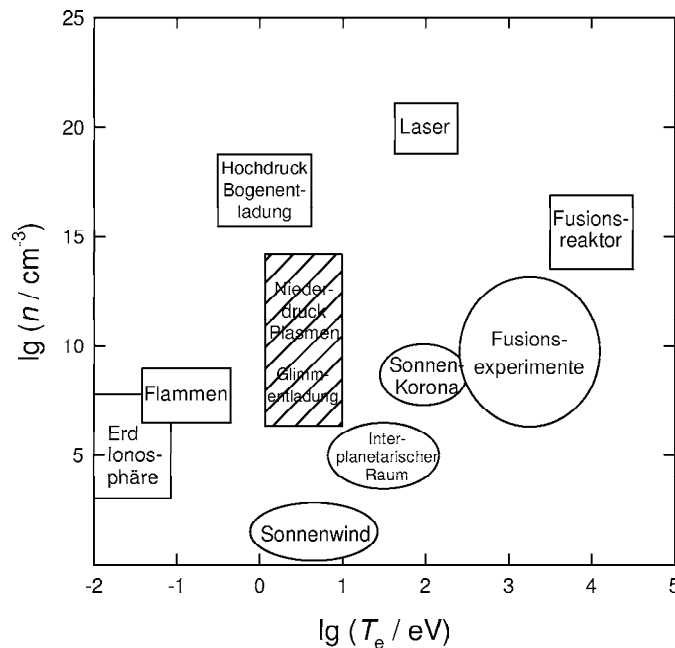


Abb. 2.1: Einordnung verschiedener Plasmatischen nach den Parametern Ladungsträgerdichte n und Elektronentemperatur T_e . Die Werte sind entnommen aus [3].

Für industrielle Prozesse werden Niedertemperatur-Plasmen bevorzugt, da diese einfach zu erzeugen und zu kontrollieren sind. Ihre Energie ist ausreichend, um chemische Bindungen des Prozessgases aufzubrechen. Bogenentladungen und Laserplasmen kommen häufig zum Einsatz, wenn Substrate verdampft, geschmolzen bzw. aufgeheizt werden sollen.

2.2 Elementare plasma-physikalische Größen

Prinzipiell existieren zwei verschiedene Ansätze zur Beschreibung von Plasmen:

1. Das Teilchenmodell, das die Vorgänge im Plasma ausgehend von der kinetischen Gastheorie beschreibt.
2. Das Kontinuumsmodell, welches von den Maxwell'schen Gleichungen ausgeht und das Plasma damit über das elektrische Feld beschreibt.

Beide Modelle führen letztendlich zu vergleichbaren Ergebnissen, wobei jedes der Modelle Vor- und Nachteile hat. Für das Verständnis der chemischen Vorgänge in einem Plasma ist es notwendig, das Teilchenmodell zu verwenden. Flüsse und Felder werden im Kontinuumsmodell besser dargestellt. Im Folgenden wird eine Einführung in die für das Verständnis der Arbeit wichtigen elementaren Größen des Plasmas gegeben. Diese und darüber hinaus gehende Zusammenhänge findet der interessierte Leser in Lehrbüchern der Plasmaphysik [2, 4–6].

Konzentrationen

Teilchenkonzentrationen bzw. Teilchendichten werden in der Plasmaphysik immer als absolute Teilchenzahl pro Volumen angegeben. Die Ionenkonzentration wird im Folgenden mit n_i , die Elektronenkonzentration mit n_e und die Neutralgaskonzentration mit n_o bezeichnet. Typische Größenordnungen für ein RF-Sauerstoffplasma bei einem Druck von 100 Pa sind: $n_i = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ und $n_o = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Ionisationsgrad

Der Anteil der ionisierten Teilchen an der Gesamtzahl aller im Gas vorhandenen Teilchen wird als Ionisationsgrad α bezeichnet. Für ein einfach positiv ionisiertes Gas ist die Ermittlung des Ionisationsgrades problemlos möglich. Bei mehreren ionischen Spezies im Plasma wird dieses komplizierter. Der Ionisationsgrad berechnet sich für einfach positiv geladene Ionen zu:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_o + n_i} \quad (2.1)$$

Die hier verwendeten Plasmen haben Ionisationsgrade von 10^{-5} und gelten damit als schwach ionisierte Plasmen. Stark bzw. voll ionisierte Plasmen haben Ionisationsgrade von fast eins.

Quasineutralitätsbedingung

Plasmen, die aus neutralen Gasen erzeugt werden, müssen zwangsläufig über ihr Volumen gemittelt elektroneutral sein. Sie werden als quasineutral bezeichnet. Quasineutralität bedeutet hierbei, dass die Anzahl der negativen Ladungen gleich der Anzahl der positiven Ladungen im Plasma ist, es durch Raumladungseffekte aber lokal zu Abweichungen kommen kann. Für einfach positiv ionisierte Plasmen gilt $n_i = n_e$. Bei Mehrfachionisierung müssen die Ladungszahlen mit berücksichtigt werden.

Energien

Energien werden in der Plasmaphysik prinzipiell in der Einheit Elektronenvolt [eV] angegeben. Ein Elektron, das stoßfrei ein elektrisches Feld mit einer Potentialdifferenz von 2 V durchquert, nimmt dabei eine Energie von 2 eV auf. Die Energie ε in der Einheit Joule [J] erhält man durch Multiplikation mit der Elementarladung e . Es gilt:

$$\varepsilon = k_B T = eU \quad (2.2)$$

Aus Gleichung 2.2 folgt, dass 1 eV ungefähr einer Energie von $1,6 \cdot 10^{-19}$ J bzw. einer Temperatur von 11.600 K entspricht.

Temperaturen

Aus thermodynamischer Sicht ist die Angabe einer Temperatur für ein System nur möglich, wenn sich dieses im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dieses ist nur der Fall, wenn alle vorhandenen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Plasmateilchen eingestellt und alle Freiheitsgrade angeregt sind. Zudem muss ein vollständiger Energieausgleich zwischen Ionen, Neutralteilchen und Elektronen möglich sein. Dieses ist in Niedertemperaturplasmen nicht der Fall. Vereinfachend kann aber jeder Teilchenspezies eine kinetische Temperatur

(im Sinne einer Geschwindigkeitsverteilung) zugeordnet werden. Die Angabe einer einzigen gemittelten Temperatur zur eindeutigen Beschreibung des Plasmas ist nicht möglich.

Stoßzahlen

Im Teilchenmodell wird das Plasma in erster Näherung als ideales Gas aufgefasst. Mit der kinetischen Gastheorie lassen sich mittlere freie Weglängen $\bar{\lambda}$, mittlere Stoßzahlen zwischen Teilchen Z_{AB} und Stoßzahlen von Teilchen mit der Wand Z_W berechnen [7]. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass der mittlere Stoßquerschnitt σ_A teilweise von der Elektronentemperatur des Plasmas T_e abhängt.

$$\bar{\lambda}_A = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma_A p} \quad (2.3)$$

$$Z_{AB} = 2 \cdot \frac{p_A \cdot p_B}{(k_B T)^2} \cdot \sigma_{AB} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \mu}} \quad (2.4)$$

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.5)$$

Aufgrund der hohen Elektronentemperatur und dem damit verbundenen kleineren mittleren Stoßquerschnitt ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen drei Größenordnungen größer als z. B. die von Sauerstoffatomen in einem Sauerstoffplasma. Beispielsweise beträgt die freie Weglänge der Elektronen bei einem Gesamtdruck von 100 Pa Sauerstoff und einer Temperatur von 400 K ungefähr 40 cm und die der Sauerstoffatome 0,3 cm¹.

Abschirmung einer Punktladung

Jeder elektrische Ladungsträger baut um sich herum ein elektrisches Feld auf. Dadurch wird eine Wolke von Ladungsträgern mit entgegengesetztem Vorzeichen um diesen erzeugt, welche die Ladung abschirmt. Die Situation im Plasma

¹Bei der Berechnung der freien Weglänge der Elektronen wurde der Elektroneneinfangquerschnitt von atomaren Sauerstoff für eine Elektronentemperatur von $T_e \sim 10$ eV verwendet [8].

ist vergleichbar mit Ionen, die sich in einem flüssigen Elektrolyten befinden. Im flüssigen Medium wird zur Beschreibung die Debye-Hückel-Onsager-Theorie verwendet. Im Plasma ergibt sich ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen ebenfalls die Debye-Länge λ_D , die angibt, in welchem Abstand von der Ladung das Feld um den Faktor $1/e$ abgefallen ist:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n}} \quad (2.6)$$

n ist die Teilchendichte der jeweils kompensierenden Gegenladung. Mit Hilfe der Debye-Länge lässt sich die Quasineutralitätsbedingung deutlich exakter definieren: Ein Bereich eines Plasmas ist als quasineutral anzusehen, wenn seine Ausdehnung deutlich größer ist als die Debye-Länge. Die Debye-Länge der in dieser Arbeit erzeugten Plasmen beträgt ca. 200 μm . Bei einer Ausdehnung des Plasmas von 10 cm ist dieses damit als quasineutral anzusehen.

Plasmaschwingung

Versuchte man ein Elektron aus seiner Position im Plasma auszulenken, so würde man den quasineutralen Zustand des Systems stören. Das Elektron erführe durch das sich aufbauende elektrische Feld eine Kraft in die entgegengesetzte Richtung. Bräche man den Auslenkungsversuch ab, so würde sich das Elektron wieder in Richtung seiner Ausgangsposition bewegen und wie ein ausgelenktes Pendel hin und her schwingen. Diese Schwingung wird als Plasmaschwingung der Elektronen bezeichnet. Ihre Frequenz ist lediglich von der Elektronendichte abhängig und errechnet sich zu:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.7)$$

Die Plasmafrequenz der Elektronen beträgt bei den hier verwendeten RF-Plasmen ca. 6 GHz. Analog zur Berechnung einer Elektronenfrequenz lässt sich auch eine Ionenfrequenz ermitteln, die aufgrund der deutlich höheren Masse der Ionen niedriger ist. Für ein RF-Sauerstoffplasma beträgt sie ungefähr 1 MHz.

Ambipolare Diffusion

Insbesondere in den inhomogenen Randbereichen eines Plasmas treten starke Konzentrationsgradienten auf. Ebenso findet man in Plasmen häufig Tempera-

tur-, Druck- oder Magnetfeldgradienten. Die daraus resultierenden Potentialunterschiede dienen als Triebkraft für eine gerichtete Diffusionsbewegung von Teilchen. Analog zu festen, flüssigen und gasförmigen Systemen lassen sich Teilchenbeweglichkeiten und Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Plasmateilchen formulieren. Elektronen haben im Plasma einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten D_e und damit eine große Beweglichkeit u_e . Demgegenüber ist der Diffusionskoeffizient der Ionen D_i deutlich kleiner und folglich die Beweglichkeit u_i niedriger. Da das Quasineutralitätsprinzip nicht verletzt werden darf, sind die Diffusionsflüsse verschiedener Teilchensorten aneinander gekoppelt. So werden Elektronenflüsse durch sich aufbauende lokale elektrische Felder gebremst und Kationenflüsse beschleunigt. Es findet sich im Plasma ebenfalls das für die anderen Aggregatzustände bekannte Phänomen der ambipolaren Diffusion. Der ambipolare Diffusionskoeffizient D_a errechnet sich analog zu:

$$D_a = \frac{u_e D_i + u_i D_e}{u_e + u_i} \quad (2.8)$$

2.3 Eigenschaften und Parameter der ICP

Induktiv gekoppelte Plasmen (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) sind nach den Mikrowellenplasmen die leistungsstärksten Niedertemperaturplasmen. Beide Entladungsarten werden in der Fachliteratur als *High-density*-Entladungen bezeichnet. Gegenüber den kapazitiven Entladungen besitzen sie den Vorteil, dass sie bei gleichen RF-Leistungen eine deutlich größere Plasmadichte aufweisen. Gleichzeitig ist der Spannungsabfall an den Plasmawänden deutlich geringer, was eine niedrigere Energie der auf die Wände auftreffenden Ionen zur Folge hat. Dadurch werden nicht gewünschte Sputtereffekte, die zu Plasmaverunreinigungen führen, reduziert. Zudem bietet eine induktive Anordnung in dieser Arbeit den Vorteil, dass sie elektrodenlos betrieben werden kann und der Einbau eines metallischen Probenhalters in den Entladungsraum problemlos möglich ist. Eigenschaften einer kapazitiven und einer *High-density*-Entladung sind in Tab. 2.1 einander gegenübergestellt.

High-density-Entladungen sind aufgrund ihrer hohen Plasmadichte und ihrer großflächigen Homogenität in der industriellen Anwendung weit verbreitet.

Parameter	Kapazitive Entladung	<i>High-density</i> - Entladung
Druck p [Pa]	1,3-130	0,1-10
Leistung P [W]	50-2000	100-5000
Frequenz f [MHz]	0,05-13,56	0-2450
Volumen V [L]	1-10	2-50
Magnetisches Feld B [T]	0	0-0,1
Plasmadichte n [cm ⁻³]	$10^9 - 10^{11}$	$10^{10} - 10^{12}$
Elektronen-Temperatur T_e [eV]	1-5	2-7
Ionen Beschleunigungsenergie ε_1 [V]	200-1000	20-500
Ionisationsgrad α	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-1}$

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der Plasmaparameter von kapazitiven und *High-density*-Entladungen. Zu letzteren zählt auch die induktiv gekoppelte Entladung. Die Werte sind entnommen aus [4].

Beispielsweise finden induktive Entladungen Verwendung beim so genannten Plasmaätzen oder als Plasmaquelle zur Erzeugung von Ionenstrahlen [9,10]. Induktive Entladungen arbeiten gegenüber Mikrowellenentladungen mit deutlich geringeren magnetischen Feldstärken.

Aufgrund des induktiven Ankoppels der Radiofrequenz an den Entladungsraum bieten sich für die Konstruktion eines Reaktors verschiedene Möglichkeiten. Im einfachsten und bereits 1884 von HITTORF realisierten Fall wird eine Spule um ein zylinderförmiges dielektrisches Vakuumgefäß gelegt [11]. Die auf die Spule gegebene Radiofrequenz erzeugt innerhalb der Spule ein magnetisches Wechselfeld, das wiederum ein elektrisches Feld induziert.

Eine weitere mögliche Anordnung stellt der planare ICP-Reaktor dar. Hier ist die Spule in planarer Anordnung an einer Seitenfläche des Reaktors angebracht. Durch diese Anordnung sind auch quaderförmige Reaktoren konstruierbar, was für industrielle Anwendungen sehr von Vorteil ist. Eine ausführliche Beschreibung dieser und anderer leicht abgewandelter ICP-Reaktoren findet sich in [12].

Da die Parameter einer Plasmaapparatur sehr stark von der Reaktorgeometrie und den Betriebsbedingungen des Reaktors abhängig sind, hat die Simulati-

on von Plasmareaktoren in der Plasmaforschung und Reaktorentwicklung einen hohen Stellenwert. Durch sie können im Vorfeld des Reaktorbaus bereits hohe Kosten eingespart werden. Dabei liefern die durchgeführten Simulationen häufig Ergebnisse, die durch Experimente sehr gut bestätigt werden. Eine realistische Simulation einer planaren ICP-Sauerstoffentladung wurde z. B. von GUDMUNDSON et al. durchgeführt [13,14]. LISTER et al. haben eine ICP-Entladung unter Verwendung einer klassischen Spule, die sich a) im Entladungszentrum und b) außerhalb des Reaktors befindet, simuliert [15].

2.3.1 Zündung und Betrieb einer RF-Entladung

Durch Teilchenbeschuss aus dem Weltall sind in einem verdünnten Gas zu jeder Zeit freie Elektronen und entsprechend freie Ionen vorhanden. Wird das verdünnte Gas in ein RF-Feld eingebracht, so folgen die freien Elektronen dem elektrischen Wechselfeld. Die Ionen bleiben aufgrund ihrer Massenträgheit hiervon unbeeinflusst. Da die Elektronenbewegung zum elektrischen Feld um 90° phasenverschoben ist, können die Elektronen im Mittel keine Energie aufnehmen. Durch Stöße mit Neutralteilchen und Ionen werden die Elektronen jedoch aus Ihrer Bahn abgelenkt, wodurch sie Energie aus dem RF-Feld aufnehmen können. Dieser Vorgang wird als ohmsches Heizen bezeichnet. Die Elektronen werden nun zunehmend schneller und es kommt zu immer energiereicheren Stößen mit Ionen und Neutralteilchen. Wird schließlich die Ionisierungsenergie der Neutralteilchen überschritten, so erfolgt die Bildung von zusätzlichen Ionen und Elektronen und es resultiert eine Stoßlawine. Die Plasmazündung ist erfolgt.

Im elektromagnetischen Feld einer Spule sollte zu dem beschriebenen ohmschen Heizen eine induktive Energieaufnahme der Elektronen aus dem Magnetfeld möglich sein. Dieses wurde von TURNER theoretisch abgeleitet [16]. Tatsächlich findet man bei als induktive Entladung bezeichneten Plasmen immer eine Mischung aus beiden Möglichkeiten der Energieaufnahme. Bei hohen Drücken ($p > 1 \text{ Pa}$) und niedrigen RF-Leistungen überwiegt der ohmsche Anteil. Das Plasma ist vergleichbar mit einer kapazitiven Plattenentladung. Erst bei niedrigen Drücken, was geringe Stoßfrequenzen der Elektronen mit den anderen Plasmateilchen zur Folge hat, und hohen RF-Leistungen geht die kapazitive

Entladung in eine überwiegend induktive Entladung über [17–19].

2.3.2 Die Beschreibung von Plasmarandschichten

In einem Nichtgleichgewichtsplasma besitzen die Elektronen eine deutlich höhere Energie als die Ionen und Neutralteilchen. Aufgrund des geringen Stoßquerschnitts der Elektronen sind Stöße von Elektronen mit atomaren oder molekularen Teilchen relativ selten². Aus der niedrigen Stoßfrequenz und dem geringen Impuls der Elektronen resultiert ein niedrigerer Energieübertrag von den heißen Elektronen auf die kalten Ionen und Neutralteilchen. Die sehr schnellen Elektronen bewirken im zeitlichen Mittel eine negative Aufladung der Wände des Plasmareaktors gegenüber dem Plasmavolumen. Demgegenüber erreichen die schweren Ionen die Wände des Reaktors während einer halben Anregungsperiode in der Regel nicht. Die Ionen sind durch ihre Massenträgheit nahezu stationär. Ionen und Neutralteilchen bleiben von dem elektrischen Wechselfeld damit nahezu unbeeinflusst.

Die negative Aufladung der Wände führt zur Ausbildung zweier positiv geladener Raumladungszonen an der Wand, welche die negative Ladung der Grenzfläche abschirmen. Es bildet sich zum einen eine Raumladungszone in das Plasma hinein aus und eine zweite Zone in der Wand selbst, sofern mobile Ladungsträger vorhanden sind. Je nach Konzentration der geladenen Teilchen haben die Raumladungszonen eine mehr oder weniger große Debye-Länge. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass die Debye-Länge im Plasma deutlich größer ist. Die Raumladungszone der Wand ist sehr stark vom Material abhängig. Materialien mit einer sehr hohen Ladungsträgerkonzentration bilden verschwindend kleine Raumladungszonen aus. Metalle haben keine Raumladungszonen. Ausführlichere Betrachtungen zur Ausbildung von Raumladungszonen in Ionenleitern befinden sich in den Kapiteln 8.4.6 und 11. An dieser Stelle soll lediglich die Raumladungszone des Plasmas betrachtet werden. Die Raumladungszone des Plasmas wird als Langmuir-Schicht (engl.: *sheath*) bezeichnet. Damit verbunden ist gleichzeitig die Ausbildung einer quasineutralen Vorschicht (engl.: *presheath*).

²Die Stoßquerschnitte von Elektronen mit anderen geladenen Teilchen sind deutlich größer, da diese berührungslos über Coulomb-Kräfte erfolgen können.

Die Raumladungszonen in Plasmen sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Im Fall von elektropositiven Gasen ist die Beschreibung der Raumladungszone schon sehr weit entwickelt. Dennoch gibt es hier immer noch ungeklärte bzw. umstrittene Einzelheiten, die experimentell nur schwer zu untersuchen sind. Die Beschreibung der Raumladungszone in einem elektronegativen Gas wie z. B. Sauerstoff ist weitaus komplexer und bisher nicht weit entwickelt. In einer einfachen Näherung wird daher im Folgenden das Sauerstoffplasma als elektropositives Gas mit der dominierenden kationischen Spezies O^+ angesehen. Die O^- -Konzentration sei vergleichsweise gering. Bei den neutralen Teilchen dominiert der molekulare Sauerstoff, gefolgt vom atomaren Sauerstoff.

Das Raumladungszonenprofil der Langmuir-Schicht kann ausgehend von der Poisson-Gleichung 2.9 berechnet werden.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0}(n_e - n_i) \quad (2.9)$$

Hierbei werden in einem einfachen Modell für ein elektropositives Plasma folgende Annahmen getroffen:

1. Die Langmuir-Schicht ist stoßfrei.
2. Die Energie der Elektronen mit der Temperatur T_e unterliegt einer Maxwell-Verteilung.
3. Es liegen kalte Ionen vor ($T_i \approx 0$ eV).
4. Am Übergang Vorsicht/Langmuir-Schicht gilt $n_i = n_e = n_s$.

Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung, des Flussgleichgewichts und der Beschreibung der lokalen Elektronendichte über die Boltzmann-Statistik lässt sich die Poisson-Gleichung für ein elektropositives Plasma formulieren als

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{en_s}{\epsilon_0} \left[\exp \frac{e\phi}{T_e} - 1 \left(1 - \frac{e\phi}{\epsilon_s} \right)^{-1/2} \right] \quad (2.10)$$

ϵ_s ist die kinetische Energie der Ionen, die sie beim Eintreten in die Langmuir-Schicht haben. Die Gleichung 2.10 kann nur gelöst werden, wenn folgende Randbedingung erfüllt ist:

$$v_s \geq v_B = \left(\frac{T_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Diese Bedingung wird als Bohmsches Schichtkriterium bezeichnet. Anschaulich fordert die Bedingung, dass ein Ion, welches in die Langmuir-Schicht eintritt, eine Geschwindigkeit v_s haben muss, die größer als die Bohm-Geschwindigkeit v_B ist. Dieses ist nur möglich, wenn die Ionen zuvor in einer weiteren Schicht, die nicht feldfrei ist, beschleunigt wurden. Diese Schicht ist die so genannte Vorschicht. Da die Vorschicht quasineutral ist, muss nach einem Grund für die Beschleunigung der Ionen gesucht werden. In der Literatur werden hierfür verschiedene Ansätze bzw. Modelle diskutiert. Beispielsweise wird als Erklärungsansatz eine ionisierende Vorschicht vorgeschlagen. Eine endgültige Klärung der beschleunigenden Eigenschaften der Vorschicht steht noch aus. RIEMANN gibt eine gute Übersicht über die verschiedenen diskutierten Modelle [20].

Ausgehend von einer quasineutralen Vorschicht und unter Berücksichtigung des Bohm-Kriteriums gelangt man für den Übergang von der Langmuir-Schicht zur Vorschicht zu dem Zusammenhang:

$$\phi_P(x=0) = \frac{T_e}{2e} \quad (2.12)$$

Danach ist das Plasmapotential ϕ_P am Übergang der beiden Schichten gleich der halben Elektronentemperatur. Das heißt, dass die in die Langmuir-Schicht eintretenden Kationen eine Energie von $T_e/(2e)$ besitzen.

In Abb. 2.2 ist der elektrische Potentialverlauf $\phi(x)$ vor einer Plasmawand in einem als elektropositiv angenommenen Sauerstoffplasma dargestellt. In der Langmuir-Schicht, die einige Debye-Längen λ_D ausgedehnt ist, ist der größte Potentialabfall vorhanden. Das Potential fällt vom Nullpotential ϕ_0 auf das negative Plasmawandpotential ϕ_W ab. Das Plasmapotential ϕ_P ist gegenüber dem Nullpotential leicht positiv. Es wird hier davon ausgegangen, dass in der Vorschicht ein Potentialabfall $\Delta\phi_P$ stattfindet, der zur Beschleunigung der Ionen führt.

Bedingt durch das vorhandene negative Wandpotential ist es neben den neutralen Teilchen und Kationen nur sehr schnellen Elektronen und energiereichen Anionen möglich, die Coulomb-Abstoßung zu überwinden und die Plasmawand zu erreichen. Die neutralen Teilchen bleiben von dem elektrischen Feld unbeeinflusst. Ihr Fluss auf die Oberfläche lässt sich über die gaskinetische Theorie (Zahl der Stöße mit der Wand) berechnen. Kationen aus der Langmuir-Schicht werden

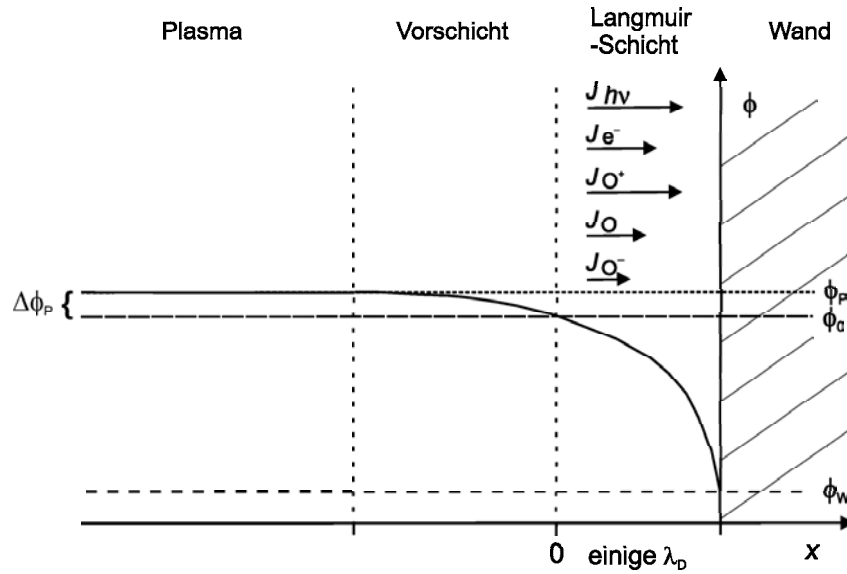


Abb. 2.2: Verlauf des elektrischen Potentials ϕ eines elektropositiven Plasmas in der Wandnähe. Der größte Potentialabfall findet in der Langmuir-Schicht statt. Es wird hier angenommen, dass es in der Vorschicht ebenfalls zu einem Potentialabfall $\Delta\phi_P$ kommt, der zur Beschleunigung der Kationen in Richtung Plasmawand führt. Zusätzlich sind die wichtigsten Teilchenflüsse J und der Photonenfluss $J_{h\nu}$ auf die Plasmawand eingezeichnet. Nicht eingezeichnet ist der Fluss von molekularem Sauerstoff, der deutlich größer ist als die Summe aller übrigen Teilchenflüsse.

zur Wand hin beschleunigt. Im Gleichgewichtszustand muss der Kationenfluss auf die Wand gleich der Summe der Flüsse von Elektronen und Anionen sein. Im elektropositiven Plasma ist der Anionenfluss vernachlässigbar klein. Zusätzlich zu den Teilchenflüssen ist ein Photonenfluss $J_{h\nu}$, hervorgerufen durch die Plasmastrahlung, auf die Plasmawand vorhanden.

In Abb. 2.3 ist der Konzentrationsverlauf von Elektronen n_e und Kationen n_{i+} im Plasma-Wandbereich dargestellt. Im Plasma und der Vorschicht herrscht Quasineutralität, d.h. die Elektronenkonzentration n_e ist gleich der Kationenkonzentration n_{i+} . Zur Wand hin fallen beide Konzentrationen leicht ab, da auf die Plasmawand auftreffende Teilchen eine hohe Rekombinationsrate haben. Die Plasmawand ist damit eine Senke für Ionen und Elektronen. In der Langmuir-Schicht finden sich erwartungsgemäß deutlich mehr Kationen als Elektronen.

Zwischen der Vorschicht und der Langmuir-Schicht existiert noch ein Übergangsbereich, auf das an dieser Stelle bewusst nicht weiter eingegangen wird. Das

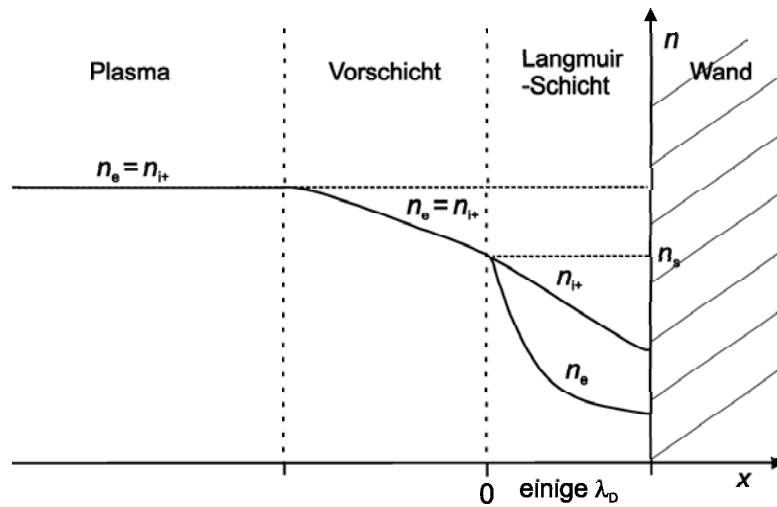


Abb. 2.3: Verlauf der Elektronen- n_e sowie der Kationenkonzentration n_{i+} in einem elektropositiven Plasma im Wandbereich. Das Plasmavolumen und die Vorschicht sind quasineutral. In der Langmuir-Schicht ist die Ionenkonzentration aufgrund des Potentialverlaufs deutlich größer als die Elektronenkonzentration. n_s ist die Konzentration am Übergang der Vorschicht zur Langmuir-Schicht.

Übergangsgebiet ist für die weitere Betrachtung nicht von Interesse und würde zu einer unnötigen Ausweitung dieses Kapitels führen.

Ist die Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen der Langmuir-Schicht abgibt, im Vergleich zu seiner Anfangsenergie groß, so wird die Situation komplexer. Dieses ist z. B. der Fall an der gespeisten Elektrode von kapazitiven Entladungen, wo Spannungen in der Größenordnung von 100 V bei Elektronentemperaturen von 1-5 eV auftreten. Nähere Betrachtungen hierzu finden sich z. B. bei DONNELLY [21].

Die Poisson-Gleichung ist für ein elektronegatives Gas nicht mehr analytisch lösbar. Rein qualitativ können jedoch folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Bohm-Geschwindigkeit ist bei einem elektronegativen Gas geringer als bei einem elektropositiven Gas. (Siehe hierzu [4].)
- Das Plasmapotential ϕ_P eines elektronegativen Plasmas ist niedriger als das eines elektropositiven Plasmas.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bedingt durch die Langmuir-

Schicht zusätzlich zu den Neutralteilchen und Photonen kontinuierlich schnelle Elektronen, Kationen und eine geringe Anzahl energiereicher Anionen auf die Plasmawand treffen. Dieses ist von Bedeutung für die Interpretation der durchgeführten Experimente.

2.3.3 Die Eigenschaften des Sauerstoffplasmas

Sauerstoffplasmen sind aufgrund ihrer reinigenden, oxidierenden und ätzenden Eigenschaften in der industriellen Anwendung weit verbreitet. Im Vergleich zu anderen Entladungsarten sind sie daher in der Literatur relativ gut charakterisiert. Neben der experimentellen Bestimmung von Plasmagrößen finden sich in der Literatur auch eine Reihe von Simulationen. Die typischen Plasmaparameter, wie z. B. der Ionisationsgrad oder die absolute Konzentration einzelner Teilchenspezies, sind dabei sehr stark vom Entladungstyp, der genauen Reaktorgeometrie und auch von der Vorgeschichte des Rezipienten abhängig. Letzteres führt zusammen mit den Ungenauigkeiten der einzelnen Messmethoden dazu, dass die Angabe von genauen Werten einer Plasmagröße zwar möglich, jedoch häufig mit einem hohen Fehler versehen ist. Über induktive Entladungen finden sich bisher kaum analytische Arbeiten in der Literatur, da dieser Entladungstyp erst Ende der 90-iger Jahre aufgrund seiner hohen Plasmadichten bei niedrigen Drücken interessant geworden ist. Daher muss zur Beschreibung der Sauerstoffentladung auch auf gemessene Daten aus kapazitiven Anordnungen zurückgegriffen werden. Gerade im niedrigen Leistungsbereich sind diese jedoch aufgrund des hier vorhandenen kapazitiven Charakters der induktiven Anordnung durchaus vergleichbar. Die Übertragbarkeit der Werte auf die in dieser Arbeit verwendete Apparatur ist also nur rein qualitativ möglich. Grundsätzlich müssen sämtliche Plasmaparameter beim Aufbau eines Reaktors mit einer veränderten Geometrie neu bestimmt werden.

Übersichtsartikel zu induktiven Entladungen existieren z. B. von KELLER und HOPWOOD [9, 10]. Hierin wird näher auf die technische Anwendung und die Vorteile von ICP-Entladungen eingegangen. Er werden allerdings nicht gezielt Sauerstoffentladungen betrachtet.

Durch das magnetische Wechselfeld im Spuleninneren einer induktiven Entla-

dungsanordnung wird ein elektrisches Feld induziert. Während die Magnetfeldlinien in Richtung der Spulenachse verlaufen, sind die E-Feldlinien azimuthal. Die Spulengeometrie bewirkt, dass das Magnetfeld und somit auch das elektrische Feld im Spulinneninneren am stärksten sind. Dieses hat Maxima der Elektronentemperatur, des Ionisationsgrads und der atomaren Sauerstoffkonzentration in der Spulenmitte zur Folge.

Insbesondere durch Plasma-Simulationen lässt sich ein umfassendes Bild von den Eigenschaften der Sauerstoffentladung gewinnen. Hierbei werden neben einem Entladungstyp und einer Entladungsgeometrie im wesentlichen die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der im Plasma auftretenden Teilreaktionen verwendet. Im Sauerstoffplasma findet eine beachtliche Anzahl von Reaktionen statt. Um einen Eindruck hiervon zu vermitteln, ist ein Teil der Reaktionen in den Tabellen 2.2 und 2.3 aufgeführt. Die Hauptreaktionen sind in den Tabellen grau hinterlegt. Zusätzlich zu den in den Tabellen abgedruckten Reaktionen 2. Ordnung laufen weitere Reaktionen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung ab. Diese sind aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Die Simulation von Plasmen ist bereits soweit entwickelt, dass die theoretisch erzielten Ergebnisse sehr gut mit den experimentell zugänglichen Größen übereinstimmen. Grundlegende Simulationen von Sauerstoffplasmen wurden von LEE et al. durchgeführt [22,23]. KOSSYI et al. modellierten eine Sauerstoff/Stickstoff-Entladung [24]. Bei Plasmasimulationen werden zur Zeit in der Regel ca. 20 Teilreaktionen berücksichtigt. LICHTENBERG et al. haben eine Simulation der Sauerstoffentladung basierend auf den wichtigsten Gleichungen³ durchgeführt und erhalten damit bereits eine realistische Beschreibung ihres Plasmas.

Die im Folgenden gemachten Angaben zu Sauerstoffentladungen sollen dem Leser eine grobe Einordnung der Bedeutung der einzelnen Plasmaspezies ermöglichen. Absolute Aussagen können an dieser Stelle nicht getroffen werden. Sauerstoff ist ein elektronegatives Gas. Neben den Neutralteilchen O, O₂, O₃

³Es wurden die in der Tab. 2.2 grau hinterlegten Reaktionen verwendet. Zusätzlich wurden drei Ladungstransfergleichungen für die Simulation verwendet.

Nummer	Gleichung	Geschwindigkeitskonstante [cm ³ /s]
<i>Reaktionen zwischen e, O₂, O₂⁺ und O⁻</i>		
1	$e + O_2 \longrightarrow O^- + O$	$8,8 \cdot 10^{-11} \exp(-4,4/(T_e/eV))$
2	$e + O_2 \longrightarrow 2 O + e$	$4,2 \cdot 10^{-9} \exp(-5,6/(T_e/eV))$
3	$e + O_2 \longrightarrow O_2^+ + 2 e$	$9,0 \cdot 10^{-10} (T_e/eV)^{0,5} \exp(-12,6/(T_e/eV))$
4	$e + O^- \longrightarrow O + 2 e$	$2,0 \cdot 10^{-7} \exp(-5,5/(T_e/eV))$
5	$e + O_2^+ \longrightarrow 2 O$	$5,2 \cdot 10^{-9}/(T_e/eV)$
6	$O^- + O_2^+ \longrightarrow O + O_2$	$0,96 \cdot 10^{-7} (300/(T/K))^{0,5}$
7	$O^- + O \longrightarrow O_2 + e$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
8	$O^- + O_2^+ \longrightarrow 3 O$	$1 \cdot 10^{-7}$
<i>Addition bzw. Entstehung von O⁺</i>		
9	$e + O_2 \longrightarrow O^- + O^+ + e$	$7,1 \cdot 10^{-11} T_e^{0,5} \exp(-17/(T_e/eV))$
10	$e + O_2 \longrightarrow O + O^+ + 2 e$	$5,3 \cdot 10^{-10} T_e^{0,9} \exp(-20/(T_e/eV))$
11	$e + O \longrightarrow O^+ + 2 e$	$9,0 \cdot 10^{-9} T_e^{0,7} \exp(-13,6/(T_e/eV))$
12	$O^- + O^+ \longrightarrow 2 O$	$2,7 \cdot 10^{-7} (300/(T/K))^{0,5}$
13	$O^+ + O_2 \longrightarrow O + O_2^+$	$2,0 \cdot 10^{-11} (300/(T/K))^{0,5}$
<i>Addition bzw. Bildung von metastabilem O₂[*]</i>		
14	$e + O_2 \longrightarrow O_2^* + e$	$1,7 \cdot 10^{-9} \exp(-3,1/(T_e/eV))$
15	$e + O_2^* \longrightarrow e + O_2$	$5,6 \cdot 10^{-9} \exp(-2,2/(T_e/eV))$
16	$O_2^* + O_2 \longrightarrow 2 O_2$	$2,2 \cdot 10^{-18} ((T/K)/300)^{0,8}$
17	$O_2^* + O \longrightarrow O_2 + O$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
<i>Addition bzw. Bildung von metastabilem O[*]</i>		
18	$e + O_2 \longrightarrow O + O^* + e$	$5,0 \cdot 10^{-8} \exp(-8,4/(T_e/eV))$
19	$e + O \longrightarrow O^* + e$	$4,2 \cdot 10^{-9} \exp(-2,25/(T_e/eV))$
20	$e + O^* \longrightarrow e + O$	$8 \cdot 10^{-9}$
21	$e + O^* \longrightarrow O^+ + 2e$	$9,0 \cdot 10^{-9} (T_e/eV)^{0,7} \exp(-11,6/(T_e/eV))$
22	$O^* + O \longrightarrow 2 O$	$8,0 \cdot 10^{-12}$
23	$O^* + O_2 \longrightarrow O + O_2$	$6,4 \cdot 10^{-12} \exp(67/(T/K))$
24	$O^* + O_2 \longrightarrow O + O_2^*$	$1,0 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 2.2: Reaktionen im Sauerstoffplasma, die nach einem Gesetz 2. Ordnung ablaufen, mit Geschwindigkeitskonstanten. Entnommen aus [4]. Besonders wichtige Gleichungen sind grau hinterlegt.

Nummer	Gleichung	Geschwindigkeitskonstante [cm^3/s]
<i>Diverse Reaktionen von O_2^- und O_3</i>		
25	$\text{O}^- + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$
26	$\text{e} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$1 \cdot 10^{-9}$
27	$\text{O}^- + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	$3 \cdot 10^{-10}$
28	$\text{O}^- + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$1 \cdot 10^{-10}$
29	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \longrightarrow 2 \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{-7} (300/(T/\text{K}))^{0,5}$
30	$\text{O}_2^- + \text{O}^+ \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$2 \cdot 10^{-7} (300/(T/\text{K}))^{0,5}$
31	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{O}_2$	$7,3 \cdot 10^{-10} \exp(-11400/(T/\text{K}))$
32	$\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2 \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-11} \exp(-2300/(T/\text{K}))$

Tabelle 2.3: Reaktionen im Sauerstoffplasma, die nach einem Gesetz 2. Ordnung ablaufen, mit Geschwindigkeitskonstanten. Entnommen aus [4]

und den Kationen O^+ , O_2^+ , O_3^+ ist ein bedeutender Anteil an Anionen vorhanden (O^- , O_2^- , O_3^-).

Atomarer Sauerstoff wird in der Entladung hauptsächlich durch Elektronenstoßprozesse von Elektronen mit O_2 erzeugt. KAWETZKI findet in einer kapazitiven Entladung einen Anteil von circa 0,1 % atomarem Sauerstoff bezogen auf die Gesamtteilchenkonzentration. Der Anteil ist abhängig vom Gesamtdruck und der eingekoppelten RF-Leistung. Er findet ein Minimum des atomaren Sauerstoffanteils bei einem Druck von 30 Pa [25]. Die Größenordnung der atomaren Sauerstoffkonzentration wird von TSEREPI bestätigt [26]. Im Vergleich dazu ist der Anteil des atomaren Sauerstoffs in Mikrowellen- und DC-Entladungen mit 30 % bzw. 6 % deutlich größer [27,28]. Die Vernichtung von atomarem Sauerstoff erfolgt bei Drücken unterhalb von 200 Pa vorwiegend über Dreierstöße mit der Wand. Damit sind die Eigenschaften der Wand entscheidend für das atomare Sauerstoffprofil des Reaktors. Wie Messungen von GOMEZ et al. zeigen, ist die Verlustrate von atomarem Sauerstoff an der Plasmawand material-, temperatur- und druckabhängig [29].

GUYON et al. haben Rekombinationskoeffizienten von atomarem Sauerstoff auf verschiedenen p- und n-leitenden Oxiden im Plasma bestimmt [30,31]. Sie finden für p-leitende Oxide eine Korrelation zwischen der Bandlücke und der Aktivierungsenergie für die Rekombinationsreaktion auf der Oberfläche. Kleine

Bandlücken haben demnach niedrige Aktivierungsenergien der Rekombinationsreaktion zur Folge.

Eigene, nicht in diese Arbeit aufgenommene, Untersuchungen haben gezeigt, dass die Vernichtungsrate von atomarem Sauerstoff im Plasma an YSZ-Oberflächen höher ist als an Metalloberflächen [32]. Außerdem kann das YSZ unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen im Plasma als Sauerstoffpumpe wirken. Wird eine mit Pt-Elektroden versehene YSZ-Scheibe im Plasmareaktor derart positioniert, dass zwischen Ober- und Unterseite eine elektrische Potentialdifferenz auftritt, so findet bei Temperaturen oberhalb von 400 °C ein Sauerstofftransport von der Kathode zur Anode statt. Die atomare Sauerstoffkonzentration des Plasmas über der Kathode wird dadurch abgesenkt. Dieses wurde durch Laser-induzierte-Fluoreszenz-Messungen (LIF) herausgefunden.

Bei den Kationen ist nach LEE et al. O^+ die dominierende Spezies, gefolgt von O_2^+ [23]. Die O^+ -Konzentration ist ungefähr 10 mal so hoch wie die O_2^+ -Konzentration. STOFFELS et al. haben mittels Massenspektrometrie in ihrer RF-Entladung bei niedrigen Drücken allerdings O_2^+ als dominierende kationische Spezies gefunden [33]. Simulationen einer kapazitiven RF-Entladung von LICHTENBERG et al. ergeben folgenden Zusammenhang [34]: Während die Kationenkonzentration mit steigendem Druck abnimmt, werden die Anionen- sowie die atomare Sauerstoffkonzentration größer. Bei den Anionen dominiert das O^- -Ion. Lediglich ein Zehntel aller Anionen sind O_2^- und O_3^- . Bei niedrigen Drücken ($p=0,1$ Pa) sind in der Entladung mehr Anionen als Elektronen vorhanden.

Eine weiterführende Behandlung des Sauerstoffplasmas findet sich im Buch von LIEBERMAN [4]. Hier wird insbesondere das BOHM-Kriterium verallgemeinert, so dass sich Entladungen mit elektronegativen Gasen präziser beschreiben lassen.

Es ist festzuhalten, dass in der Literatur kaum plasmaanalytische Arbeiten an induktiven Entladungen in Sauerstoff zu finden sind. Grundsätzlich sind in einer Sauerstoffentladung eine Reihe von anionischen, kationischen, atomaren und molekularen Spezies zu finden. Der Hauptanteil des Gases ist meistens immer noch molekularer Sauerstoff. Alle anderen Teilchenarten finden sich maximal in der Größenordnung von wenigen Prozent. Da die Eigenschaften einer Entladung

sehr stark von der Reaktorgeometrie und den Prozessbedingungen abhängen, ist für eine exakte Aussage die Anwendung von plasmadiagnostischen Methoden unerlässlich.

2.4 Plasma-Wand-Wechselwirkungen

Eine Oberfläche, die sich im Kontakt zu einem Plasma befindet, erfährt einen kontinuierlichen Beschuss durch Neutralteilchen, Ionen, Elektronen und Photonen. Je nach Energie der auftreffenden Teilchen können dabei grundsätzlich folgende Phänomene auftreten:

- Es kommt zu einem elastischen Stoß des auftreffenden Teilchens mit der Oberfläche und das Teilchen wird reflektiert.
- Das Teilchen adsorbiert auf der Oberfläche. Je nach den im System vorhandenen Teilchenarten kann auf der Oberfläche eine Rekombination oder eine Reaktion mit Plasmawandteilchen stattfinden. Das Teilchen kann die Oberfläche durch Desorption wieder verlassen.
- Das auftreffende Teilchen hat soviel Energie, dass es tiefer in das Kristallgitter der Wand eindringt. Dieser Prozess wird als Ionenimplantation bezeichnet.
- Das auftreffende Teilchen hat genügend Energie, um in das Kristallgitter einzudringen und schießt dabei andere Ionen, Atome oder Elektronen aus der Oberfläche heraus. Dies bezeichnet man als Sputtereffekt. Auch sehr energiereiche Elektronen können Atome aus der obersten Atomlage des Kristallverbunds herauslösen. Diesen Spezialfall nennt man elektronenstimulierte Desorption (ESD).
- Ein energiereiches Teilchen trifft auf die Oberfläche und wird in eine der obersten Atomlagen eingebaut. Dabei kann ein Elektron aus dem Kristall freigesetzt werden und diesen verlassen.
- Ein energiereiches Teilchen trifft auf die Oberfläche und wird in eine der obersten Atomlagen eingebaut. Die kinetische Energie des auftreffenden

Teilchens wird auf ein oder mehrere Oberflächenatome übertragen. Dabei wird die Oberfläche punktuell so stark aufgeheizt, dass so genannte thermische Sputtereffekte auftreten.

Die aufgezählten Phänomene sind für die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente teilweise von großer Bedeutung und werden daher im folgenden näher beschrieben. Soweit möglich wird ihre Relevanz im Bezug auf die hier verwendeten Plasmen erläutert.

2.4.1 Ionen- und Elektronenbeschuss der Plasmawand

Für die Berechnung der Kationen- und Elektronenflüsse muss das Modell für die stoßfreie Langmuir-Schicht herangezogen werden⁴ (siehe Abschnitt 2.3.2). An einer nicht auf ein äußeres Potential fixierten Wand, die an ein Plasma grenzt, stellt sich das so genannte *Floating-Potential* ein. Ist der Ionenfluss J_{i+} aus dem Plasma auf die Wand konstant, so ergibt sich dieser zu:

$$J_{i+} = n_s v_B \quad (2.13)$$

Der Elektronenfluss J_{e-} auf die Wand lässt sich ausgehend von einer Boltzmann-Statistik berechnen zu:

$$J_{e-} = \frac{1}{4} n_s \bar{v}_e e^{e(\phi_W - \phi_0)/T_e} \quad (2.14)$$

Im stationären Zustand ist der Elektronen- gleich dem Ionenfluss, da beide Flüsse über die Quasineutralitätsbedingung des Plasmas aneinander gekoppelt sind. Die Elektronengeschwindigkeit ergibt sich zu $\bar{v}_e = (8T_e/(\pi m_e))^{1/2}$. Mit der Definition der Bohm-Geschwindigkeit v_B folgt nach Gleichsetzen von Gl. 2.13 und Gl. 2.14:

$$n_s \left(\frac{T_e}{m_i} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n_s \left(\frac{8T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} e^{e(\phi_W - \phi_0)/T_e} \quad (2.15)$$

Wird die Gleichung 2.15 nach dem Wandpotential ϕ_W aufgelöst, so erhält man:

$$(\phi_W - \phi_0) = -\frac{T_e}{e} \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

Das Wandpotential ϕ_W ist in diesem Fall gleich dem *Floating-Potential* ϕ_F ($\phi_F = \phi_W$). Das *Floating-Potential* ist negativ in Bezug zum Plasmapotential

⁴Dieses gilt streng nur für ein elektropositives Gas.

ϕ_P . Mit Gl. 2.16 kann die Energie der auf die Wand auftreffenden Ionen berechnet werden. Im Sauerstoffplasma nimmt ein O^+ -Ion mit der anfänglichen Energie $\varepsilon_i = 1/2 T_e$ in der Raumladungszone ungefähr eine Energie von $\varepsilon_i \approx 4,2 T_e$ auf. Es trifft folglich mit einer kinetischen Energie von ca. $\varepsilon_i \approx 4,7 T_e$ auf die Oberfläche der Wand.

Sowohl im elektropositiven als auch in einem elektronegativen Plasma kann der Anionenfluss auf die negativ aufgeladene Wand in der Regel vernachlässigt werden. In Niederdruckplasmen ist der Anteil an Anionen, die eine ausreichende Energie haben, um die negativ aufgeladene Wand zu erreichen, sehr gering. Im elektropositiven Plasma ist zudem die Konzentration von Anionen vernachlässigbar klein.

Sputtereffekte an der Plasmawand

An den Massefluss, der auf die Plasmawand bzw. die Probenoberfläche fließt, ist ein Energiefluss gekoppelt. Mit jedem elastischen Stoß eines Teilchens auf die Plasmawand wird Energie auf diese übertragen. Aufgrund ihrer geringen Masse und des damit verbundenen geringen Impulses können die Elektronen für die folgende Betrachtung vernachlässigt werden.

Trifft ein Ion auf die Festkörperoberfläche, so wird auf die relativ kleine Einschlagfläche eine verhältnismäßig hohe Energie übertragen. Dadurch werden die Festkörperteilchen in der Nähe des Einschlagbereichs zu Schwingungen angeregt. Es bildet sich ein so genannter *Hot Spot* (auch *Thermal Spike* genannt). Je nach Impuls des auftreffenden Teilchens kann die Oberfläche lokal derart stark erhitzt werden, dass die für den Übergang in die Gasphase notwendige Sublimationsenergie erreicht wird. Dieser Effekt wird als thermisches Sputtern bezeichnet. In der Regel sind hierfür aber Energien der auftreffenden Teilchen in der Größenordnung keV notwendig [35]. Je nach Material der Plasmawand und Partialdruck im Reaktor werden unterschiedlich hohe Temperaturen benötigt. Beispielsweise müssen bei einem Sauerstoffdruck von 10^4 Pa ca. 4.000 K erreicht werden, um ZrO_2 aus der festen Phase in die Gasphase zu überführen [35].

Zur Frage des Wärmeabtransports von der Einschlagstelle in das Festkörpervolumen gibt es in der Literatur mehrere Veröffentlichungen, die auf der

Wärmeleitungstheorie basieren [35–37]. In grober Näherung kann davon ausgegangen werden, dass ein *Hot Spot* nach wenigen Gitterschwingungen abgebaut ist. Seine Lebensdauer liegt damit in der Größenordnung von 10^{-10} s.

Ein thermischer Sputtereffekt ist bei den hier durchgeführten Experimenten nicht zu erwarten, da der Impuls der auftreffenden Ionen deutlich zu klein ist. Dennoch muss von einer lokalen Temperaturerhöhung an den Einschlagstellen ausgegangen werden. PIEJAK et al. haben bei Temperaturmessungen mit einem Thermoelement im Plasma herausgefunden, dass dieses vornehmlich durch den Ionenbeschuss aus dem Plasma aufgeheizt wird [38]. Je nach Durchmesser des verwendeten Thermoelements messen sie unterschiedliche Temperaturen, die sie mit dem unterschiedlichen Wärmeabtransport durch Wärmeleitung über das verwendete Thermoelement erklären können.

Ebenso wie das Thermoelement werden alle dem Plasma ausgesetzten Wände durch den Ionenbeschuss geheizt. Da über diese aber eine deutlich größere Wärmeableitung erfolgt, bleiben sie nahezu auf Raumtemperatur.

Ist der Impuls der auftreffenden Teilchen derart groß, dass Bindungsenergien der Teilchen im Kristallgitter überschritten werden, so können aus diesem Ionen, Atome und Elektronen herausgeschlagen werden [39, 40]. Dieser Effekt wird als Sputtereffekt bezeichnet und ist das am häufigsten beobachtete Phänomen. Je nach Bindungsenergie und Härte der Materialien sind die Sputterraten unterschiedlich groß. Beispielsweise ist die Sputterrate von oxidischen Keramiken in der Regel um einen Faktor 100 niedriger als die von Metallhalogeniden [36].

Auch Elektronen mit einer Energie im keV-Bereich können leichtere Teilchen aus der Festkörperoberfläche herausschlagen. Dieses Phänomen wird als Elektronen-stimulierte Desorption bezeichnet. Da die in Niedertemperaturplasmen auftretenden Elektronentemperaturen maximal im Bereich von 10 eV liegen, ist dieses Phänomen hier nicht zu erwarten.

Ionenimplantation

Haben die auftreffenden Ionen eine ausreichend hohe Energie, so können sie auch tiefer in die Festkörperoberfläche eindringen. Dieses ist das Prinzip der plasma-gestützten Ionenimplantation, die u. a. in der Halbleitertechnik verwendet wird.

Um große Implantationstiefen zu erreichen, werden die Ionen gewöhnlich auf mehrere keV beschleunigt, bevor sie auf die Oberfläche des *Targets* treffen. Eine qualitative und halbquantitative Beschreibung der Ionenimplantation finden sich bei ANDERS [39] sowie bei LIEBERMAN [41].

Mit folgender Formel kann die Eindringtiefe τ von Ionen in das *Target* grob abgeschätzt werden [39]:

$$\tau \text{ [nm]} = \frac{6 \varepsilon \text{ [keV]} m_2(m_1 + m_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} Z_2 m_1 Z_1} \quad (2.17)$$

Hierbei ist m die Masse und Z die Ordnungszahl von Projektil und *Target*. Der Index 1 bezeichnet das Projektil, der Index 2 das *Target*. Bei den in dieser Arbeit genutzten Entladungen ergeben sich mit dieser Gleichung Eindringtiefen in der Größenordnung von Atomdurchmessern. Das heißt, die auftreffenden Atome können nicht tiefer in den Kristall eindringen.

Erhöhung des Diffusionskoeffizienten durch Ionenbeschuss

Der Ionenbeschuss der Festkörperoberfläche kann grundsätzlich zur Bildung von Leerstellen-Zwischengitterdefekt-Paaren in der oberflächennahen Zone führen, was eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in der Oberflächenregion zur Folge hat. Da die Eindringtiefe, wie bereits oben gezeigt wurde, jedoch nur sehr gering ist, sollte dieser Effekt auf die obersten Atomlagen beschränkt bleiben.

2.4.2 Neutralteilchenfluss auf die Wand

Der Fluss der Neutralteilchen lässt sich über die kinetische Gastheorie aus der Anzahl der Stöße mit der Wand (vergleiche Gl. 2.5) errechnen. Da Neutralteilchen nicht geladen sind, bleiben sie unbeeinflusst von elektrischen Feldern und Raumladungszonen. Der Fluss von Neutralteilchen auf eine Wand ist proportional zum Partialdruck der betrachteten Teilchen. Sofern der Ionisationsgrad gering ist, treten beim Vergleich mit einem thermischen Experiment praktisch keine Unterschiede auf, da die Neutralteilchen im elektromagnetischen Feld keine Beschleunigung erfahren.

2.4.3 Die Wechselwirkung der Plasmastrahlung mit der Wand

Die auf die Wandoberfläche auftreffende Plasmastrahlung kann je nach Materialeigenschaften der Wand reflektiert, absorbiert oder durchgelassen werden.

Für den Fall, dass ein Teil der Strahlung von der Oberfläche absorbiert wird, kann dies auf verschiedene Arten geschehen. Ein auf der Festkörperoberfläche adsorbiertes Molekül kann durch die Strahlung zu Schwingungen angeregt werden bzw. bei ausreichender Energie gespalten werden. Bei Überschreitung der Austrittsarbeit können Elektronen die Festkörperoberfläche verlassen.

Auch eine Wechselwirkung mit dem Festkörpervolumen ist denkbar. Wird z. B. ein Halbleiter in Kontakt mit dem Plasma gebracht, können durch die Bestrahlung Elektron-Loch-Paare gebildet werden. Ein Elektron aus dem Valenzband wird in das Leitungsband gehoben. Dieser Vorgang ist schematisch in Abb. 2.4 dargestellt. Dieser Vorgang kann sich vor allem auf die Kinetik von an der Phasengrenzfläche ablaufenden Reaktionen auswirken, bei denen der Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend ist.

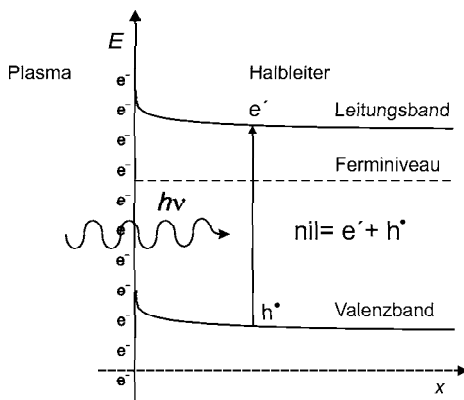


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Elektron-Loch-Paarbildung in einem Halbleiter durch Einstrahlung von Photonen, die die Energie der Bandlücke besitzen. Ein Elektron aus dem Valenzband wird in das Leitungsband gehoben, wobei im Valenzband ein Elektronenloch zurückbleibt.

2.5 Elektrochemie in und mit Plasmen

Plasmen haben sich in den letzten drei Jahrzehnten in industriellen Prozessen und Anwendungen als Arbeitsmedium etabliert [42] und wurden von Plasma-physikern intensiv untersucht. Trotzdem sind in der allgemein zugänglichen Literatur nur wenige Beispiele zu finden, in denen gezielt elektrochemische Experimente an Festkörpern im und mit einem Plasma durchgeführt werden. Zudem existieren abgesehen von Teilchenbeschussphänomen, z. B. Sputtereffekte, keine dem Autor bekannten Arbeiten zur Wechselwirkung von Niedertemperaturplasmen mit Oberflächen von Festkörperionenleitern. Hingegen wird die Wechselwirkung von Plasmen mit metallischen Oberflächen derzeit intensiv studiert.

Einige interessante Arbeiten zur Elektrochemie in thermischen Plasmen (Flammen) wurden von CARUANA et al. publiziert [43–45]. Die Autoren versuchen, eine elektrochemische Spannungsreihe für Metallionen, die sich in Flammenplasmen befinden, aufzustellen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit ähnlich der elektrochemischen Spannungsreihe in Flüssigkeiten. Allerdings erscheint die Auswertung bisher nicht korrekt zu sein.

Neben den Arbeiten mit Flammenplasmen existieren Arbeiten von OGUMI et al., in denen bereits Elektrochemie mit Plasmachemie verknüpft wird [46]. OGUMI et al. nutzen ein Niedertemperaturplasma, um darin an einer zusätzlichen Elektrode elektrochemisch Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid abzuscheiden.

Ähnliche Arbeiten wurden in der Arbeitsgruppe des Autors von VENNEKAMP und REINSHAGEN durchgeführt [47–50]. VENNEKAMP hat in einem Niedertemperatur-Chlorplasma elektrochemisch AgCl auf Ag abgeschieden. Dabei konnte er zeigen, dass die Abscheidungsrate im Plasma annähernd dem Faraday-Gesetz folgt. Außerdem lässt sich die Morphologie der abgeschiedenen Schicht durch die Substrattemperatur und damit verbunden durch das Verhältnis der Leitfähigkeit der Produktschicht Silberchlorid $\sigma(\text{AgCl})$ zur Plasmaleitfähigkeit $\sigma(\text{Plasma})$ steuern. Dieses ist in der Abb. 2.5 schematisch dargestellt. Ist die Leitfähigkeit des Plasmas klein gegenüber der Leitfähigkeit der AgCl-Produktschicht, so tritt morphologisch instabiles Wachstum auf (Abbildung links). Im umgekehrten Fall ist morphologisch stabiles Wachstum zu finden.

REINSHAGEN lässt in ähnlichen Experimenten ZnO auf Zn aufwachsen. Sehr

interessant ist die von REINSHAGEN et al. gemachte Beobachtung, dass Stickstoff plasmaelektrochemisch in Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid eingebaut werden kann.

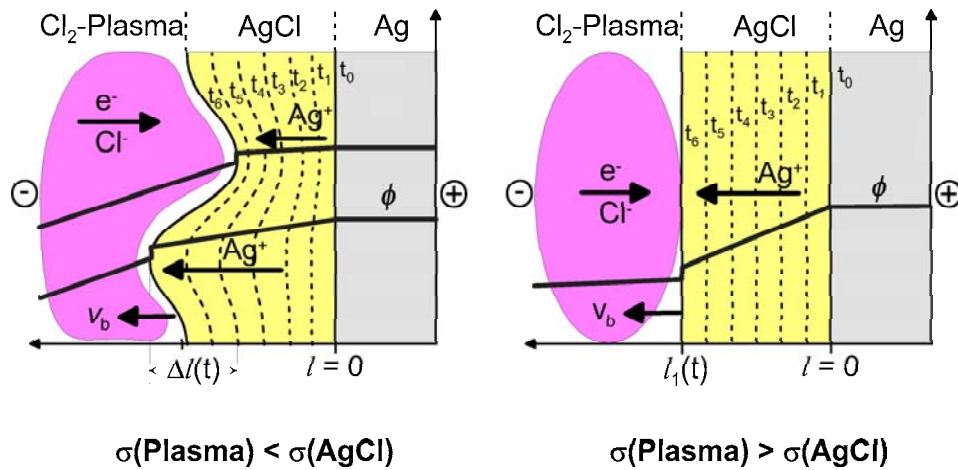


Abb. 2.5: Morphologisches Stabilitätskriterium an der Phasengrenze zwischen dem Kationenleiter AgCl und einem Chlor-Plasma. Ist die Leitfähigkeit des Plasmas $\sigma(\text{Plasma})$ klein gegenüber der Leitfähigkeit des AgCl $\sigma(\text{AgCl})$, so ist das Wachstum der AgCl Produktschicht morphologisch instabil (links). Im umgekehrten Fall tritt ein morphologisch stabiles Wachstum auf (rechts). Die Abbildung ist entnommen aus [51].

3 Diagnostik an Niedertemperaturplasmen

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Kinetik des Sauerstoffein- bzw. -ausbaus in einen Ionenleiter, der in Wechselwirkung mit einem Sauerstoffplasma steht. Ganz wesentlich für diese Untersuchungen sind die Eigenschaften des Sauerstoffplasmas, das in der aufgebauten RF-Apparatur erzeugt wird. Von Bedeutung sind unter anderem die Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchentemperaturen sowie die jeweiligen Teilchendichten. Neben sehr kurzlebigen Teilchen sind vor allem folgende Spezies in Niedertemperatur-Sauerstoffplasmen zu erwarten [4]: O , O_2 , O_3 , O^+ , O_2^+ , O_3^+ , O^- , O_2^- , O_3^- , e^- . Zur Ermittlung der Zusammensetzung eines Plasmas stehen mehrere analytische Methoden zur Verfügung. Ein direkter quantitativer Nachweis einzelner Plasmateilchen ist jedoch nur mit erheblichem experimentellen Aufwand möglich.

In der Plasmadiagnostik wird prinzipiell zwischen *ex situ* und *in situ* Methoden unterschieden [52]. Die *in situ* Methoden lassen sich weiter unterteilen in Methoden, die das Plasma stören und Methoden, die das Plasma nicht beeinflussen. Zu den *ex situ* Methoden zählen z. B. die Massenspektrometrie, die Gaschromatographie und die chemische Titration. Hierbei werden dem Plasma kleine Proben entnommen und außerhalb des Plasmas analysiert. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass bereits hoch entwickelte analytische Verfahren in ihrem vollen Leistungsspektrum genutzt werden können, ohne dass sie vom Plasma beeinflusst werden. Da viele Teilchen in Plasmen nur sehr kurzlebig sind, kann allerdings ein Großteil der Teilchen bereits rekombinieren, bevor z. B. der Analysator eines angeschlossenen Massenspektrometers erreicht wird. Dies ist ein erheblicher Nachteil der *ex situ* Methoden. Zu den am häufigsten verwendeten *in situ* Verfahren zählen die elektrischen Sondenmessungen, auf

die im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen wird. Da bei den Sondenmessungen ein relativ großes Objekt (Sonde) direkt in das Plasma eingeführt wird, wird dieses im Bereich der Sonde relativ stark gestört. Aus Doppelsondenmessungen lassen sich dennoch zuverlässig die Elektronentemperatur T_e , die Ionendichte n_i sowie der Ionisierungsgrad α ermitteln. Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen von Sondenmessungen im Plasma findet sich in dem Buch „*Electrical Probes for Plasma Diagnostics*“ von J.D. SWIFT und M.J.R. SCHWAR [53] sowie in einer Arbeit von F. CHEN [54].

Optische Methoden stören das Plasma grundsätzlich weniger stark. Von Bedeutung sind hier die optische Emissionsspektroskopie, IR- und Ramanspektroskopie und die Laser-induzierte Fluoreszenz. Bei der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) wird mit einem gepulsten Laser Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge in den Reaktor eingekoppelt. Die zu untersuchende Spezies wird durch die Photonen des Lasers in einen angeregten Zustand überführt. Über ein Spektrometer kann nun zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen das Fluoreszenz-Signal detektiert werden¹.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit zur Verfügung stehenden plasmadiagnostischen Methoden beschränken sich auf die optische Emissionsspektroskopie und Doppelsondenmessungen mittels einer selbst gebauten Doppelsonde. Zusätzlich wurde mit einem abgeschirmten Thermoelement ein Temperaturprofil des Plasmareaktors aufgezeichnet. Über die optische Emissionsspektroskopie kann atomarer Sauerstoff, der zwei intensive Banden bei 777 nm und 844 nm besitzt, detektiert werden. Da zur Kalibrierung des Spektrometers keine hinreichend zuverlässige Methode existiert, können jedoch nur qualitative Veränderungen der atomaren Sauerstoffkonzentration betrachtet werden².

Eine Methode, die quantitative Aussagen über die Konzentration von Plasmaspezies erlaubt, ist die Aktinometrie. Hierbei wird dem Prozessgas eine kleine Menge eines so genannten Aktinometergases zugeführt. Es wird ein optisches Emissionsspektrum von dem Plasma aufgenommen und die Intensitäten geeigneter Banden des Aktinometergases und des Prozessgases werden miteinander

¹Voraussetzung hierfür ist natürlich, dass das untersuchte Gas Fluoreszenz zeigt.

²Für eine Kalibrierung des Spektrometers müsste eine definierte atomare Sauerstoffkonzentration im Reaktor eingestellt werden können.

der verglichen. Verfügen die beiden untersuchten Gasteilchen über den gleichen Stoßquerschnitt und werden sie über den gleichen Anregungsmechanismus erzeugt, dann kann aus dem Intensitätsverhältnis der Banden die Konzentration der zu untersuchenden Spezies ermittelt werden [55].

3.1 Doppelsondenmessungen in Niedertemperaturentladungen

Während in DC-Entladungen häufig Einfachsonden (auch Langmuirsonden genannt) verwendet werden, benötigt man für Leitfähigkeitsmessungen in induktiv angekoppelten Plasmen Doppelsonden. Anders als in DC-Plasmen sind in einer induktiven RF-Entladung keine Elektroden vorhanden, die als Referenzelektroden genutzt werden könnten. Die Doppelsonde besteht aus zwei Metalldrähten, die in das Plasma hineinragen (siehe Abb. 3.1). Zur Leitfähigkeitsmessung wird im einfachsten Fall eine regelbare Spannungsquelle verwendet und eine Strom-/ Spannungskurve aufgezeichnet. Der Abstand der beiden Sondendrähte muss größer sein als die zweifache Debye-Länge λ_D , damit sich ein von den eingebrachten Drähten ungestörter Plasmabereich ausbilden kann [5]. Um die Auswertung zu vereinfachen, sollten die Drähte und somit die Sondenflächen A_1 und A_2 idealerweise gleich groß sein.

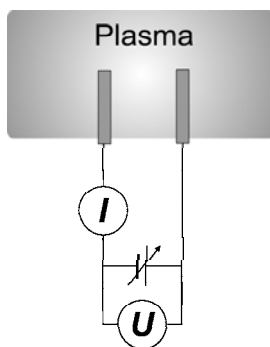


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau einer Doppelsonde.

Der Verlauf der Strom-/Spannungslinie einer RF-Entladung ist exemplarisch in Abb. 3.3 dargestellt. Bei Flächengleichheit der Elektroden ergibt sich ein symmetrischer Kurvenverlauf. Liegen die beiden Elektroden auf gleichem elektrischem Potential ($U = 0$ V), so fließt kein Strom zwischen ihnen. Dieser Zustand wird als *Floating-Potential* bezeichnet. An den beiden Elektroden bildet

sich jeweils eine Langmuir-Schicht gleicher Dicke aus. Der elektrische Potentialverlauf ist in Abb. 3.2 (a) dargestellt.

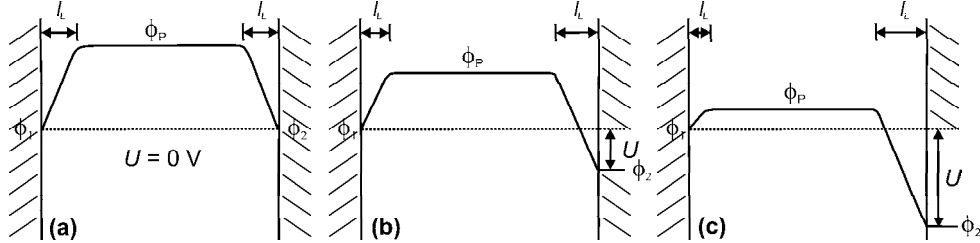


Abb. 3.2: Veränderung des Plasmapotentials ϕ_P und der Langmuir-Schicht l_L an einer Doppelsonde bei unterschiedlichen Sondenspannungen U . (a) keine angelegte Spannung, (b) kleine Spannung, (c) hohe Spannung.

Wird nun das elektrische Potential einer Elektrode gegenüber der anderen abgesenkt, so fließt ein Strom zwischen den Elektroden. Dieser Strom I setzt sich aus einem Elektronenanteil I_- und einem positiven ionischen Anteil I_+ zusammen. Da die Elektronen aufgrund ihrer kleinen Masse wesentlich schneller sind als die trägeren Kationen, überwiegt der Elektronenstrom. Negative Ionen erreichen die Elektrodenoberflächen aufgrund ihrer geringen Geschwindigkeit und der vorhandenen Coulomb-Abstoßung fast gar nicht. Für die folgenden Betrachtungen werden sie daher vernachlässigt.

$$I = I_- + I_+ \quad (3.1)$$

Da die Dicke der Langmuir-Schicht an der Sonde unter anderem von dem elektrischen Potential der Sondenoberfläche abhängt, wird sie bei steigendem Potential an der positiven Elektrode etwas kleiner werden und an der negativen Elektrode etwas größer. In Abb. 3.2 (a) ist der Verlauf des Plasmapotentials ϕ_P zwischen zwei Sondendrähten ohne eine angelegte Spannung $U = \phi_1 - \phi_2$ skizziert. Das Potential ist zwischen den Drähten weitgehend konstant, fällt aber in den Langmuir-Schichten der Elektroden l_L stark ab. Abb. 3.2 (b) zeigt den Verlauf für eine kleine angelegte Spannung. Das Plasmapotential ist insgesamt etwas abgesenkt. Der Potentialabfall an der negativ geladenen Elektrode ist nun wesentlich größer. Zudem sind die Langmuir-Schichten unterschiedlich groß. Bei weiterem Erhöhen der Spannung werden die Langmuir-Schichten noch unterschiedlicher und das Plasmapotential wird weiter abgesenkt, wie in Abb. 3.2 (c) dargestellt ist.

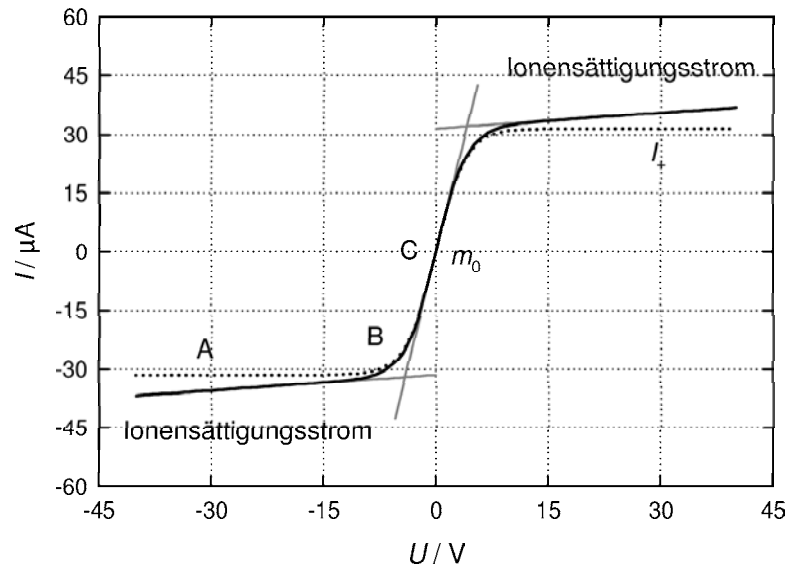


Abb. 3.3: Prinzipieller Verlauf der I - U -Kennlinie einer Doppelsondenmessung im RF-Plasma (Simulation). Die gepunktete Linie gibt den Verlauf der Kennlinie ohne Veränderung der Langmuir-Schichten bei hohen Spannungen wieder.

Im folgenden wird der Strom-/Spannungsverlauf einer Doppelsondenmessung anhand von Abb. 3.3 diskutiert. Liegt keine elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Sondendrähten an ($\phi_1 = \phi_2$), so fließt, wie bereits ausgeführt, kein Strom (Punkt C in der Abb. 3.3). Wird nun eine geringe Spannung angelegt (B), so kommt es zu einem Stromfluss, der einen hohen elektronischen Anteil hat. Der Gesamtstrom setzt sich nach Gl. 3.1 aus der Summe von Elektronen- und Ionenstrom zusammen. Wird die Potentialdifferenz weiter erhöht, so wird die negative Elektrode derart stark polarisiert, dass es auch den schnellsten Elektronen nicht mehr gelingt, auf die Oberfläche zu treffen (Coulomb-Abstoßung). Lediglich Kationen können die ebenfalls positiv geladene Langmuir-Schicht durchdringen und werden zur Kathode hin beschleunigt. Der nun auf diese Elektrode fließende Strom ist ausschließlich ein Kationenstrom. Da die Ionen aufgrund ihrer Masse sehr träge sind, wird bereits bei relativ niedrigen Spannungen ein Sättigungsstrom erreicht (Gebiet A), der als Ionensättigungsstrom bezeichnet wird. Ohne Berücksichtigung der Langmuir-Schichten sollte der Ionensättigungsstrom bei weiter steigender Spannung konstant bleiben. Da sich aber bei weiter steigender Spannung die Ausdehnung der Langmuir-Schichten leicht verändert, ändert

sich auch der Ionensättigungsstrom [56]. Für hohe Spannungen ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang. Die gepunktete Linie gibt den theoretischen Verlauf der Strom-/ Spannungslinie ohne Veränderung der Langmuir-Schichten wieder. Bei einer symmetrisch aufgebauten Doppelsonde ist die I - U -Kennlinie punktsymmetrisch zum Ursprung.

Ausgehend vom 1. Kirchhoffschen Gesetz (Gleichung 3.10) lassen sich Gleichungen zur Auswertung der Strom-/Spannungskennlinie ableiten. An dieser Stelle sollen die beiden in Kapitel 7 zur Auswertung verwendeten Methoden nach JOHNSON und MALTER [56] sowie nach CHEN [54] nachvollzogen werden. JOHNSON und MALTER [56] nehmen an, dass in den Raumladungszonen keine Stöße zwischen geladenen und neutralen Teilchen stattfinden. Am *Floating*-Potential ($U = 0$ V) müssen, damit kein Strom fließt, genau so viele Kationen wie Elektronen auf eine Elektrode treffen³. Wenn die zwei Elektroden mit den Indizes 1 und 2, Kationenströme mit dem Index + und Elektronenströme mit dem Index – benannt werden, ergibt sich:

$$I_{1-} + I_{1+} = -(I_{2-} + I_{2+}) = I \quad \text{1. Kirchhoffsches Gesetz} \quad (3.2)$$

$$U_1 = U_2 + U \quad \text{2. Kirchhoffsches Gesetz} \quad (3.3)$$

mit

$$I_{1-} = I_{1-}(U_1) \quad \wedge \quad I_{1+} = I_{1+}(U_1) \quad (3.4)$$

$$I_{2-} = I_{2-}(U_2) \quad \wedge \quad I_{2+} = I_{2+}(U_2) \quad (3.5)$$

Unter Annahme einer Maxwell-Verteilung für die Geschwindigkeit der Elektronen ergibt sich für den Elektronenstrom auf die erste Elektrode:

$$I_{1-} = I_{1-}(U = 0 \text{ V}) \exp\left(-\frac{eU_1}{T_e}\right) \quad (3.6)$$

Der gleiche Zusammenhang lässt sich auch für die zweite Elektrode formulieren. Der Gesamtstrom I wird damit zu

$$I(U) = I_{1+}(U_1) + I_{1-}(U = 0 \text{ V}) \exp\left(-\frac{eU_1}{T_e}\right) \quad (3.7)$$

³Die Anionen treffen aufgrund ihrer geringen Energie nur vereinzelt auf die Elektroden und können daher vernachlässigt werden.

$$-I(U) = I_{2+}(U_2) + I_{2-}(U = 0 \text{ V}) \exp\left(-\frac{eU_1}{T_e}\right) \quad (3.8)$$

Das Ableiten der Gleichungen 3.7 und 3.8 nach U und kombinieren beider Ableitungen ergibt letztendlich

$$\frac{T_e}{e} = \left[2 \left(\frac{dI}{dU} \right)_{fl} - \frac{1}{2} \left(\frac{dI_{1+}}{dU} + \frac{dI_{2+}}{dU} \right)_{fl} \right]^{-1} \cdot \frac{2(I_{1+})_{fl}(I_{2+})_{fl}}{(I_{1+})_{fl} + (I_{2+})_{fl}} \quad (3.9)$$

Der Index fl bezeichnet das *Floating*-Potential, d.h. $U = 0 \text{ V}$.

Eine weitere von CHEN zur Auswertung der Strom-/Spannungslinien abgeleitete Gleichung wird im folgenden abgeleitet und um einen Korrekturterm für den Ionensättigungsstrom erweitert [54].

Am *Floating*-Potential muss die Summe der Teilströme gleich null sein.

$$I_{1+} + I_{2+} - I_{1-} - I_{2-} = 0 \quad (3.10)$$

Tritt ein Stromfluss I auf, so gilt für diesen

$$I = I_{1-} - I_{1+} = I_{2+} - I_{2-} \quad (3.11)$$

Die Elektronenströme I_- , die auf eine Elektrodenfläche A treffen, werden wiederum unter Annahme einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung für die Elektronen beschrieben, wobei j_r die Elektronenstromdichte am *Floating*-Potential ist. Für I_- gilt

$$I_{1-} = A_1 j_r \exp\left(-\frac{eU_1}{T_e}\right) \quad I_{2-} = A_2 j_r \exp\left(-\frac{eU_2}{T_e}\right) \quad (3.12)$$

Der entsprechende Zusammenhang kann auch für den Strom auf die zweite Elektrode formuliert werden. Die Kombination von Gl. 3.11 und Gl. 3.12 ergibt

$$I + I_{1+} = A_1 j_r \exp\left(-\frac{eU_1}{T_e}\right) = A_1 j_r \exp\left(-\frac{e(U + U_2)}{T_e}\right) \quad (3.13)$$

Zur Eliminierung von j_r wird Gl. 3.12 nach j_r aufgelöst und in Gl. 3.13 eingesetzt.

$$I + I_{1+} = \frac{A_1}{A_2} I_{2-} \exp\left(\frac{eU}{T_e}\right) \quad (3.14)$$

I_{2-} lässt sich mittels Gl. 3.11 ersetzen. Es folgt

$$\frac{I + I_{1+}}{I_{2+} - I} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{eU}{T_e}\right) \quad (3.15)$$

Für den Fall, dass die beiden Elektrodenflächen A_1 und A_2 gleich groß sind ($A_1 = A_2$), sind auch die Ionenströme auf die Elektroden annähernd gleich $I_{1+} \cong I_{2+} \cong I_+$. Gleichung 3.15 wird zu

$$I = I_+ \left(\frac{\exp\frac{eU}{T_e} - 1}{1 + \exp\frac{eU}{T_e}} \right) \quad (3.16)$$

Nach Erweitern mit $\exp(-\frac{eU}{2T_e})$ folgt⁴

$$I = I_+ \tanh \frac{eU}{2T_e}. \quad (3.17)$$

Die von CHEN abgeleitete Gleichung 3.17 beschreibt die Strom-/ Spannungskennlinie für kleine Spannungen sehr gut. Da die Ausdehnung der Langmuir-Schicht jedoch mit steigendem Potential zunimmt und somit auch der Ionensättigungsstrom I_+ , muss diese Änderung durch Einfügen einer Korrekturfunktion berücksichtigt werden. Dabei wird angenommen, dass die Änderung des Ionensättigungsstroms in Abhängigkeit zur Spannung linear ist. Gleichung 3.17 wird dann zu

$$I = (v \cdot U + I_{+,fl}) \cdot \tanh \frac{eU}{2T_e} \quad (3.18)$$

Neben der Elektronentemperatur T_e , welche mit Hilfe der Gleichungen 3.9 oder 3.18 erhalten werden kann, sind die Ionendichte n_i und der Ionisationsgrad α des Plasmas von Interesse. Die Ionendichte n_i kann aus dem Ionensättigungsstrom berechnet werden [5]. Es gilt

$$I_+ = 0,4 \cdot n_i \cdot e \cdot A \cdot \sqrt{\frac{2eU}{m_i}} \quad (3.19)$$

Mit der Ionendichte kann bei Kenntnis der Neutralgastemperatur und dem Gesamtdruck der Ionisationsgrad α über Gl. 2.1 ermittelt werden⁵.

⁴Es gilt: $\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$

⁵Der ungerichtete Strom I von Plasmateilchen auf eine Fläche A errechnet sich über die Gleichung $I = 0,25 \cdot n \cdot A \cdot \bar{v}$. Der Faktor 0,4 in Gl. 3.19 berücksichtigt die Verdünnung des Plasmas in Sondennähe.

3.2 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie findet insbesondere in der Industrie Verwendung zur Prozessüberwachung. Sie ist eine einfache und preiswerte Methode, den Verlauf einer chemischen Reaktion anhand der Veränderung der sichtbaren Plasmaemission zu verfolgen. Selbst kleine Änderungen in der Entladung, hervorgerufen durch Kontamination, Alterung, Lecks in der Vakuumapparatur, etc. können mit ihr leicht entdeckt werden. Werden hochauflösende Spektrometer verwendet, so ist es möglich, aus Rotations- oder Vibrationsübergängen die Rotations- bzw. Vibrationstemperaturen von Plasmateilchen zu bestimmen. Zudem können mit Geräten, die eine gute Zeitauflösung bieten, Volumen- und Oberflächengeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden.

Im Plasma existieren zahlreiche Möglichkeiten, Atome, Ionen oder Moleküle derart anzuregen, dass sie Photonen emittieren. Im einfachsten Fall wird ein Atom A durch den Stoß mit einem Elektron in den angeregten Zustand A* überführt. Dieser Vorgang wird als Elektronenstoßanregung bezeichnet. Durch die Abgabe von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung $h\nu$ kann das Atom wieder in einen energieärmeren Zustand A¹ übergehen. Das ausgesendete Photon kann mit einem Spektrometer detektiert werden. Die Intensität I der Emission ist proportional zur Teilchenanzahl n_A der Spezies A. Es gilt:

$$I = a \cdot n_A \quad (3.20)$$

mit

$$a = k_D \int_0^\infty 4\pi v^2 Q_{A^*} \sigma_A(v) v f_e(v) dv \quad (3.21)$$

Hierbei ist $f_e(v)$ die Elektronenverteilungsfunktion, Q_{A^*} die Quantenausbeute für Photonenemission aus dem angeregten Zustand, σ_A der Stoßquerschnitt des Teilchens A für Elektronenstoßanregung und k_D eine gerätespezifische Konstante.

Die Stoßquerschnitte sind für einige Teilchen in Abhängigkeit der Elektronentemperatur bereits tabelliert. Eine hier auftretende Schwierigkeit ist die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die im Plasma von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für ideale Gase abweicht. In der Plasmaphysik wird

häufig bis zu Elektronentemperaturen von ca. 5 eV eine Maxwell-Verteilung angenommen.

Eine direkte Bestimmung der Konzentration einer Plasmaspezies basierend auf der Aufnahme eines Emissionsspektrums unter Verwendung von Gl. 3.21 ist in aller Regel nicht möglich. Alternativ kann eine Kalibrierung des Spektrometers für die zu untersuchende Spezies vorgenommen werden. In der vorliegenden Arbeit ist die Konzentration von atomarem Sauerstoff im Reaktor von Interesse. Für die Kalibrierung des Spektrometers ist es daher notwendig, den Reaktor mit einer bekannten Konzentration an atomarem Sauerstoff zu füllen und diesen anzuregen. Dieses ist jedoch praktisch nicht realisierbar.

3.2.1 Bestimmung der Rotationstemperatur

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt wurde, ist die verwendete RF-Entladung eine Nichtgleichgewichtsentladung und die Temperaturen der im Plasma vorliegenden Spezies sind unterschiedlich. Während die Temperaturen der Sauerstoffionen und Neutralteilchen je nach Plasmabedingungen (Druck und RF-Leistung) zwischen 300 K und 1.300 K betragen, liegen die Elektronentemperaturen in der Größenordnung bis zu einigen 10.000 K. Für die in dieser Arbeit durchgeführten festkörperelektrochemischen Experimente ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Temperaturen der Neutralteilchen und der Ionen nicht größer sind als die im Experiment angestrebte Proben­temperatur. Für eine sinnvolle Interpretation der Messergebnisse muss ein Heizeffekt durch das Plasma ausgeschlossen werden können. Neben einer Temperaturmessung mit einem abgeschirmten Thermoelement bietet es sich daher im Falle des Sauerstoffplasmas an, aus den Rotationsbanden von angeregtem O_2 ($b^1 \Sigma_g^+, v = 0$) die Rotationstemperatur zu bestimmen. Die Rotationsbanden des Übergangs O_2 ($X^3 \Sigma_g^-, v' = 0$) \rightarrow O_2 ($b^1 \Sigma_g^+, v'' = 0$) treten im Emissionsspektrum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 760$ nm auf [57]. Die Bestimmung der Rotationstemperatur von Plasmen ist eine etablierte Methode. Beispielsweise bestimmten TOUZEAU et al. 1991 die Rotationstemperatur von O_2 in einer DC-Entladung [58] und MEICHSNER et al. 1998 in einer kapazitiven RF-Entladung in O_2 [59]. TOUZEAU et al. haben bei Ihren Messungen herausgefunden, dass die Rotationstemperatur des O_2 -Moleküls

identisch ist mit der Neutralgastemperatur.

Die verbotenen Rotationsbanden des Sauerstoffs zeigen im Emissionsspektrum eines Niedertemperatur-Sauerstoffplasmas eine hohe Intensität, da der angeregte Zustand stark besetzt ist. Die Anregung wird durch sehr effiziente Stöße mit den Elektronen hervorgerufen. Die Abregungsmöglichkeiten durch Stöße mit anderen Gasteilchen haben, wie in Tab. 3.1 aufgeführt ist, hingegen nur sehr kleine Geschwindigkeitskonstanten. Ausgenommen davon sind Stöße mit Ozon. Da die Konzentration an Ozonmolekülen jedoch nur sehr gering ist, ist dieser Mechanismus vernachlässigbar. Die Abregung findet hauptsächlich durch Stöße mit der Wand statt.

Prozess	Geschwindigkeitskonstante [cm^3/s]
Stöße des angeregten Sauerstoffs mit:	
Molekülen im Grundzustand	$4,0 \cdot 10^{-17}$
Sauerstoffatomen	$8,0 \cdot 10^{-14}$
Ozon	$2,0 \cdot 10^{-11}$
Reaktorwand	Wahrscheinlichkeit $\sim 10^{-2}$

Tabelle 3.1: Geschwindigkeitskonstanten für die Abregung von angeregtem molekularem Sauerstoff nach TOUZEAU [58]

Die Messung von Rotationstemperaturen von molekularem Sauerstoff ist in der Sauerstoffentladung sehr gut durchführbar. Inwieweit diese Temperatur identisch ist mit den Temperaturen anderer im Plasma vorhandenen Sauerstoffspezies kann nicht angegeben werden, da insbesondere geladene Teilchen durch lokale elektromagnetische Felder zusätzliche Energie aufnehmen können und die Sauerstoffteilchen untereinander nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

3.2.2 Aktinometrie in Niedertemperaturentladungen

Eine Technik zur Bestimmung von Konzentrationen bestimmter Plasmaspezies ist die Aktinometrie. Hierbei wird dem Prozessgas ein Tracergas, das so genannte Aktinometergas, in geringen Mengen beigemischt. Aus dem Intensitätsverhältnis von ausgewählten Emissionslinien von Prozess- und Tracergas lassen sich Teilchenkonzentrationen des Prozessgases ermitteln.

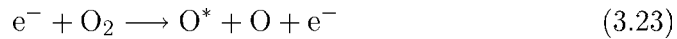
Die Intensität einer Emissionslinie lässt sich nach Gleichung 3.21 berechnen. Eine vereinfachte Betrachtungsweise führt zu $I = k \cdot n_e \cdot [M]$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante für den Abregungsvorgang, n_e die Elektronendichte und $[M]$ die Konzentration der zu untersuchenden Spezies ist. Im Fall des Sauerstoffplasmas ist $[M]$ die Konzentration an atomarem Sauerstoff bzw. dem Aktinometergas Argon. Aus dem Verhältnis der beiden Intensitäten ergibt sich die atomare Sauerstoffkonzentration, sofern folgende drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Anregung beider Gase erfolgt ausschließlich aus dem Grundzustand von atomarem Sauerstoff bzw. Argon durch Elektronenstoßanregung, siehe Gl. 3.22.
2. Die Stoßquerschnitte von Argon und atomarem Sauerstoff sind annähernd gleich und zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Elektronentemperatur.
3. Die Energieabgabe der angeregten Spezies erfolgt hauptsächlich in Form elektromagnetischer Strahlung.

Die Aktinometrie wurde erstmalig Ende der 70-iger Jahre von J.W. COBURN und M. CHEN zur Bestimmung der atomaren Fluorkonzentration in Kohlenstofftetrafluorid / Sauerstoff RF-Plasmen verwendet [60]. COBURN und CHEN setzten dabei Argon als Aktinometergas ein. Wenig später berichteten R. D'AGOSTINO et al. [61] von der erfolgreichen Anwendung der Aktinometrie in einem Si- bzw. SiO₂-Ätzreaktor zur Prozessverfolgung. Daraufhin erfolgte eine Reihe von Untersuchungen. Erwähnenswert ist, dass die Aktinometrie bereits 1994 in einem Übersichtsartikel zur Plasmadiagnostik von R.A. GOTTSCHO und T.A. MILLER [52] als etablierte Methode aufgeführt wird. Von Bedeutung ist weiterhin der Artikel von R.E. WALKUP et al. (1986), in dem über die erfolgreiche Anwendung der Aktinometrie in einem O₂ + CF₄ RF-Plasma berichtet wird [62]. Einen wesentlichen Beitrag stellt der Artikel von E.J.H. COLLART, J.A.G. BAGGERMANN und R.J. VISSER aus dem Jahr 1991 dar [55]. Die Autoren haben ebenfalls Messungen an einer RF-Entladung in Sauerstoff gemacht und weisen auf die starke Abhängigkeit der Anregungsmechanismen von der

Elektronentemperatur hin. Ein letzter erwähnenswerter Beitrag ist die Arbeit von A. GRANIER et al. (1994) [63]. Hier wird die Anwendung der Aktinometrie in $O_2 - N_2$ Mikrowellenplasmen diskutiert.

Zur Bestimmung der atomaren Sauerstoffkonzentration wurde die Aktinometrie erstmals von WALKUP et al. benutzt, bei Messungen in einem Kohlenstofftetrafluorid/Sauerstoffplasma. Dabei konnten sie durch den Vergleich mit LIF-Messungen zeigen, dass die Aktinometrie unter Verwendung der Emissionslinie des Sauerstoffs bei der Wellenlänge $\lambda = 844,6$ nm und der Emissionslinie des Aktinometers Argon bei 750,4 nm zu richtigen Ergebnissen führt. Die ermittelten Konzentrationen des atomaren Sauerstoffs liegen allerdings bei geringen CF_4 -Konzentrationen um bis zu 100 % über den Werten aus LIF-Messungen. Der qualitative Verlauf wird jedoch richtig wiedergegeben. Die zweite Emissionslinie des atomaren Sauerstoffs bei 777,2 nm erweist sich für die Aktinometrie als nicht geeignet. Dieses führen die Autoren darauf zurück, dass der Sauerstoff auf zwei verschiedene Arten angeregt werden kann. Es wird unterschieden zwischen der Elektronenstoß- und der dissoziativen Anregung.



Durch zusätzliche Linienbreitemessungen der Sauerstofflinie mittels eines *Fabry-Perot*-Interferometers konnten sie zeigen, dass die Emissionslinie bei einer Wellenlänge von 777,2 nm hauptsächlich aus der Emission von Sauerstoffspezies aus dissoziativer Anregung herrührt. Die atomar angeregten Sauerstoffspezies aus der dissoziativen Anregung zeigen in der Regel eine größere kinetische Energieverteilung, was zu einer Linienverbreiterung führt. Die Emissionslinie bei 844,6 nm resultiert hauptsächlich aus atomar angeregtem Sauerstoff aus der Elektronenstoßanregung. Wie COLLART et al. 1991 zeigten [55], ist der Anregungsmechanismus beim Sauerstoff sehr von der Elektronentemperatur abhängig. Während bei Elektronentemperaturen um 1 eV und einer Elektronendichte von $10^{11}/\text{cm}^3$ die direkte Anregung überwiegt, dominiert bei Elektronentemperaturen um 5 eV und einer Elektronendichte von $10^{15}/\text{cm}^3$ eindeutig die dissoziative Anregung. Bei diesen hohen Elektronentemperaturen führt die Aktinometrie daher zu falschen Ergebnissen. Daher kann die Aktinometrie in ihrer

Entladung nur sehr eingeschränkt für die Untersuchung von Sauerstoff verwendet werden.

Die Aktinometrie stellt allerdings eine sehr gute plasmaanalytische Methode dar, sofern die drei zu Beginn dieses Abschnitts genannten Voraussetzungen erfüllt sind. Da eine Vorhersage ihrer Gültigkeit unmittelbar abhängig ist vom Entladungstyp, der Reaktorgeometrie und den Plasmaparametern, ist eine experimentelle Überprüfung ihrer Anwendbarkeit in jedem Fall erforderlich.

3.3 Temperaturmessung mit einem Thermoelement

Die Temperaturmessung mit einem abgeschirmten Thermoelement ist in einem Niedertemperaturplasma grundsätzlich möglich. Allerdings ist bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen, dass das ins Plasma eingeführte Thermoelement ebenfalls eine Wand darstellt. Das heißt, an dem Mantel des Thermoelements bildet sich im Plasma eine Raumladungszone aus, die einen Ionenbeschuss auf das Thermoelement hervorruft. Dadurch wird zusätzlich Energie auf das Thermoelement übertragen. Die gemessenen Temperaturen sind damit höher als die tatsächliche Temperatur der Neutralteilchen. PIEJAK et al. haben anhand von Messungen in einer induktiv gekoppelten Entladung in Argon gezeigt, dass der Ionenbeschuss aus dem Plasma auf das Thermoelement der dominierende Heizmechanismus ist [38]. Je nach Durchmesser des Thermoelements und einer damit verbundenen unterschiedlich hohen Wärmeabfuhr über das Thermoelement messen sie unterschiedliche Temperaturen. Der Energieeintrag der schnellen Elektronen kann aufgrund ihrer geringen Masse vernachlässigt werden. Die Hauptabgabe der Energie in das Plasma hinein erfolgt über Wärmeabstrahlung.

Messungen mit einem abgeschirmten Thermoelement in einem Plasma sind grundsätzlich mit einem mehr oder weniger hohen Fehler behaftet, der zum einen vom Durchmesser des Thermoelements und zum anderen von den Plasmaparametern abhängt. Der mit dem Durchmesser und der damit verbundenen Wärmeabfuhr über das Thermoelement verknüpfte Fehler ist identisch mit dem Fehler jeder anderen Temperaturmessung mit einem Thermoelement. Dieser ist bei einem ausreichend dünnen Thermoelement, das sich in einem nicht zu

großen Temperaturgradienten befindet, vernachlässigbar. Der Ionenbeschuss aus dem Plasma und der damit verbundene Temperatureintrag ist hingegen nicht vernachlässigbar. Je nach Plasmaparametern und dem damit verknüpften Plasmapotential ist der Energiefluss auf das Thermoelement unterschiedlich. Der Fehler kann je nach Plasmabedingungen mehrere 100 K betragen.

Die Temperaturmessung mit einem Thermoelement ermöglicht es, für die hier durchgeführten Versuchen eine maximal mögliche Temperatur der Neutralteilchen und Ionen im Plasma anzugeben, wobei die tatsächliche Temperatur der Teilchen im Vergleich zur gemessenen Temperatur kleiner ist.

4 Eigenschaften der verwendeten Materialien

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Materialeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Materialien Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) und Eisen- bzw. Scandium-dotiertes Strontiumtitanat vorgestellt. Im Abschnitt 4.1 wird zuerst auf die Eigenschaften von YSZ eingegangen, bevor im Abschnitt 4.2 wesentliche Eigenschaften von akzeptordotiertem Strontiumtitanat zusammengefasst werden.

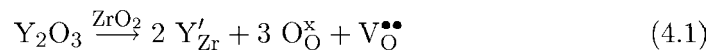
4.1 Materialeigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid

Bei der Zusammenfassung der wichtigsten Materialeigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid wird neben der Darstellung der Volumeneigenschaften insbesondere auf die Ergebnisse jüngerer Arbeiten eingegangen, die sich mit der Reinheit von YSZ-Oberflächen und der Oberflächensegregation von Y_2O_3 und Verunreinigungen aus dem Volumen beschäftigen. Diese sind für die Diskussion der Austauschkinetik an der Phasengrenze YSZ/Plasma von erheblicher Bedeutung.

4.1.1 Kristallstruktur und Defektchemie

YSZ ist immer noch das wichtigste Material in der Technologie der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Die zur Zeit häufigste und ökonomisch bedeutendste Anwendung ist seine Verwendung als Festelektrolyt in der Lambda-Sonde. Betrachtet man das Phasendiagramm von Y_2O_3 und ZrO_2 , so stellt man fest, dass bei

Y₂O₃-Anteilen von etwa 8 - 35 mol-% das Material oberhalb von 2000 °C in der kubischen Modifikation vorliegt [64, 65]. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt diese Modifikation kinetisch stabil. Daher werden diese Zusammensetzungen als Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) bezeichnet. Die Dotierung des Zirconiumoxids mit Yttrium-(III)-oxid hat zur Folge, dass im Sauerstoffuntergitter Leerstellen in großer Konzentration existieren. In der Kröger-Vink Notation ergibt sich folgende Einbaugleichung [66]:



Stellt man die Bildungsgleichungen für die elektronischen Defekte zusätzlich auf und berücksichtigt, dass die Teilleitfähigkeit einer Teilchensorte unter Annahme einer idealen Lösung proportional zu ihrer Konzentration ist, so ergeben sich folgende Abhängigkeiten der ionischen, elektronischen und Lochleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck [67]:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \cong \text{konst.} \quad (4.2)$$

$$\sigma_{e'} \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (4.3)$$

$$\sigma_{h^{\bullet}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (4.4)$$

Die Konzentrationsänderung der Sauerstoffleerstellen, die durch die Variation des äußeren Sauerstoffpartialdrucks hervorgerufen wird, ist klein im Verhältnis zur Konzentration der Sauerstoffleerstellen, die durch die Dotierung im Material vorhanden sind. Daher kann die Leerstellenkonzentration und folglich der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen als praktisch partialdruckunabhängig angesehen werden.

4.1.2 Leitfähigkeiten

Die ionische Leitfähigkeit kann sehr einfach über das Aufbringen von Platin- oder Silberelektroden mittels der Impedanzspektroskopie gemessen werden. Die elektronische Leitfähigkeit $\sigma_{e'}$ lässt sich über Permeationsexperimente [68], Spannungsrelaxationsmessungen [69] oder durch Polarisationsmessungen (Wagner-Hebb-Kette) [67, 70] ermitteln. Alle drei Methoden erlauben zudem die Bestimmung der Elektronen- $\sigma_{e'}$ bzw. Elektronenlochleitfähigkeit $\sigma_{h^{\bullet}}$. PARK und

BLUMENTHAL haben Permeationsmessungen an 8 mol-% dotiertem YSZ bei Temperaturen von 800 °C bis 1050 °C durchgeführt. Sie gelangten zu folgenden Zusammenhängen:

$$\sigma_{\text{O}_2^-} = 1,63 \cdot 10^2 \exp(-0,79 \text{ eV}/(k_B T)) \cdot (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (4.5)$$

$$\sigma_{e^-} = 1,31 \cdot 10^7 \exp(-3,88 \text{ eV}/(k_B T)) \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4} \cdot (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (4.6)$$

$$\sigma_{\text{h}^\bullet} = 2,35 \cdot 10^2 \exp(-1,67 \text{ eV}/(k_B T)) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (4.7)$$

Ihre Messungen zeigen eindeutig, dass die Sauerstoffleerstellen die Majoritätsladungsträger in YSZ sind. Die Leitfähigkeit der Elektronen und Elektronenlöcher ist über große Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereiche vernachlässigbar klein. Die ionische Überföhrungszahl ist hier näherungsweise gleich eins [71]. Alle drei partiellen Leitfähigkeiten sind in Abb. 4.1 in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität $a(\text{O}_2)$ für verschiedene Temperaturen graphisch aufgetragen.

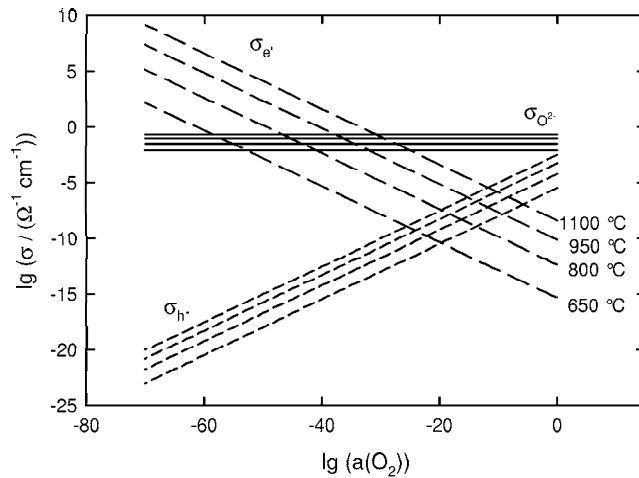


Abb. 4.1: Partielle Leitfähigkeiten von YSZ (8 mol-% Y_2O_3). Daten entnommen aus [68].

Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 350 °C - 650 °C wurden Messungen der Sauerstoffionenleitfähigkeit von MANNING an 9,5 mol-% dotiertem YSZ [72] und von BADWAL [73] an 9,4 mol-% dotiertem Material durchgeführt. Leider sind in diesen Arbeiten keine Temperaturfunktionen für die Ionenleitfähigkeit angegeben.

Polykristallines YSZ zeigt nach BADWAL die höchste ionische Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 8 - 8,5 mol-% Y_2O_3 [74]. Messungen an einkristallinem YSZ von FILAL ergeben ein Leitfähigkeitsmaximum bei 9,5 mol-% Y_2O_3 -Dotierung

[75]. Bei höheren Dotierkonzentrationen bilden sich vermehrt Assoziate zwischen positiv geladenen Sauerstoffleerstellen und negativ geladenen Yttriumkationen. Diese führen aufgrund ihrer eingeschränkten Beweglichkeit zu einem Absinken der ionischen Leitfähigkeit.

Bei Messung der ionischen Leitfähigkeit beobachtet man bei 650 °C in der Auftragung nach Arrhenius einen Knick. Die Aktivierungsenergie ist bei Temperaturen oberhalb von 650 °C um 0,2 eV geringer. GIBSON hat über Neutronenbeugungsmessungen gezeigt, dass oberhalb von 650 °C die vorhandenen Defektassoziate ($Y'V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) dissoziieren. Dieses hat einen Wechsel in der Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion zur Folge [76].

Die Beweglichkeit von Yttrium- und Zirkoniumkationen ist im Vergleich zu der Beweglichkeit der Leerstellen und Anionen vernachlässigbar klein. Untersuchungen hierzu wurden z. B. von KILO durchgeführt [77, 78], der aus seinen Messungen auf einen Leerstellendifusionsmechanismus schließt. Die Tracerdiffusion von Yttrium ist deutlich schneller als die Zirkoniumdiffusion¹. Von Interesse für praktische Anwendungen des Materials ist zudem die Fremdkationenleitfähigkeit. Um YSZ in der Technik einsetzen zu können, werden meist Metallelektroden bzw. Elektroden aus Metalloxiden auf die Oberflächen aufgebracht. Die Diffusionskoeffizienten der Kationen sind im Vergleich zu den Anionen zwar relativ gering, können aber aufgrund der gewünschten langen Betriebszeiten von z. B. Sensoren oder Brennstoffzellen und dem Trend zu immer dünneren Zirkoniumdioxidschichten von erheblicher Bedeutung sein [79, 80].

Arbeitet man mit polykristallinen Materialien, so können sich an den Korngrenzen je nach Reinheit des Ausgangsmaterials und den Versuchstemperaturen Verunreinigungen in Form von Silikaten ansammeln. Wie von SANTOS und GUO gezeigt wurde, bewirken diese eine Herabsetzung der Leitfähigkeit des Materials [81, 82]. Dieser Alterungseffekt des Festkörpervolumens wurde ebenfalls von KONDOH an YSZ gemessen [83, 84].

¹Der Tracerdiffusionskoeffizient von Zirkonium in 10,3 mol-% dotiertem YSZ beträgt bei $T = 1500 \text{ K}$ ca. $D^* \simeq 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, der von Yttrium $D^* \simeq 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (11,1 mol% Y_2O_3).

4.1.3 Die Dielektrizitätskonstante von YSZ

Eine wichtige Größe für die Berechnung von Raumladungszonen im YSZ ist die statische Dielektrizitätskonstante. Sie ist im Fall von YSZ-Einkristallen anisotrop. Je nach Kristallorientierung ergeben sich geringfügig unterschiedliche Konstanten [85]. Generell zeigt sich sowohl bei Einkristallen als auch bei Polykristallen eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit steigender Yttrium-(III)-oxid-Dotierung [85, 86].

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bis zu Temperaturen von 400 °C wurde von mehreren Autoren sowohl an Poly- als auch an Einkristallen untersucht [86–89]. Es ergibt sich ein thermisch aktivierter Zusammenhang, der sich über eine Arrhenius-Gleichung beschreiben lässt. Bei höheren Temperaturen wurden Daten für polykristallines YSZ (8 mol-%) lediglich von HENDRIKS ermittelt [90]. HENDRIKS findet bei ca. 380 °C, verbunden mit dem Einsetzen der ionischen Leitfähigkeit, einen Sprung in der Aktivierungsenergie für die Dielektrizitätskonstante. Der von HENDRIKS ermittelte Zusammenhang ist in Abb. 4.2 dargestellt. Für einkristallines YSZ sollten sich vergleichbare Werte ergeben².

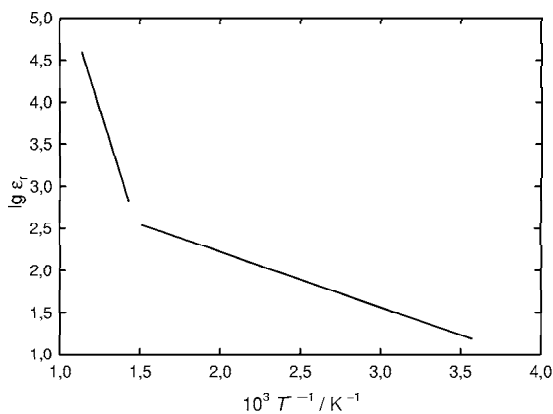


Abb. 4.2: Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Permittivitätszahl für polykristallines YSZ (8 mol-%) nach HENDRIKS [90].

Da in den hier zitierten Arbeiten die Dielektrizitätskonstanten aus impedanzspektroskopischen Messungen erhalten wurden, ist nicht auszuschließen, dass die erhaltenen Werte für die statische Dielektrizitätskonstante zu hoch sind. Experimentell bedingt kann durch Leitungsanteile eine Scheinkapazität in den

²Bei den folgenden Rechnungen zum Gouy-Chapman-Profil und dem Mott-Schottky-Profil wird mit den Werten für polykristallines YSZ gerechnet.

Messgrößen enthalten sein, die eine höhere Dielektrizitätskonstante zur Folge hat. Die ermittelte Konstante ist in diesem Fall keine rein statische Dielektrizitätskonstante.

4.1.4 Oberflächeneigenschaften

Nachdem bisher vornehmlich Eigenschaften des Festkörpervolumens betrachtet wurden, wird im Folgenden die Oberfläche von YSZ näher beschrieben.

Die in den Experimenten verwendeten Einkristallscheiben wurden aus einem Stab geschnitten. Es ist daher davon auszugehen, dass sich auf der Festkörperoberfläche nach dem Sägen und Polieren eine mehrere Atomlagen dicke Schicht aus Kohlenstoffverbindungen und Wasser befindet. Diese kann teilweise durch eine Reinigung in Aceton im Ultraschallbad entfernt werden. DE RIDDER [91] berichtet, dass nach dieser Reinigungsprozedur noch immer eine einige Atomlagen dicke Kontamination der Festkörperoberfläche besteht. Diese wirkt sich, wie auch eigene Experimente bestätigt haben, auf die Austauschkinetik an der Phasengrenze aus [92]. Die Austauschgeschwindigkeit an kontaminierten Oberflächen ist deutlich herabgesetzt. DE RIDDER konnte mittels LEIS-Messungen (*Low Energy Ion Scattering*) für Metalloxide zeigen, dass erst eine Kombination von Vakuum, Heizen und der Behandlung mit atomarem Sauerstoff zu sauberen Oberflächen führt. Dabei beobachtete DE RIDDER, dass eine 300 s andauernde Oberflächenbehandlung mit atomarem Sauerstoff ausreichend ist. Längere Reinigungszeiten führen zu keiner weiteren Verbesserung. Die in der UHV-Technik übliche Methode des Heizens und Umsetzens mit Kohlenmonoxid ist dieser Methode deutlich unterlegen.

Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt für die anschließende Diskussion der Grenzflächenkinetik ist die Segregation von Y_2O_3 und Festkörperverunreinigungen an der Festkörperoberfläche. HUGHES stellte durch XPS-Untersuchungen (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) an zwischen 900 °C und 1500 °C ausgelagerten YSZ-Einkristallen (9,5 mol-%) fest, dass an der Oberfläche bereits nach wenigen Minuten hohe Konzentrationen von Y, Si, Na und Fe vorhanden sind [93, 94]. DE RIDDER konnte diese Ergebnisse an YSZ-Einkristallen sowie Polykristallen durch LEIS-Messungen bestätigen. Nach Auslagerung von 10 mol-% Y_2O_3 -

dotierten YSZ-Polykristallen bei 1000 °C über 5 Stunden misst er in der Atomlage unter der Oberfläche eine Y_2O_3 -Konzentrationen von 30 mol-%. Messbare Segregationseffekte von Y_2O_3 treten bereits bei Temperaturen oberhalb von 600 °C auf. Ab 900 °C ist die Segregation von Verunreinigungen wie Na, Si und Fe auf der Oberfläche zu beobachten. Ab 1000 °C bildet sich eine die Oberfläche komplett bedeckende Schicht aus den Oxiden der Verunreinigungen. Die treibende Kraft für die Oberflächenabscheidung ist die Herabsetzung der freien Oberflächenenergie. Da Einkristalle im Gegensatz zu Polykristallen keine Korngrenzen besitzen, die schnelle Diffusionspfade im Kristall darstellen, ist die Segregation im Einkristall langsamer als im Polykristall.

Die Segregation an der Oberfläche lässt sich über Hochtemperatur-Kelvinsonden-Messungen sehr gut beobachten, da die veränderte Oberflächenzusammensetzung Änderungen in der Austrittsarbeit bewirkt [95]. Für die Austauschkinetik sind die Oberflächensegregationen von sehr großer Bedeutung. Sie führen zu einer komplett veränderten Oberfläche in struktureller sowie elektronischer Hinsicht. Der Sauerstoffaustausch sollte durch die Segregationsschicht an der Oberfläche deutlich erschwert sein. Dieses konnte DE RIDDER für die Y_2O_3 -Segregation beim YSZ zeigen [92]. Die beschriebenen Effekte werden in der Literatur häufig unspezifisch als Alterungsprozess der Oberfläche bezeichnet.

Zu weiteren Eigenschaften der YSZ-Oberfläche sind bisher kaum Arbeiten in der Literatur vorhanden. FISHER und MATSUBARA haben erst jüngst die ersten molekulardynamischen Simulationen von YSZ-Oberflächen veröffentlicht [96, 97]. Sie errechnen in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung (8 mol-% Y_2O_3) unterschiedliche Oberflächenenergien von 1,2 J/m² bis 3,2 J/m². Zudem finden sie, dass die (111)-Oberfläche größere Diffusionsraten als im Volumen unterstützt. Im Gegensatz dazu sind die Diffusionsraten an der (110)- und der (112)-Oberfläche herabgesetzt. NISHIMURA et al. haben die Oberflächenstruktur an der (001)-Oberfläche simuliert und über Ionenstreuung (MEIS) bestimmt. Sie finden beim 9,5 mol-% dotierten YSZ eine so genannte *rumpled* Anordnung, bei der 10 % der Oberflächenplätze im Sauerstoffgitter nicht besetzt sind [98]. Zudem erhalten sie für die Oberflächenkationen eine gegenüber dem Volumen doppelt so hohe Schwingungsamplitude. Eigenschaften wie die Haftkoeffizienten verschiedener Sauerstoffspezies finden sich in der Literatur bisher nicht.

4.2 Materialeigenschaften von akzeptordotiertem

SrTiO_3

Strontiumtitanat ist zusammen mit anderen Erdalkalititanaten ein technologisch wichtiges keramisches Material. Erdalkalititanate finden aufgrund ihrer Eigenschaften als Ferroelektrika, Piezoelektrika, in Varistoren, Kondensatoren und als resistiver Sauerstoffsensoren Verwendung. Angesichts seiner hohen Dielektrizitätszahl wird SrTiO_3 für viele Hochfrequenz- und Mikrowellenanwendungen genutzt. In den letzten Jahren ist SrTiO_3 aufgrund der vielen daran durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen zusätzlich zu einer Art wissenschaftlichem Modellmaterial für halbleitende perowskitische Oxide geworden. Kinetische Untersuchungen an diesem Material wurden insbesondere von MAIER et al. durchgeführt.

Wie auch bei anderen Materialien beobachtet, zeigen dünne SrTiO_3 -Schichten und insbesondere nanokristalline Partikel im Vergleich zu Volumenproben abweichende physikalisch-chemische Eigenschaften. Auf diese wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Es werden ausschließlich Volumenproben betrachtet. Der Schmelzpunkt von SrTiO_3 liegt bei 1910 °C , die Dichte beträgt $5,13\text{ g/cm}^3$. Neben der Dotierung mit einem Akzeptor, wobei sich Sauerstoffleerstellen bilden, ist auch eine Donatordotierung mit einhergehender Bildung von Strontiumleerstellen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich akzeptordotiertes SrTiO_3 betrachtet. Ausführliche Betrachtungen zu den Eigenschaften von donatordotiertem Strontiumtitanat finden sich in Referenz [99]. Die Bandlücke von SrTiO_3 beträgt $2,7\text{ eV}$ und ist damit deutlich kleiner als die von YSZ ($E_g = 5,2\text{ eV}$) [100].

Beim SrTiO_3 handelt es sich wie beim BaTiO_3 um ein ferroelektrisches Material, was sich in entsprechend hohen Dielektrizitätskonstanten äußert. Die Permittivitätszahlen betragen je nach Temperatur, Kristallinität und Dotierkonzentration $\epsilon_r = 100$ bis $\epsilon_r = 24.000$ [101]. Mit Eisen dotiertes SrTiO_3 hat im Bereich von 4 K bis 300 K Permittivitätszahlen von $\epsilon_r = 1700$ bis $\epsilon_r = 400$ [102]. Für höhere Temperaturen existieren in der Literatur keine Messungen.

4.2.1 Die Kristallstruktur von SrTiO₃

Strontiumtitanat ist eine oxidische Keramik, die bei Raumtemperatur in der thermodynamisch stabilen Perowskitstruktur ABO₃ (Raumgruppe (*Pm3m*)) vorliegt [103]. Beim Abkühlen erfolgt bei 105 K ein Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase (*P4mm*), in der die TiO₆-Oktaeder leicht verdreht sind. Die Ausbildung einer ferroelektrischen Ordnung im Gitter führt zu einer spontanen Polarisierung entlang einer der kubischen Achsen. In reinem SrTiO₃ wurde dieses jedoch bisher noch nicht beobachtet [99,104]. Simulationen der Kristallstruktur ergeben, dass die Ti-O Bindung sowohl ionische als auch kovalente Anteile hat. Die Sr-O Bindung ist überwiegend ionischer Natur [103,105].

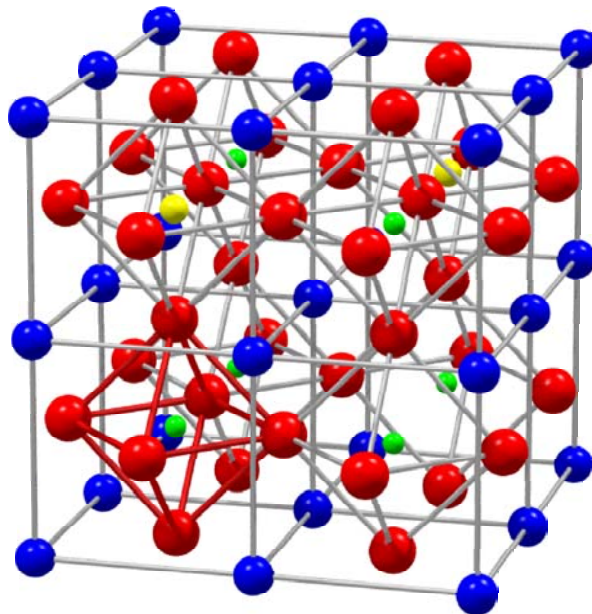


Abb. 4.3: Kristallgitter des in Perowskitstruktur kristallisierenden dotierten Strontiumtitanats. In der Abbildung ist in der Elementarzelle vorne-oben-links und hinten-oben-rechts jeweils eine Dotierung mit einem dreiwertigen Kation zu sehen (gelb). Zum Ladungsausgleich ist in der Elementarzelle vorne unten rechts eine Sauerstofflücke vorhanden. Rot = Sauerstoffanion, blau = Strontiumkation, grün = Titankation, gelb = Kation der Dotierung.

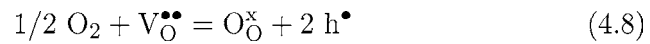
Eine Akzeptordotierung in Form von Fe³⁺ oder Sc³⁺ führt zur Bildung von Sauerstofflücken. Dieses ist in der Kristallstruktur in Abb. 4.3 dargestellt. Die dreiwertigen Dotierkationen (gelb) sitzen auf B-Plätzen und haben dort in Relation zum Gitter jeweils eine einfache negative Ladung. Diese wird durch

die Bildung einer halben Sauerstoffleerstelle (Elementarzelle vorne-unten-rechts) ausgeglichen.

4.2.2 Das Defektmodell von Fe-dotiertem SrTiO₃

Die Eigenschaften des mit Eisen oder Scandium dotierten SrTiO₃ sind im Wesentlichen durch die Defektgleichgewichte bestimmt. Diese werden am Beispiel einer Fe-Dotierung näher betrachtet. Bei den in den Versuchen vorhandenen Bedingungen (T, p) liegt das Eisen in den Oxidationsstufen +3 und +4 vor. Folgende Gleichgewichte sind bei den Versuchsbedingungen von Bedeutung:

1. Sauerstoffaustausch an der Oberfläche



2. Band-Band-Gleichgewicht



3. Umladung der Fe-Ionen

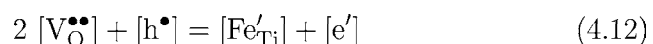


Des Weiteren sind zur vollständigen Beschreibung der Gleichgewichte noch zwei zusätzliche Bedingungen erforderlich:

4. Massenbilanz der Eisendotierung



5. Elektroneutralitätsbedingung



Bei genauerer Betrachtung der Gleichgewichte stellt man fest, dass die Redoxreaktion 4.10 sowohl als Elektronensenke als auch als Quelle dienen kann. Da die Massenwirkungskonstanten zu den Gleichungen 4.8-4.10 bekannt sind, kann

durch das Lösen des Gleichungssystems die Konzentration der einzelnen Defekte in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks berechnet werden [106–108].

In Abb. 4.5 ist das Kröger-Vink-Diagramm für eine Akzeptordotierung von $10^{19}/\text{cm}^{-3}$ dargestellt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Sauerstoffleerstellen zusammen mit den dreiwertigen Eisenkationen $[\text{Fe}'_{\text{Ti}}]$ die dominierenden Defektspezies sind. Die Elektronen- und Elektronenlochkonzentrationen sind in dem dargestellten Druckbereich deutlich niedriger als die Sauerstoffleerstellenkonzentration. Bei Sauerstoffpartialdrücken³ oberhalb von 10^{-13} Pa dominieren die Elektronenlöcher, unterhalb davon die Elektronen. Bei hohen Sauerstoffdrücken ist die Konzentration an Elektronen vernachlässigbar klein. Der Abb. 4.6 ist zu entnehmen, dass die Elektronenlochkonzentration sechs Größenordnungen größer ist. In Abb. 4.4 ist eine Auftragung der Sauerstoffleerstellenkonzentration gegen die Temperatur und den Sauerstoffpartialdruck zu sehen. Bei Temperaturen unterhalb von 600 K ist die Leerstellenkonzentration nahezu konstant. Bei höheren Temperaturen und steigendem Druck fällt sie, wie dem Diagramm zu entnehmen ist, den Erwartungen entsprechend ab.

Aus den errechneten Defektkonzentrationen lassen sich bei Kenntnis der Beweglichkeiten u_i der einzelnen Defekte sowohl die Teilleitfähigkeiten als auch die Gesamtleitfähigkeit berechnen⁴. Bewegliche Ladungsträger sind die Sauerstoffleerstellen, die Elektronen und die Elektronenlöcher. Es wird angenommen, dass die Leitfähigkeit von Sauerstoff im Zwischengitter vernachlässigbar klein ist gegenüber den anderen Teilleitfähigkeiten. Die Beweglichkeit der Metallkationen sei in dem hier betrachteten Temperaturbereich ebenfalls vernachlässigbar klein. Die Gesamtleitfähigkeit ergibt sich folglich zu:

$$\sigma_{\text{Gesamt}} = \sigma_{e'} + \sigma_{h\bullet} + \sigma_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} \quad (4.13)$$

$$\sigma_{\text{Gesamt}} = F \cdot u_{e'} \cdot [e'] + F \cdot u_{h\bullet} \cdot [h\bullet] + 2 \cdot F \cdot u_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (4.14)$$

³Im Folgenden wird mit Sauerstoffpartialdrücken anstelle von Aktivitäten gerechnet, da die in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten ebenfalls mit Partialdrücken berechnet sind. Ein Partialdruck von 10^5 Pa entspricht dabei einer Sauerstoffaktivität von $a(\text{O}_2) = 1$.

⁴Angaben zu den Beweglichkeiten finden sich in [109].

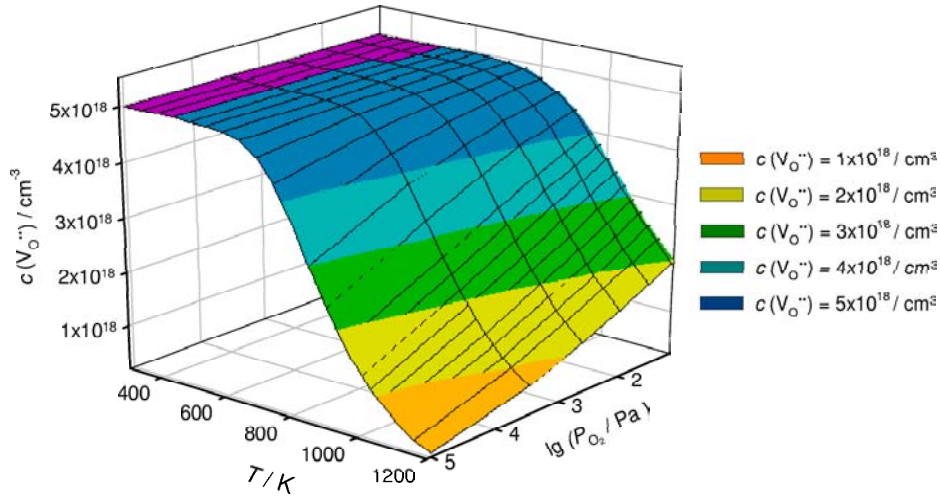


Abb. 4.4: Auftragung der Sauerstoff-Leerstellenkonzentration $c(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$ gegen die Temperatur T und den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} für Eisen-dotiertes SrTiO_3 , $c(\text{Fe}) = 10^{19}/\text{cm}^3$.

Die Gesamtleitfähigkeit ist eine Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Eine entsprechende Auftragung findet sich in Abb. 4.7. In der Literatur vorhandene Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass auf dem aufgestellten Defektmodell basierende Rechnungen gut mit den experimentellen Messwerten übereinstimmen [109–111]. Der zweidimensionalen Darstellung in Abb. 4.8 ist der Übergang von n- nach p-Leitung bei Sauerstoffpartialdrücken von etwa 10^{-5} Pa gut zu entnehmen. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich der Übergang in Richtung höherer Sauerstoffpartialdrücke.

Ausgehend von den Teilleitfähigkeiten lassen sich die Überföhrungszahlen $t_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$, $t_{h^{\bullet}}$ und der chemische Diffusionskoeffizient D_{O}^{δ} berechnen. Der chemische Diffusionskoeffizient ist die Summe der Selbstdiffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstellen $D_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ und der Elektronenlöcher $D_{h^{\bullet}}$ gewichtet mit den Überföhrungszahlen $t_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ und $t_{h^{\bullet}}$. Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind über die Nernst-Einstein Beziehung erhältlich.

$$D_{\text{O}}^{\delta} = t_{h^{\bullet}} \cdot D_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} + t_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} \cdot D_{h^{\bullet}} \cdot \chi_{h^{\bullet}} \quad (4.15)$$

Der so genannte Trappingfaktor $\chi_{h^{\bullet}}$ berücksichtigt, dass die Reaktion 4.10 sowohl eine Quelle als auch eine Senke für Elektronenlöcher in dem gegebenen Defektsystem darstellt. Nähere Betrachtungen zur Auswirkung des Quellen/Senken-Terms finden sich in einer Arbeit von CLAUS et al. [112]. Unter Annahme des

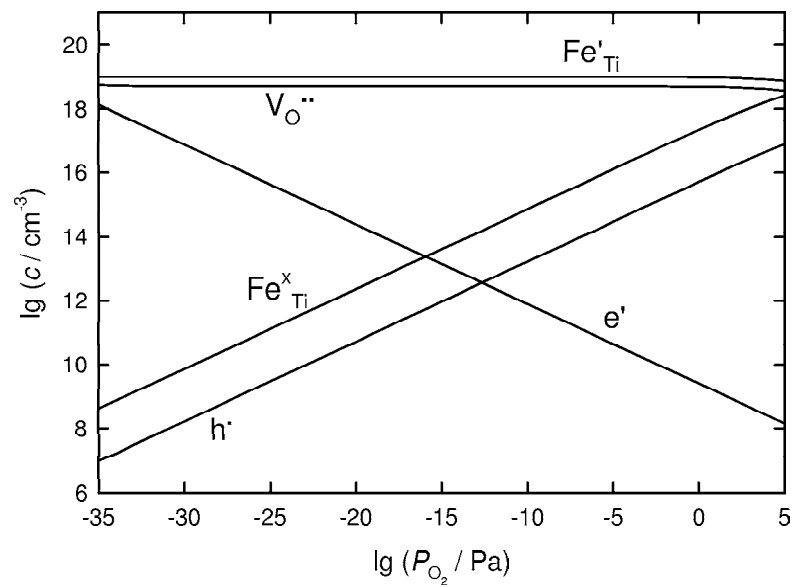


Abb. 4.5: Logarithmische Auftragung der Defektkonzentrationen in Eisen-dotiertem SrTiO₃ nach Kröger-Vink, $T = 800$ K, $c(Fe) = 10^{19}/cm^3$.

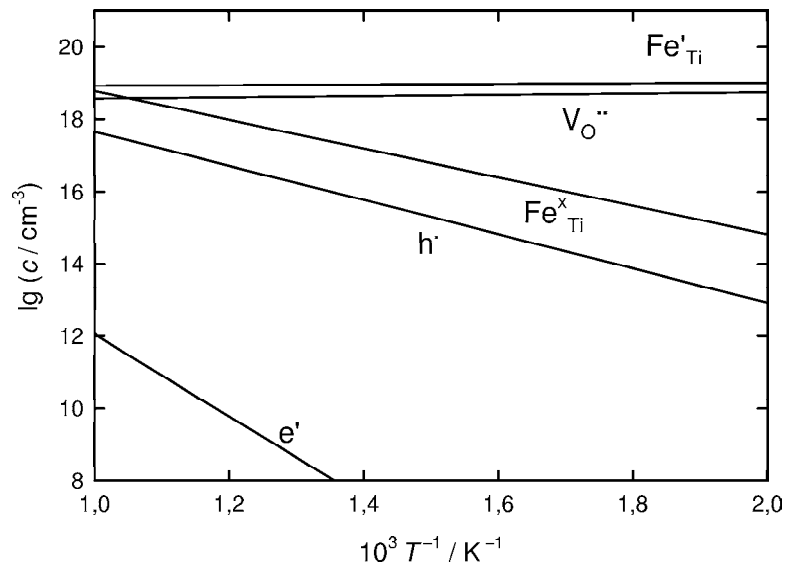


Abb. 4.6: Logarithmische Auftragung der Defektkonzentrationen in Eisen-dotiertem SrTiO₃ gegen die reziproke Temperatur, $p(O_2) = 100$ Pa, $c(Fe) = 10^{19}/cm^3$.

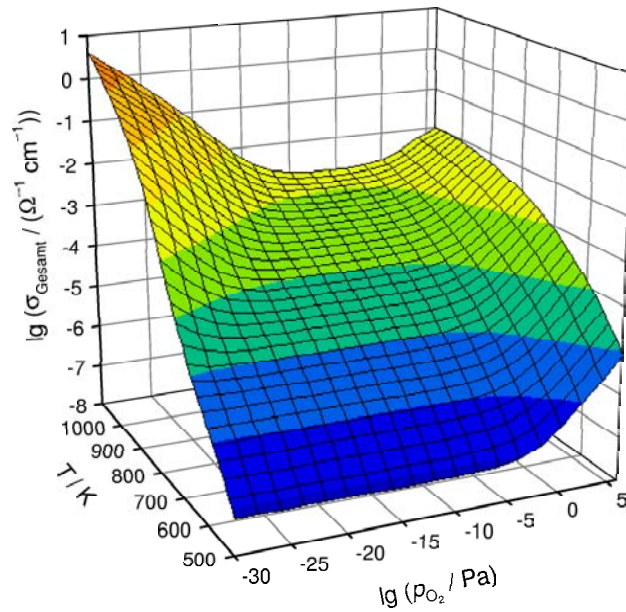


Abb. 4.7: Logarithmische Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{Gesamt} für Eisen-dotiertes SrTiO_3 gegen die Temperatur T und den Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, $c(\text{Fe}) = 10^{19}/\text{cm}^3$.

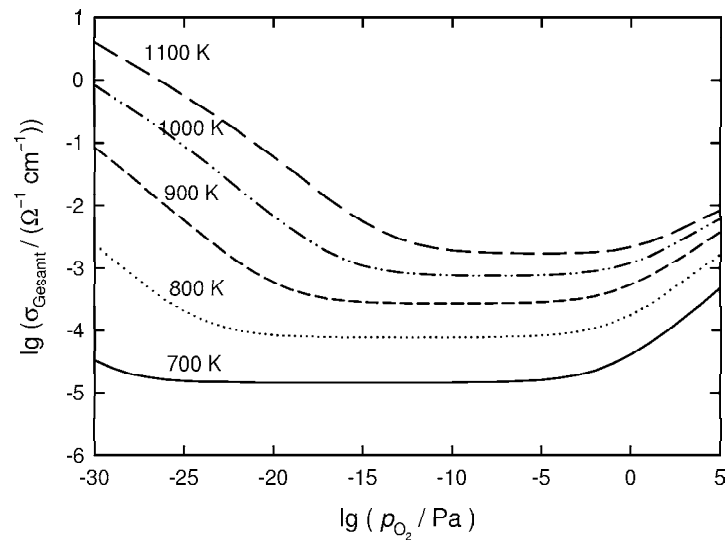


Abb. 4.8: Logarithmische Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{Gesamt} für Eisen-dotiertes SrTiO_3 für verschiedene Temperaturen T gegen den Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, $c(\text{Fe}) = 10^{19}/\text{cm}^3$.

lokalen Gleichgewichts kann der Trappingfaktor über die Massenwirkungskonstante $K(T)$ der Ionisierungsreaktion 4.10 berechnet werden.

$$\chi_{h^\bullet} = \left(1 + \frac{[Fe] \cdot K(T)}{(K(T) + [h^\bullet])^2} \right)^{-1} \quad (4.16)$$

Der Tracerdiffusionskoeffizient $D_{O^{2-}}^*$ ist direkt mit dem Selbstdiffusionskoeffizient der Sauerstoffionen korreliert. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$D_{O^{2-}}^* = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \cdot \frac{RT}{c_{O^{2-}}} \cdot f \quad (4.17)$$

Hierbei bezeichnet f den Korrelationsfaktor, der je nach Leitungsmechanismus und Kristallgitter verschieden ist. Im vorliegenden Fall beträgt er 0,65 [113]. Die mit den Gleichungen 4.15 und 4.17 erhältlichen Diffusionskoeffizienten D_O^δ und $D_{O^{2-}}^*$ sind in Abb. 4.9 gegen die Temperatur aufgetragen. Der Tracerdiffusionskoeffizient ist ca. fünf Größenordnungen kleiner als der chemische Diffusionskoeffizient.

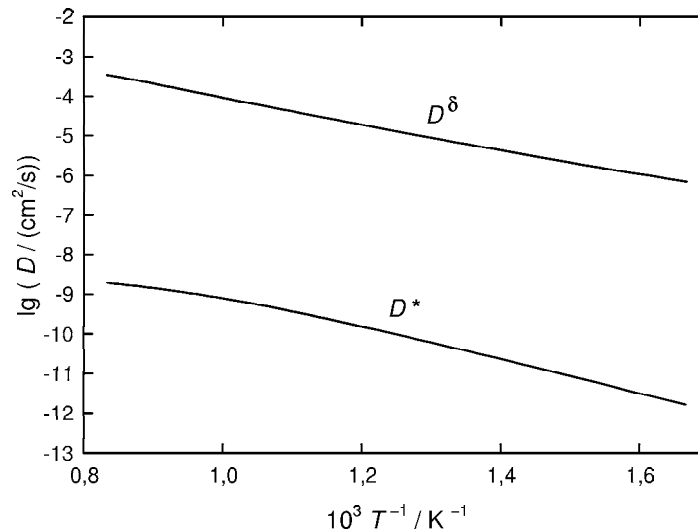


Abb. 4.9: Logarithmische Auftragung des Tracerdiffusionskoeffizienten D^* sowie des chemischen Diffusionskoeffizienten D^δ für Eisen-dotiertes SrTiO₃ gegen die reziproke Temperatur, $c(\text{Fe}) = 10^{19}/\text{cm}^3$, $p(\text{O}_2) = 100 \text{ Pa}$.

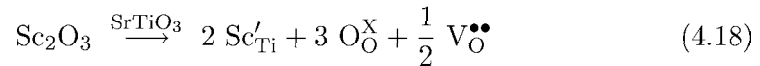
Der chemische Diffusionskoeffizient kann experimentell über Drucksprungexperimente, bei denen das Relaxationsverhalten einer Messgröße aufgezeichnet wird, erhalten werden. Zur Detektion eignet sich beim Fe-dotierten Strontiumtitanat sehr gut die Absorptionsbande der Fe-Dotierung [114–116]. Alternativ

kann auch die paramagnetische Resonanz der Elektronen der Fe-Dotierung gemessen werden [117]. Der chemische Diffusionskoeffizient ist zudem über Sauerstoff-Permeationsexperimente erhältlich [118]. Die in der Literatur abgedruckten Messwerte bestätigen die Werte der Simulation. Auch die über Tracerexperimente zugänglichen Tracerdiffusionskoeffizienten korrelieren sehr gut mit den errechneten Tracerdiffusionskoeffizienten [108].

Abschließend ist festzuhalten, dass die berechneten Werte, die auf dem hier verwendeten Defektmodell basieren, gut mit den experimentell ermittelten Werten aus der Literatur übereinstimmen [113].

4.2.3 Die Eigenschaften von Sc-dotiertem SrTiO_3

Mit Scandium dotiertes SrTiO_3 ist gegenüber dem Eisen-dotierten SrTiO_3 bisher weitaus weniger untersucht worden. Es liegen vorwiegend Untersuchungen zur Protonenleitfähigkeit dieses Materials vor [119, 120]. Das dreiwertige Dotierkation Scandium wird auf Titanplätzen eingebaut. Zum Ladungsausgleich wird, wie im Fall des Eisens, pro Dotierion eine halbe Sauerstoffleerstelle gebildet. Die Dotiergleichung lautet wie folgt:



Das Defektmodell reduziert sich durch die fixierte Valenz des Scandiums um die Ionisierungsreaktion (Gleichung 4.10) und ist damit weniger komplex. Da die Gleichgewichtskonstanten bisher nicht bestimmt wurden, kann das Defektmodell für dieses Material nicht berechnet werden. Scandium-dotiertes Strontiumtitanat sollte aufgrund der fehlenden Ionisierungsreaktion eine höhere Leerstellenkonzentration im Vergleich mit dem Eisen-dotierten Material zeigen, was wiederum einen höheren Diffusionskoeffizienten und eine größere Austauschkonstante zur Folge haben könnte.

5 Kinetische Experimente an der Grenzfläche Ionenleiter/Gas

In diesem Kapitel werden die drei grundlegenden kinetischen Experimente an der Phasengrenze Sauerstoffionenleiter / Gasphase vorgestellt und erläutert. Eine Einleitung in die Grenzflächenkinetik und eine allgemeine Beschreibung der kinetischen Experimente erfolgt in Abschnitt 5.1.

Im Anschluss daran findet sich zu jedem verwendeten kinetischen Experiment eine aktuelle Literaturübersicht über die Phasengrenzvorgänge. Zudem werden die experimentellen Methoden und die für die Auswertung der Experimente notwendigen Gleichungen abgeleitet. Das Tracerexperiment wird in Unterkapitel 5.2, die Impedanzspektroskopie in 5.3 und das Leitfähigkeitsrelaxationsexperiment in 5.4 behandelt.

Da die Zielsetzung die Überprüfung der Anwendbarkeit der drei experimentellen Methoden im Plasma ist, werden für die Versuche bereits gut untersuchte Systeme ausgewählt. Diese sind Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid für die Sauerstoff-Tracerexperimente, die Zelle Pt/YSZ/Pt für die Impedanzspektroskopie und akzeptordotiertes Strontiumtitanat (Sc, Fe) für die Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen.

Sowohl YSZ als auch Eisen-dotiertes Strontiumtitanat sind bereits sehr ausgiebig untersuchte Materialien, für die alle relevanten Daten, wie z. B. die Leitfähigkeit oder die Diffusionskoeffizienten, bekannt sind. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in Kapitel 4 aufgeführt.

5.1 Kinetische Experimente an Festkörperoberflächen

Die Ein- und Ausbaukinetik von Sauerstoff in einen Festelektrolyten ist bei vielen technischen Prozessen von großem Interesse. Zu nennen sind hier insbesondere die Festkörperbrennstoffzelle, Membranreaktoren, elektrochemische Sensoren und die elektrochemisch aktivierte Promotion in der heterogenen Katalyse.

Der Transport des Sauerstoffs durch Festelektrolyte ist bereits seit längerer Zeit gut untersucht und kann sowohl mikroskopisch (Leerstellensprünge) als auch makroskopisch (Diffusionsflüsse, phänomenologische Transportgleichungen) beschrieben werden. Im Gegensatz hierzu steht die Grenzfläche Festelektrolyt/Elektrode/Gas aufgrund geringerer Kenntnis derzeit im Mittelpunkt zahlreicher Studien. Dabei ist insbesondere die Ein- bzw. Ausbaukinetik von Sauerstoff in den Festkörper von großer Bedeutung. Sie bestimmt neben der Diffusion die Gesamtkinetik des Transportprozesses. Häufig wird angenommen, dass der Ein-/Ausbauprozess von Sauerstoff in einen Festkörper einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. Diese Annahme beruht darauf, dass es in der Gesamtkinetik im einfachsten Fall einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gibt, der von der Konzentration einer Spezies abhängt.

In Bezug auf die Kinetik des Sauerstoffein- bzw. -ausbaus müssen wir grundsätzlich zwischen drei möglichen Typen von Experimenten und den daraus resultierenden Messgrößen unterscheiden. Es können elektrische, Isotopenaustausch- und chemische Experimente durchgeführt werden. Diese sind in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Die drei Experimente unterscheiden sich durch die treibenden Kräfte. Im Falle des elektrischen Experiments wird an den Ionenleiter eine elektrische Potentialdifferenz angelegt. Zeigt der Ionenleiter ausschließlich ionische Leitfähigkeit, so wird der Ionenstrom im Material durch einen äußeren Elektronenstrom bewirkt. Da es im Falle einer blockierenden (Wagner-Hebb-Zelle) bzw. polarisierenden Grenzfläche bei Gleichspannungsmessungen zu störenden Polarisationsvorgängen an der Grenzfläche kommt, werden in der Praxis hauptsächlich frequenzabhängige AC-Messungen (Impedanzspektroskopie) durchgeführt. Mittels der Impedanzspektroskopie lassen sich häufig sowohl der Widerstand des Volumens und damit verbunden der Diffusionskoeffizient, der Sauerstoffaustauschwiderstand und die Grenzflächenkapazität ermitteln. Bei der

Verwendung von Polykristallen wird zudem der Korngrenzwiderstand und die zugehörige Kapazität zugänglich.

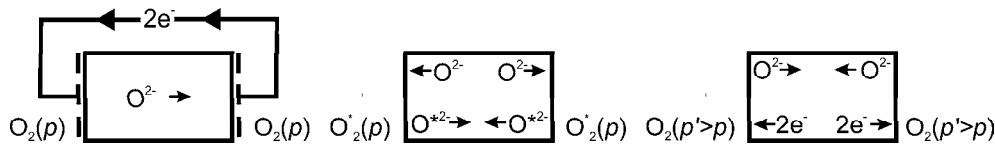


Abb. 5.1: Die drei grundlegenden kinetischen Experimente zum Sauerstofftransport in Oxiden. Links: Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Mitte: Tracer-Experiment, rechts: chemische Diffusion.

Im Tracer-Experiment wird zu einem bestimmten Zeitpunkt die Isotopenzusammensetzung der Gasphase, mit der sich der Sauerstoffionenleiter im chemischen Gleichgewicht befindet, geändert. Hierdurch wird ein Konzentrationsgradient der Isotope erzeugt, der durch Austausch- und Diffusionsvorgänge mit der Zeit ausgeglichen wird. Bricht man das Isotopenexperiment vor dem Erreichen des Gleichgewichts ab und analysiert die lokale Isotopenzusammensetzung des Festkörpers, so können aus der Auswertung des Diffusionsprofils der Tracerdiffusionskoeffizient (bzw. Selbstdiffusionskoeffizient) und eine Geschwindigkeitskonstante für den Isotopenaustausch an der Grenzfläche erhalten werden. Voraussetzung für die Auswertung ist allerdings die Annahme einer einfachen Grenzflächenkinetik. Zudem lassen sich auch, wenn die Isotopenkonzentration der Gasphase nicht konstant gehalten wird, aus massenspektroskopischen Messungen der Gasphasenzusammensetzung mit der Zeit, Informationen über die Austauschkinetik erhalten [121–123].

Die dritte Messmethode ist im strengen Sinne nur mit nichtstöchiometrischen Verbindungen realisierbar, die ihren Sauerstoffgehalt mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase messbar ändern. Ausgehend vom chemischen Gleichgewicht wird zu einer bestimmten Zeit ein Sprung im Sauerstoffpartialdruck ausgeführt. Über eine geeignete Detektionsgröße (z. B. Leitfähigkeit oder optisches Absorptionsvermögen) wird der Relaxationsvorgang des Volumens bis zum Erreichen des neuen Gleichgewichtszustandes aufgezeichnet. Die treibende Kraft ist hierbei der lokale chemische Potentialgradient. Aus den Experimenten lassen sich der chemische Diffusionskoeffizient und die Ein- bzw. Ausbaugeschwindig-

keitskonstante ermitteln. Derartige Relaxationsmessungen sind etablierte kinetische Methoden in der Festkörperelektrochemie.

Ausführliche Beschreibungen der drei typischen Experimente und ihrer Zusammenhänge finden sich z. B. bei MAIER [70, 124, 125].

5.2 Tracerexperiment

Zur Untersuchung der Sauerstoffaustauschkinetik an YSZ wird das stabile Isotop ^{18}O verwendet. Nach dem Austauschexperiment kann dessen räumliche Verteilung mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) detektiert werden. Das Prinzip der Sekundärionenmassenspektrometrie wird im Unterkapitel 5.2.3 näher erläutert. Die aus den SIMS-Messungen erhaltenen Isotopenverteilungsprofile werden mittels einer von CRANK [126] abgeleiteten Gleichung ausgewertet. Aus einer Anpassung der Gleichung an die Messwerte können sowohl Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* als auch Geschwindigkeitskonstanten k für den Sauerstoffaustausch an der Grenzfläche ermittelt werden. Da die ^{18}O -Konzentrationen in den durchgeführten Experimenten bereits so hoch sind, dass die Sauerstofftracerionen bei einem Leerstellensprung ununterscheidbar sind, wird hier der Selbstdiffusionskoeffizient D^s bestimmt. Die wesentlichen Annahmen und Schritte der Auswertgleichung werden im Abschnitt 5.2.2 näher erläutert. Der nachfolgende Abschnitt enthält eine Übersicht zum Literaturstand der Grenzflächenkinetik von YSZ.

5.2.1 Literaturübersicht zum Sauerstoffaustauschexperiment ohne Elektroden

Die Wechselwirkung von Metalloxiden mit Sauerstoff aus einer angrenzenden Gasphase ist bereits vor 50 Jahren von Interesse gewesen. In der Literatur finden sich erste Übersichtsartikel von WINTER (1958) [127] und BORESKOV (1964) [128], in denen über den Austausch von ^{18}O aus einer angereicherten Gasphase mit Metalloxiden berichtet wird. Sowohl von KLIER (1963) [129] als auch von MUZYKANTOV (1964) [130] wurden Anfang der sechziger Jahre bereits

einfache Modelle zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Festkörperoberflächen aufgestellt. Dabei wurden folgende Fallunterscheidungen getroffen:

- a) Ein Sauerstoffmolekül aus der Gasphase reagiert mit einem zuvor aus dem Festkörper ausgetretenen Sauerstoffmolekül, dass sich an der Festkörperoberfläche befindet.
- b) Lediglich ein Atom des Sauerstoffmoleküls aus der Gasphase wird ausgetauscht.
- c) Beide Sauerstoffatome eines Moleküls werden in das Kristallgitter eingebaut.

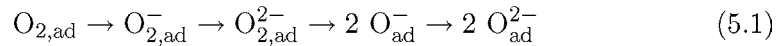
WINTER publizierte 1968 eine Arbeit, in der er über Ergebnisse von Isotopenaustauschexperimenten berichtete [131]. Es wurden Messungen an 38 anorganischen Oxiden vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind aufgrund der damals noch nicht optimierten Methoden sicherlich mit einer gewissen Vorsicht zu interpretieren. Dennoch geht bereits WINTER von der Bildung von O_2^- und O^- Spezies aus, welche auf der Oberfläche adsorbiert sind. Er beruft sich dabei auf ESR-Messungen von TENCH [132]. Zudem berechnet er ausgehend von seinen Messungen, dass die Anzahl der aktiven Reaktionszentren auf der Oxidoberfläche um Größenordnungen kleiner sein muss als die Anzahl der vorhandenen Sauerstoffionen in der Oberflächenlage. In Relation zu der Anzahl der aktiven Zentren auf der Festkörperoberfläche ist der Sauerstofffluss aus der Gasphase groß. Er geht daher davon aus, dass die Adsorption von Sauerstoff nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kinetik ist. In zahlreichen IR- bzw. ESR-spektroskopischen Arbeiten wurde die Existenz von Superoxid- und Peroxid-Spezies auf Metalloxiden nachgewiesen. Beispielhaft seien hier die Arbeiten von DAVYDOV (1973) [133] und LI (1989) [134] genannt.

DAVYDOV konnte die Anwesenheit von Superoxidionen auf anreduzierten Titandioxid-Oberflächen nachweisen. Bei LI werden sowohl Superoxid- als auch Peroxid-Spezies auf Oberflächen von Cerdioxid nachgewiesen. Zudem berichtet er über die Anwesenheit dieser Spezies auf verschiedenen Oxiden, unter anderem auf Zirconiumdioxid. BORESKOV geht in einem 1982 veröffentlichten Fortschrittsbericht ebenfalls von der Superoxid- und Peroxidionenbildung auf Me-

talloxidoberflächen aus [135]. Über Molekülorbital-Rechnungen lässt sich zeigen, dass die Spaltung dieser Spezies mit wesentlich weniger Energieaufwand verbunden ist, als die von molekularem Sauerstoff.

In einer Arbeit jüngeren Datums konnte BAK mit Hilfe von ESR-Messungen zeigen, dass sich auf YSZ (10 mol-% Y_2O_3) tatsächlich die paramagnetischen Spezies O_2^- und O^- bilden [136,137]. DESCORME konnte auf Ce-Zr-oxiden ebenfalls O_2^- Spezies detektieren [138]. Ein großes Problem dieser spektroskopischen Messungen ist, dass sie oft nur bei Raumtemperatur ausgeführt werden können. Bei höheren Temperaturen ist die Desorptionsrate zu hoch und damit die Verweildauer der Moleküle auf der Oberfläche meistens zu kurz für sinnvolle spektroskopische Messungen.

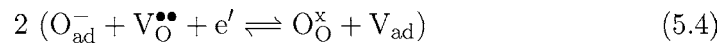
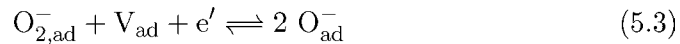
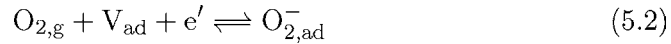
LI geht von der Bildung folgender Spezies während der Einbaureaktion aus:



Zwei sehr interessante neuere Arbeiten existieren von TORIMOTO, der durch Anlegen eines elektrischen Feldes O^- -Ionen aus einer Festkörperoberfläche in die Gasphase extrahiert hat [139,140]. HAYASHI konnte zeigen, dass es durch Verwendung von $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ sogar möglich ist, einen O^- -Strahl zu erzeugen [141]. FUJIWARA et al. gelang in einem ähnlichen Experiment die O^- -Emission von YSZ-Oberflächen [142,143].

In der Literatur der Achtziger und Neunziger Jahre finden sich zahlreiche Veröffentlichungen der Gruppen BOKAMP (Universität Twente, NL), KILNER und STEELE (beide Imperial College London, UK). Alle drei Gruppen nutzen vornehmlich zwei Methoden für ihre Untersuchungen. Zum einen werden Isotopenaustauschexperimente durchgeführt und die Diffusionsprofile mittels der seit Anfang der 80-iger Jahre zur Verfügung stehenden Sekundärionenmassenspektrometrie analysiert und anschließend ausgewertet (IEDP-Technik, *Isotopic Exchange Depth Profiling*). Zum anderen wird die Zusammensetzung der Gasphase während eines Austauschexperimentes massenspektrometrisch verfolgt. Ab Mitte der Neunziger Jahre finden sich konzeptionell wichtige experimentelle sowie theoretische Arbeiten aus der Gruppe von MAIER in der Literatur.

BOUKAMP et al. führten eine Reihe von Untersuchungen an sauerstoffionenleitendem Bismutoxid durch und formulierten für den Isotopenaustausch an Bismutoxid ohne das Vorhandensein von Elektroden den folgenden Mechanismus:



Hierbei bezeichnet V_{ad} einen freien Adsorptionsplatz an der Festkörperoberfläche. Sie gehen davon aus, dass der Sauerstoff nur in reduzierter Form auf der Metalloxydoberfläche adsorbiert. Eine theoretische Modellrechnung zum Isotopenaustausch von OTTER, BOUKAMP und BOUWMESTER findet sich in [144].

Von grundlegender Bedeutung für die Sauerstoffaustauschkinetik ist, ob mit einem elektronenreichen oder einem elektronenarmen Sauerstoffionenleiter gearbeitet wird. Für den Sauerstoffeinbau werden Elektronen zur Reduktion des Sauerstoffmoleküls benötigt. Diese können von einem elektronenreichen Material leichter zur Verfügung gestellt werden als von einem elektronenarmen Material, weshalb der Sauerstoffeinbau grundsätzlich schneller sein sollte. YSZ zählt zu den elektronenarmen Materialien. BOUKAMP konnte an einer YSZ-Oberfläche, die zuvor durch Ionenimplantation mit Eisen leitfähiger gemacht wurde, zeigen, dass die Sauerstoffaustauschrates um einen Faktor 10 im Vergleich zum nicht dotierten Material erhöht ist [145]. Mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) gelang es VOHRER zu zeigen, dass durch Ionenimplantation von Eisen und Titan in YSZ zusätzliche Donor/Akzeptor-Niveaus gebildet werden, die einen kleineren Energieabstand zum Leitungsband haben [146]. Das Vorhandensein von Elektronen an der Oberfläche könnte demnach von Bedeutung sein für den Sauerstoffaustausch und auf Geschwindigkeitskontrolle durch den Reduktionsschritt hinweisen.

STEELE hat einige anwendungsorientierte Arbeiten zu gemischtleitenden Oxiden veröffentlicht, in denen auch einige Tracerdiffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten für den Isotopenaustausch gemessen wurden. Eine gute Übersicht bezüglich der Austauschdaten einzelner Materialien gibt er in [147].

Eine Reihe von wichtigen Arbeiten zum Sauerstoffaustausch an YSZ sind in der Gruppe von KILNER entstanden. MANNING hat die Tracerdiffusionskoeffizienten und Austauschratenkonstanten für (100)-orientierte YSZ-Einkristalle (9,5 mol-% Y_2O_3 -Dotierung) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt [72]. Die von MANNING erhaltenen Werte sind in Abb. 5.2 aufgetragen. In ei-

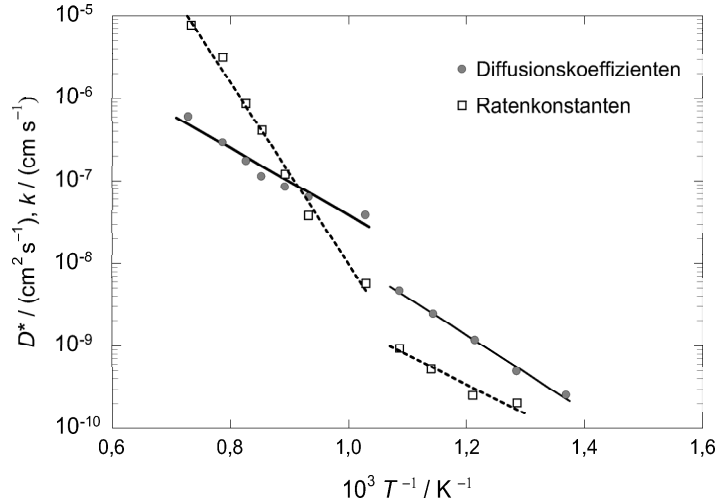


Abb. 5.2: Auftragung der von MANNING an einkristallinem YSZ (9,5 mol-%) gemessenen Diffusionskoeffizienten D^* und der Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffaustausch k in Abhängigkeit der Temperatur. Entnommen aus [72].

ner weiteren Arbeit von MANNING wird über Gasphasenmessungen an dem gleichem Material während eines Isotopenaustauschexperiments berichtet [148]. Das wesentliche Ergebnis seiner Messungen ist, dass sich bei 650 °C ein Übergang in der Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion von 0,7 eV bei $T < 650$ °C zu 2,2 eV bei $T > 650$ °C zeigt. Dieser Übergang geht einher mit einem Ordnungs-/Unordnungsübergang, der sich auch in der Aktivierungsenergie der Tracerdiffusion bemerkbar macht (vergleiche Abschnitt 4.1.2, S. 52). Bei niedrigeren Temperaturen bilden sich Defektassoziate, die bei höheren Temperaturen zerfallen. Hierauf wird bei den Materialeigenschaften des Volumens weiter eingegangen. Zudem konnte MANNING zeigen, dass bei hohen Temperaturen die Bildung des atomaren Sauerstoffs offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Durch eine Zusammenstellung von Messdaten aus unterschiedlichen Arbeiten gelang es KILNER 1994 zu zeigen, dass der Austauschkoeffizient k^* in einer

Korrelation zum Tracerdiffusionskoeffizient D^* steht [121]. Trägt man die beiden Größen in einer doppelt logarithmischen Darstellung gegeneinander auf, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\lg k^* = m \cdot \lg D^* + b \quad (5.5)$$

Für elektronenarme Materialien ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung $m \simeq 1$, für elektronenreiche Materialien eine Gerade mit der Steigung $m \simeq 0,5$. Dieses deutet darauf hin, dass für ähnliche Materialien ein ähnlicher Austauschmechanismus vorliegen muss. Da der Tracerdiffusionskoeffizient D^* proportional zur Leerstellenkonzentration ist

$$D^* = H \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot D_V \quad (5.6)$$

ergibt sich eine Korrelation zwischen der Austauschratenkonstante k und der Leerstellenkonzentration $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, die meist vom Dotierungsgrad abhängt. Die Konstante H ist das Haven-Verhältnis. D_V ist der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen. Dieses Verhalten konnte KILNER in [149] für elektronenreiche Materialien nachweisen. Da die Leitfähigkeit ab einer gewissen Dotierkonzentration durch Bildung von Leerstellenassoziaten wieder abnehmen kann, ist das beschriebene Verhalten oft nur in einem engen Bereich gültig. Weitere Betrachtungen zur Dotierung und Bildung von Assoziaten finden sich in [150].

Einen wichtigen Beitrag zum Sauerstoffaustausch stellen die Veröffentlichungen von MAIER aus den Jahren 1998 und 2000 dar [124, 125]. Er leitet für die weiter oben beschriebenen drei verschiedenen kinetischen Experimente die Beziehungen zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k^* , k^δ , k^s und den einzelnen Diffusionskoeffizienten D^* , D^δ und D^s her. Dabei formuliert er für alle drei Experimente die makroskopische Kinetik unter Berücksichtigung verschiedener geschwindigkeitsbestimmender Schritte:

- a) Reduktion, Oxidation
- b) Phasentransfer
- c) Adsorption

Er weist darauf hin, dass sich bei Annahme unterschiedlicher geschwindigkeitsbestimmender Schritte unterschiedliche Zusammenhänge zwischen k und D ergeben. Zudem hebt MAIER nochmals die Notwendigkeit hervor, zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Materialien zu unterscheiden. Im Falle eines Tracerexperimentes mit einem elektronenarmen Material kommt dieser Unterschied vermutlich nicht zum Tragen, da ein direkter Elektronenübertrag erfolgen kann [125].

In einer Arbeit an Fe-dotiertem SrTiO_3 gelang es MERKLE zu zeigen, dass durch Einstrahlung von Photonen, die die Energie der Bandlücke besitzen, die Einbaukinetik beschleunigt werden kann [151]. Dieses Experiment verdeutlicht ebenfalls die Bedeutung des Vorhandenseins von elektronischen Ladungsträgern beim Sauerstoffeinbau.

Zusammenfassung vorhandener Kenntnisse zum Sauerstoffaustausch an YSZ

YSZ gehört zu den elektronenarmen Materialien. Die Bildung der Spezies O_2^- und O^- durch Adsorption von O_2 an der Oberfläche kann, wie durch spektroskopische Messungen belegt, als gesichert angesehen werden. Inwieweit diese Messungen auf höhere Temperaturen übertragbar sind, ist unklar. Jedoch deuten auch thermodynamische Abschätzungen auf die Bildung dieser Spezies hin [131,152]. Aus der Gassensorik ist bekannt, dass z. B. auf ZnO-Oberflächen die beiden Spezies O_2^- und O^- miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei Temperaturen unter 175 °C dominiert O_2^- , oberhalb davon O^- [152]. Die Situation könnte beim YSZ ähnlich sein.

Ein möglicher mikroskopischer Mechanismus für den Sauerstoffaustausch, der dem aktuellen Kenntnisstand entspricht, ist in Abb. 5.3 dargestellt. Demnach adsorbiert das Sauerstoffmolekül im ersten Schritt auf der Festkörperoberfläche¹. Das Molekül wird durch van-der-Waals-Wechselwirkungen auf der Kristalloberfläche gebunden. Es kommt zu einer Ladungsverschiebung und zu einer sich unmittelbar daran anschließenden Reduktion (Schritt 2). Die beiden Schritte 1 und 2 werden als Ionosorption bezeichnet. In einem weiteren Schritt 3 erfolgt die Reduktion zum Peroxidion, bevor dieses zerfällt (Schritt 4) und der atomare Sauerstoff unter weiterer Reduktion in eine Leerstelle des Festkörpers eingebaut

¹Nicht bekannt ist, ob das Molekül *on top* gebunden ist oder auf der Oberfläche liegt.

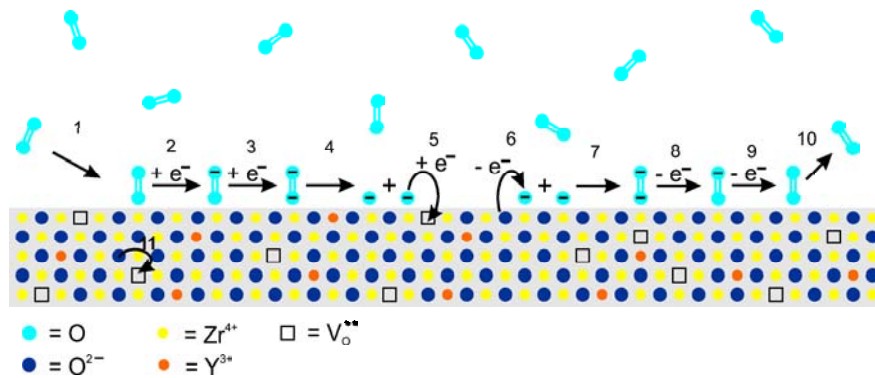


Abb. 5.3: Möglicher Mechanismus des Sauerstoffaustauschs an der Phasengrenze YSZ / Sauerstoff. Das Kristallgitter des YSZ ist in dieser Abbildung vereinfacht dargestellt.

wird. Der Ausbau kann in umgekehrter Reihenfolge erfolgen (Schritte 6-10). Der Transport innerhalb des Festkörpers findet über Leerstellendiffusion (Schritt 11) statt.

Bei niedrigeren Temperaturen ($T < 650 \text{ °C}$) ist davon auszugehen, dass entweder der Sauerstoffeinbau/-ausbau in das Kristallgitter oder aber die Reduktion von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei höheren Temperaturen scheint die Austauschgeschwindigkeit durch die Bildung von atomaren Sauerstoffspezies limitiert zu werden. Aus vergleichenden Untersuchungen an anderen Materialien ist zu schließen, dass eine wesentliche Voraussetzung für einen schnellen Austausch die Anwesenheit von hinreichend vielen Leerstellen in dem Material bei hohen Temperaturen ist.

5.2.2 Theorie des Tracerexperimentes

Die aus den SIMS-Messungen erhaltenen Isotopenverteilungsprofile werden mittels einer von CRANK [126] abgeleiteten Gleichung ausgewertet. Für die Herleitung dieser Gleichung wird angenommen, dass die YSZ-Probe, die zu Beginn des Experiments eine natürliche Sauerstoffisotopenverteilung besitzt, in ein ausreichend großes Gasvolumen mit dem Sauerstoffisotop ^{18}O gegeben wird. Aufgrund des großen Gasvolumens findet mit der Zeit keine Veränderung der Isotopenzusammensetzung der Gasphase statt. Es handelt sich bei hinreichend kurzen Zeiten um Diffusion in den halbunendlichen Raum mit einer konstanten Randbedingung (^{18}O -Konzentration in der Gasphase ist konstant). Zur Verdeutlichung

ist die Situation an der Grenzfläche zu einem beliebigen Zeitpunkt t während des Austauschexperimentes in Abb. 5.4 dargestellt. c_g ist die ^{18}O -Konzentration in der Gasphase, c_o die ^{18}O -Konzentration der adsorbierten Spezies an der Oberfläche, c_s die ^{18}O -Konzentration im Festkörper in Oberflächennähe und c_{bg} die natürliche ^{18}O -Konzentration, die zu Beginn des Experimentes im Festkörper vorhanden war.

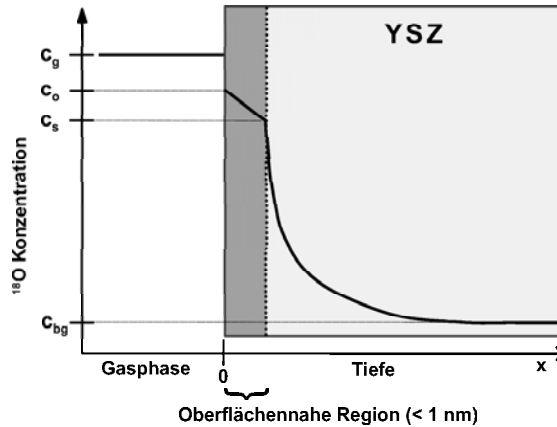


Abb. 5.4: Verlauf der ^{18}O -Konzentration zu einem Zeitpunkt t_1 während eines Isotopenaustauschexperimentes.

Geht man davon aus, dass der Sauerstoffaustausch der Gasphase mit der Oberfläche sehr schnell ist, so gilt $c_g = c_o$. Ist \vec{k} die Geschwindigkeitskonstante für den Isotopeneinbau und \overleftarrow{k} die Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffausbau, so ergeben sich die Isotopenflüsse für den Einbau \vec{J} sowie den Ausbau \overleftarrow{J} unter Annahme einer linearen Kinetik für den Sauerstoffaustausch zu:

$$\vec{J} = \vec{k} \cdot c_g \quad (5.7)$$

$$\overleftarrow{J} = \overleftarrow{k} \cdot c_s \quad (5.8)$$

Die Annahme einer Kinetik 1. Ordnung für derartige Grenzflächenprozesse ist eine allgemein übliche Vorgehensweise. Es hat sich gezeigt, dass die Grenzflächenvorgänge damit oft ausreichend gut beschrieben werden können.

Stehen beide Isotope miteinander im Gleichgewicht, so tritt kein Nettofluss \vec{J}_O auf. Es gilt in diesem Fall:

$$\vec{J}_O = \vec{J} = \overleftarrow{J} = \vec{k} \cdot c_g = \overleftarrow{k} \cdot c_s \quad (5.9)$$

$$\vec{J}_O = \vec{J} + \overleftarrow{J} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \quad (5.10)$$

Abseits vom Gleichgewicht ergibt sich für den Nettoisotopenfluss \vec{J}_O in den Festkörper.

$$\vec{J}_O = \vec{k} \cdot c_g - \overleftarrow{k} \cdot c_s \quad (5.11)$$

Da im Gleichgewichtsfall die Isotopenkonzentration überall gleich sein muss ($c_g = c_s$), folgt aus Gl. 5.9, dass auch die Geschwindigkeitskonstanten für die Ein- sowie die Ausbaureaktion gleich sein müssen ($\vec{k} = \overleftarrow{k} = k$). Gl. 5.11 wird zu:

$$\vec{J}_O = k \cdot (c_g - c_s) \quad (5.12)$$

Thermodynamische Betrachtungen an YSZ ergeben, dass in diesem Material nahezu keine Stöchiometrieabweichung auftritt. Daher muss der in den Festkörper eingebaute Sauerstoff nahezu vollständig aus dem oberflächennahen Bereich abtransportiert werden. Dieser Vorgang ist mit dem 1. Fickschen Gesetz beschreibbar.

$$\vec{J}_D = -D^s \frac{\partial c(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (5.13)$$

D^s ist hier der Selbstdiffusionskoeffizient und $c(x)$ die ^{18}O -Konzentration bei $x = 0$. Gleichsetzen der beiden Flüsse \vec{J}_O und \vec{J}_D aus Gl. 5.12 und Gl. 5.13 ergibt:

$$k(c_g - c_s) = -D^s \frac{\partial c(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (5.14)$$

Löst man das 2. Ficksche Gesetz und setzt dabei die Gl. 5.14 als eine Randbedingung ein, so gelangt man zu der von CRANK gegebenen Lösung

$$c'(x) = \frac{c(x) - c_{\text{bg}}}{c_g - c_{\text{bg}}} = \text{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D^s t}} \right\} - \exp(hx + h^2 D^s t) \cdot \text{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D^s t}} + h\sqrt{D^s t} \right\} \quad (5.15)$$

Ist die ^{18}O -Konzentration zu Beginn des Experiments c_{bg} ungleich null, so muss sie mit berücksichtigt werden und sowohl von der gemessenen Konzentration $c(x)$ als auch von der Gasphasenkonzentration c_g abgezogen werden. $c'(x)$ wird als normierte Isotopenfraktion bezeichnet. Da die normierte Isotopenkonzentration dimensionslos ist, können auch alle in Gl. 5.15 einzusetzenden Konzentrationen als relative Konzentrationen eingesetzt werden. Der Parameter h in Gl. 5.15 ist gegeben durch

$$h = \frac{k}{D^s} \quad (5.16)$$

Ist $h > 1$, so ist der Sauerstoffaustausch an der Phasengrenze schneller als der diffusive Abtransport in den Bulk. Der umgekehrte Fall gilt für $h < 1$. Durch Benutzen eines geeigneten Computerprogramms können nun durch Anpassung der Gl. 5.15 an die erhaltenen Messwerte die Größen k und D^s ermittelt werden.

5.2.3 Sekundärionenmassenspektrometrie

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) treffen energiereiche Primärteilchen auf eine Oberfläche (meist eine Festkörperoberfläche) und schlagen dort Sekundärteilchen heraus, die anschließend in einem Massenspektrometer analysiert werden. Als energiereiche Teilchen können Elektronen, Ionen, Atome, Moleküle oder Ionen verwendet werden. Um Sekundärteilchen aus einer Festkörperoberfläche herauszuschlagen, müssen die Primärteilchen Energien im Bereich 1-15 keV haben. Die Sekundärteilchen wiederum bestehen aus Elektronen, Ionen, Clustern, Atomen und Molekülen. Die Sekundärionenmassenspektrometrie ist eine relativ junge Analysetechnik, die in den letzten drei Jahrzehnten vor allem durch die Verwendung in der Halbleitertechnik stark weiterentwickelt wurde [153, 154].

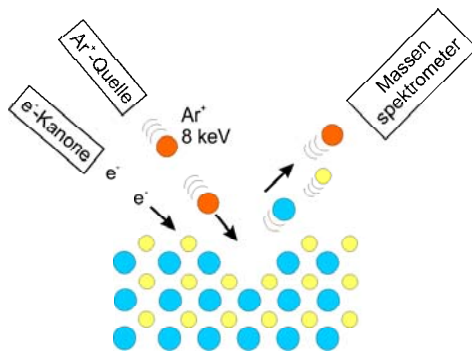


Abb. 5.5: Prinzip der verwendeten SIMS. Ein Ar^+ -Strahl (Primärionenstrahl) wird auf die Oberfläche fokussiert und schießt aus dieser Sekundärteilchen heraus, die im Massenspektrometer detektiert werden. Um eine Aufladung der Probenoberfläche zu verhindern, werden zusätzlich Elektronen auf die Oberfläche geschossen.

Prinzipiell wird zwischen der dynamischen und der statischen Sekundärionenmassenspektrometrie unterschieden. Während man bei der dynamischen SIMS bei einer relativ hohen Materialabtragsrate ein in Abhängigkeit von der Zeit und somit des Abstandes von der Probenoberfläche und der Stoffzusammensetzung veränderliches Signal aufzeichnen kann, ist man bei der statischen SIMS daran interessiert, etwas über die Zusammensetzung der Probenoberfläche zu erfahren. Um nur Sekundärteilchen aus der Probenoberfläche herauszuschlagen,

sind Teilchenflussdichten von unter 1 nA/cm^2 erforderlich. Bei ca. 10^{15} Atomen pro cm^2 auf einer Festkörperoberfläche wäre die Probenoberfläche damit in ca. 1200 s abgetragen.

Leitende Festkörper lassen sich mittels Sekundärionenmassenspektrometrie normalerweise problemlos untersuchen. Bei Isolatoren führt der Beschuss mit Primärionen allerdings zu einer starken Aufladung der Probenoberfläche. Dieses hat zur Folge, dass aufgrund der ebenfalls veränderten Energie der Sekundärteilchen diese im Massenanalysator nicht mehr detektiert werden können bzw. kein stabiles Signal zustande kommt. Um dieses zu umgehen, kann die Probenoberfläche mit energiearmen Elektronen beschossen werden. Möglich ist auch, einen Strahl aus schnellen Atomen als Primärstrahl zu nutzen (FAB - Fast Atom Bombardment). Letzteres führt jedoch aufgrund von Elektronenemission ebenfalls zu einer Aufladung der Probenoberfläche von ca. 20 V. Dieses stabile Spannungsniveau wird jedoch sehr schnell erreicht und ist für die Messung nicht störend.

In der vorliegenden Arbeit erfolgten die SIMS Messungen an einem SIMS vom Typ Atomica 6500 am Materials Department des Imperial College in London. Als Primärionenstrahl wurde ein Argonionenstrahl mit einer Energie von 8 keV verwendet. Um einen Argonionenstrahl zu erhalten, werden Argonionen aus einem RF-Plasma heraus beschleunigt und auf eine Strahlbreite von wenigen μm fokussiert. Die Detektion der Sekundärionen erfolgte in einem Quadrupolmassenspektrometer. Es wurden sowohl Tiefenprofile als auch Linienprofile aufgenommen. Bei den Tiefenprofilen betrug der Sekundärionenstrom in der Regel 70 nA, bei den Linienprofilen 5 nA.

5.3 Impedanzspektroskopie an der Zelle Pt/YSZ/Pt

Die Impedanzspektroskopie ist eine weitere Methode, um indirekt kinetische Informationen über die Vorgänge an einer Festkörperoberfläche zu erhalten (vergleiche Abb. 5.1, Seite 67). In der vorhandenen Literatur finden sich bisher keine Arbeiten, in denen versucht wird, die Impedanzspektroskopie zur Messung an Festkörpern zu verwenden, die sich in einem Niedertemperaturplasma befinden.

Das Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit ist zu überprüfen, ob dies durchführbar ist, oder ob derartige Messungen aufgrund von Störungen durch das Plasma und dem gleichzeitig auftretenden elektromagnetischen Feld zu keinen sinnvollen Ergebnissen führen.

Im Folgenden wird zunächst eine kurze Einführung in die Messmethode und ihren Nutzen gegeben. Da mittels der Impedanzspektroskopie hier versucht werden soll, Informationen zum Sauerstoffaustausch an der Dreiphasengrenze YSZ/Pt/Plasma zu erhalten, wird zum besseren Verständnis in Abschnitt 5.3.3 der Kenntnisstand zum Sauerstoffaustausch an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/O₂ kurz wiedergegeben.

5.3.1 Vorstellung der Methode

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode, die zur Charakterisierung von elektronischen Schaltkreisen entwickelt wurde. Es wird der Wechselstromwiderstand eines Systems als Funktion der Frequenz gemessen und anschließend das gemessene Spektrum mit dem theoretisch zu erwartenden Spektrum abgeglichen. In den sechziger Jahren wurde die Impedanzspektroskopie von BAUERLE erstmals zur Untersuchung einer galvanischen Festkörperkette genutzt. Er zeigte am System Pt/YSZ/Pt, dass sich dieses impedanzspektroskopisch vorteilhaft analysieren lässt. Es können Korngrenz-, Volumen- und Elektrodenwiderstände sowie die zugehörigen Kapazitäten separiert werden.

Ausgehend von dieser Arbeit etablierte sich die Impedanzspektroskopie in den nachfolgenden Jahren als Standardtechnik in der Festkörperelektrochemie. Auf eine ausführliche Beschreibung dieser Technik wird daher hier verzichtet. Grundlagen zu dieser Methode finden sich bei BARD und FAULKNER [155], MACDONALD [156] und MAIER [70]. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über die wichtigsten in der Literatur vorhandenen Arbeiten zur Impedanzspektroskopie am System Pt/YSZ/Pt gegeben.

5.3.2 Impedanzspektroskopie am gewählten Modellsystem

Bei den von BAUERLE an dem System Pt/YSZ/Pt durchgeführten Messungen wurde eine polykristalline Zirconiumdioxidkeramik verwendet [157]. Entspre-

chend erhält BAUERLE in der Impedanzdarstellung ein aus drei Halbkreisen bestehendes Impedanzspektrum. Zur Interpretation verwendete er ein Ersatzschaltbild bestehend aus drei in Reihe geschalteten parallelen RC-Gliedern. Der hochfrequente Halbkreis wird dem Korngrenzwiderstand mit Korngrenzkapazität, der mittlere dem Volumenwiderstand mit zugehöriger Kapazität und der niederfrequente Halbkreis dem Einbauwiderstand von Sauerstoff mit Elektrodenkapazität zugeordnet. Bei Verwendung eines YSZ-Einkristalls entfällt der erste Halbkreis. Das von BAUERLE gemessene Spektrum stellt den Idealfall dar. Je nach experimentellen Bedingungen können die Halbkreise ineinander verschachtelt sein bzw. die Kapazitäten derart klein sein, dass z. B. kein Volumenhalbkreis beobachtet wird.

Die Impedanzspektroskopie ist eine geeignete Methode zur Untersuchung der Grenzflächenkinetik an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gas. Exemplarisch sei hier die Arbeit von SCHWANDT und WEPPNER genannt, in der mit der Impedanzspektroskopie die Oberflächendiffusion von auf der Platinelektrode dissoziiertem Sauerstoff als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Grenzflächenkinetik identifiziert wird [158]. Besonders ausführlich ist das von MITTENDORFER und GAUCKLER entwickelte Modell zur Bestimmung kinetischer Parameter aus impedanzspektroskopischen Daten und zur Identifikation des Reaktionsmechanismus am System Pt/YSZ/Pt [159–161]. Das aufgestellte Modell liefert neben dem Austauschkoefizienten die Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer, die Sauerstoffadsorption, die Sauerstoffdesorption und den Oberflächendiffusionskoefizienten.

Daneben finden sich in der Literatur eine Reihe von Arbeiten, in denen mittels der Impedanzspektroskopie die Volumenleitfähigkeit von YSZ gemessen wird [68, 72, 162]. In den letzten Jahren ist bei der Suche nach Superkapazitoren auch die Doppelschichtkapazität von YSZ in das Zentrum des Interesses gerückt [89, 90].

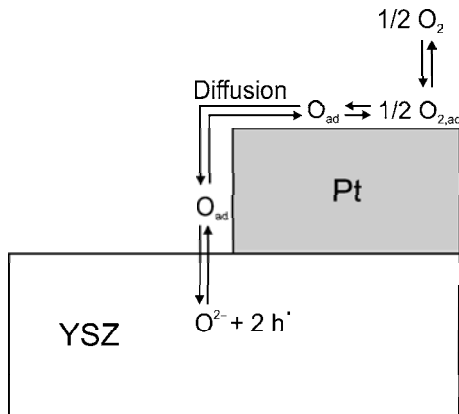


Abb. 5.6: Ein- bzw. Ausbaumechanismus von Sauerstoff an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/O₂.

5.3.3 Mechanismus des Sauerstoffein- bzw. -ausbaus an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Sauerstoff

In der Literatur werden verschiedene prinzipiell mögliche Austauschmechanismen diskutiert. Für die Phasengrenze Pt/YSZ/O₂ ist der Mechanismus in Abb. 5.6 skizziert. Beim Sauerstoffeinbau ist der erste Schritt die Adsorption des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche, an die sich unmittelbar die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls anschließt. Diese beiden Schritte lassen sich nach MITTERDORFER nicht mit einer einfachen Langmuirkinetik beschreiben, sondern erfordern die Berücksichtigung des physisorbierten Sauerstoffs [160,161]. Nach der Dissoziation diffundiert der chemisorbierte atomare Sauerstoff auf der Platinoberfläche zu der Dreiphasengrenze, wo er reduziert und in das Kristallgitter des YSZ eingebaut wird. Hierzu ist das Vorhandensein einer Sauerstoffleerstelle an der Dreiphasengrenze notwendig.

Andere denkbare Mechanismen, bei denen der Sauerstoff an der Zweiphasengrenze O₂/YSZ direkt aus der Gasphase ins YSZ oder direkt aus der Gasphase an der Dreiphasengrenze eingebaut wird, konnten experimentell ausgeschlossen werden [158,163,164]. Der Sauerstoffausbau erfolgt im Umkehrprozess.

Betrachtet man die Grenzflächenkinetik an der Zelle Pt/YSZ/Pt, so sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden [160]:

1. Bei Temperaturen größer als 800 °C ist die Ladungsübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtkinetik.
2. Es gibt Hinweise darauf, dass die Reaktionskinetik im Temperaturbereich

von 600 °C bis 750 °C durch die Oberflächendiffusion von atomarem Sauerstoff bestimmt ist.

3. Bei Temperaturen unterhalb von 500 °C ist wahrscheinlich die Dissoziation des Sauerstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Generell sind die Eigenschaften der präparierten Elektroden sehr stark von den Herstellungsbedingungen der Proben abhängig. Im mittleren Temperaturbereich findet man in der Literatur häufig differierende Messergebnisse. Insbesondere die nur schwer zugängliche Länge der Dreiphasengrenze stellt eine wichtige Größe dar. Eine Dreiphasengrenze mit definierter Länge wurde bisher nur durch die Verwendung eines Drahtes als Elektrode bzw. durch das dichte Herstellen einer Platinschicht mittels gepulster Laserdeposition realisiert [164].

Elektrodenkinetische Experimente von BOUKAMP et al., bei denen Eisen durch Ionenimplantation in den oberflächennahen Bereich des YSZ implantiert wird, deuten darauf hin, dass die Anwesenheit von Elektronen im YSZ eine bedeutende Rolle für die Grenzflächenkinetik spielt [145,165].

5.4 Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an akzeptordotiertem SrTiO₃

Als dritte Methode zur Ermittlung kinetischer Daten wurde ein Relaxationsexperiment durchgeführt. Hierzu wird ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand ein Sauerstoffpartialdrucksprung durchgeführt. Der Relaxationsvorgang bis zum Erreichen des neuen Gleichgewichtszustands wird aufgezeichnet. Als zu detektierende Größe wird die elektrische Leitfähigkeit (bzw. der elektrische Widerstand) gewählt, die mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des SrTiO₃ variiert. Der zeitliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks und des Widerstands während eines Drucksprungexperiments ist in Abb. 5.7 dargestellt. Aus der Relaxationskurve des Widerstands kann der chemische Diffusionskoeffizient sowie eine Geschwindigkeitskonstante für die Oberflächenreaktion ermittelt werden. Dieses wird im Abschnitt 5.4.2 erläutert. Im Abschnitt 5.4.1 wird der Literaturstand zur Grenzflächenkinetik von akzeptordotiertem SrTiO₃ wiedergegeben.

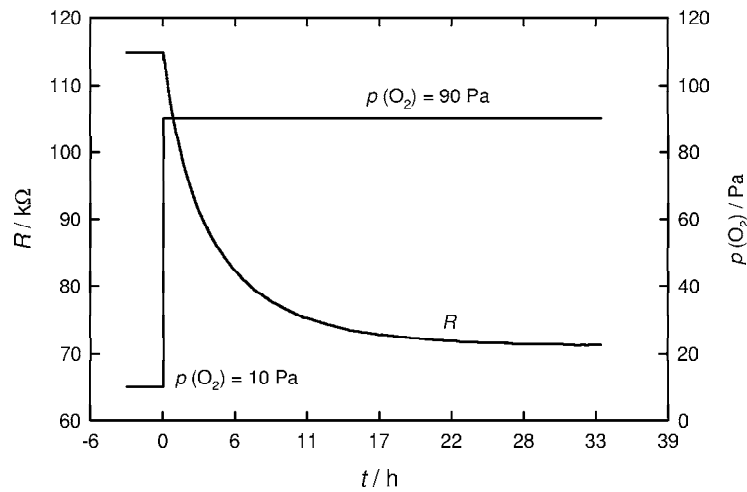


Abb. 5.7: Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks $p(O_2)$ und des elektrischen Widerstands R während eines Drucksprungexperiments zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck (Simulation für akzeptordotiertes Strontiumtitanat).

5.4.1 Literaturstand zur Grenzflächenkinetik von (Fe,Sc)-dotiertem $SrTiO_3$

Die Kinetik der Ein- bzw. Ausbaureaktion von Sauerstoff ist in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht worden [100,151,166]. Dabei hat man herausgefunden, dass alle untersuchten $SrTiO_3$ -Keramiken einen so genannten „Einfrierpunkt“ besitzen. Unterhalb der Einfriertemperatur T_E ist die Grenzflächenreaktion derart langsam, dass die Grenzfläche als praktisch undurchlässig für Sauerstoff bezeichnet werden kann. Die Einfriertemperatur beträgt für Fe-dotiertes $SrTiO_3$ ungefähr 750 K [106,167]. Dieses Verhalten eröffnet technologisch sehr interessante Möglichkeiten. So kann z. B. bei hohen Temperaturen durch gezielte Wahl der Parameter Druck und Temperatur das Defektgleichgewicht derart eingestellt werden, dass nach schnellem Abkühlen unter die Einfriertemperatur ein reiner Ionenleiter vorliegt.

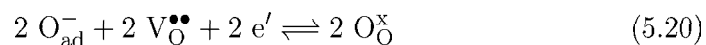
Bei Temperaturen oberhalb der Einfriertemperatur sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffein- bzw. ausbau sehr stark von den Oberflächeneigenschaften abhängig. Rauhe und frisch gebrochene Oberflächen zeigen eine deutlich schnellere Grenzflächenreaktion als polierte Proben [118]. Die Ge-

schwindigkeitskonstanten können aus chemischen Relaxationsexperimenten erhalten werden. Bei sehr hohen Temperaturen bzw. dicken Proben findet man eine diffusionskontrollierte Kinetik. Bei dünnen Proben und Temperaturen kurz über dem Einfrierpunkt ist die Kinetik oberflächenkontrolliert [116].

Die Austauschgeschwindigkeitskonstanten k^* , bestimmt aus ¹⁸O-Tracerexperimenten, liegen ca. drei Größenordnungen unter den aus chemischen Relaxationsexperimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten [166]. Wird auf die SrTiO₃-Oberfläche eine dünne poröse Schicht aus einem Metall, das eine hohe Sauerstofflöslichkeit besitzt oder ein Sauerstoffionenleiter aufgebracht, so beobachtet man eine Erhöhung der Austauschrate [166]. Im chemischen Relaxationsexperiment bewirkt eine dünne poröse Metallschicht ebenfalls eine Beschleunigung der Grenzflächenkinetik. Im Gegensatz zum Tracerexperiment muss die Beschichtung keine Sauerstofflöslichkeit zeigen, um die Grenzflächenreaktion zu katalysieren. Durch die Variation der Dotierkonzentration kann die chemische Geschwindigkeitskonstante k^δ ebenfalls beeinflusst werden. MERKLE et al. finden die Abhängigkeit $k^\delta \sim [\text{Fe}]^{-2,5}$.

Ein sehr interessanter Aspekt ist die gezielte Manipulation der Einbaukinetik von Sauerstoff durch das Bestrahlen von SrTiO₃ mit UV-Licht. Wird UV-Licht mit einer Energie, die der Bandlücke von SrTiO₃ entspricht, eingestrahlt, so werden Valenzband-Elektronen in das Leitungsband gehoben. Durch diesen Vorgang erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffeinbau je nach Temperatur um einen Faktor 2-120. [100, 151].

Ausgehend von den Ergebnissen der UV-Bestrahlungsexperimente haben MERKLE et al. drei unterschiedliche Mechanismen für die Grenzflächenreaktion vorgeschlagen. Folgenden Mechanismus halten sie aufgrund von druckabhängigen Messungen der Anfangsgeschwindigkeiten, die sie aus Relaxationsexperimenten fernab vom Gleichgewicht ermitteln, für am wahrscheinlichsten:



Bei ihren Betrachtungen setzen sie voraus, dass eine der Reaktionen 5.17 bis 5.19 den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beinhaltet. Die in dem oben genannten Mechanismus auftretenden Spezies wurden durch spektroskopische Messungen (EPR, XPS, UPS, EELS, IR) auf der Festkörperoberfläche nachgewiesen [168–171]. Bei diesen Messungen ist allerdings zu bedenken, dass es sich teilweise um UHV-Methoden handelt und zudem alle Messungen bei relativ niedrigen Temperaturen (max. 300 °C) durchgeführt wurden. Es ist fraglich, ob die gleichen Spezies auch bei Temperaturen von über 500 °C auftreten. Beispielsweise findet man bei höheren Temperaturen ein Abfallen der O_2^- -Konzentration und einen Anstieg der O^- -Konzentration. Das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung atomarer O^δ -Spezies².

Von Mikroelektrodenmessungen an Korngrenzen von $SrTiO_3$ -Polykristallen ist bekannt, dass diese eine positive Ladung aufweisen, die über Raumladungszonen in das Kristallkorn hinein abgeschirmt wird [172, 173]. Die Abschirmung erfolgt vermutlich über die Abreicherung von Sauerstoffleerstellen und Elektronenlöchern sowie die Anreicherung von Elektronen in der Raumladungszone. Das chemische Potential der Sauerstoffleerstellen ist damit an der Grenzfläche der Körner geringer [174]. An der Oberfläche scheint die Situation ähnlich zu sein. Es gibt Hinweise darauf, dass sich dort vermehrt Kationen ansammeln, die zu einer vom Sauerstoffpartialdruck unabhängigen positiven Aufladung der Oberfläche führen [100]. Somit wäre eine Abreicherung von Sauerstoffleerstellen in der Raumladungszone der Oberfläche gegenüber dem Volumen vorhanden. Dieses sollte, wie bereits in Kapitel 5.2.1 erläutert wurde, zu einer Herabsetzung der Austauschgeschwindigkeit an der Phasengrenze führen.

Zur Grenzflächenkinetik von Sc-dotiertem $SrTiO_3$ sind in der allgemein zugänglichen Literatur keine Arbeiten vorhanden. Es kann nur vermutet werden, dass sich dieses Material ähnlich dem mit Eisen dotierten $SrTiO_3$ verhält. Allerdings könnte aufgrund der höheren Leerstellenkonzentration die Grenzflächenkinetik schneller sein als bei dem mit Eisen dotierten Material.

²Es kann sich sowohl um O^- - oder O^{2-} -Ionen handeln.

5.4.2 Mathematische Beschreibung der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen

In diesem Abschnitt soll die zur Beschreibung der Leitfähigkeitsrelaxation notwendige Gleichung für die im Experiment verwendete Probengeometrie hergeleitet werden. Es wird von einer Probe mit den Kantenlängen $a \times b \times l$ ausgegangen (siehe Abb. 5.8). Die Dicke l sei wesentlich kleiner als die Seitenlängen a und

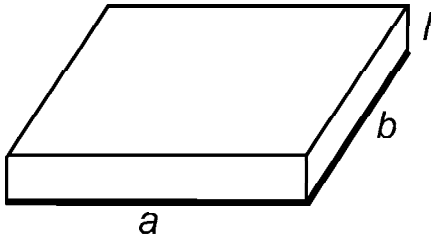


Abb. 5.8: Geometrie der verwendeten Proben. Die Unterseite ist gasdicht verschlossen. Der Sauerstoffaustausch findet vornehmlich über die Probenoberseite statt. Es gilt $l \ll a, b$.

b . Somit kann die Eindiffusion über die Seitenflächen vernachlässigt werden. An zwei gegenüberliegenden Seitenflächen ($b \times l$) sind Platinelektroden aufgebracht, über die während des Experiments kontinuierlich die Leitfähigkeit der Probe gemessen wird. Die Unterseite und zwei der Seitenflächen der Probe sind mit einer deckenden Aluminiumoxidschicht³ gasdicht verschlossen.

In Abb. 5.9 ist das zu erwartende Konzentrationsprofil in der Probe dargestellt. Zur Beschreibung des Vorgangs wird für den Transport im Festkörper vom zweiten Fickschen Gesetz ausgegangen.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \delta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.21)$$

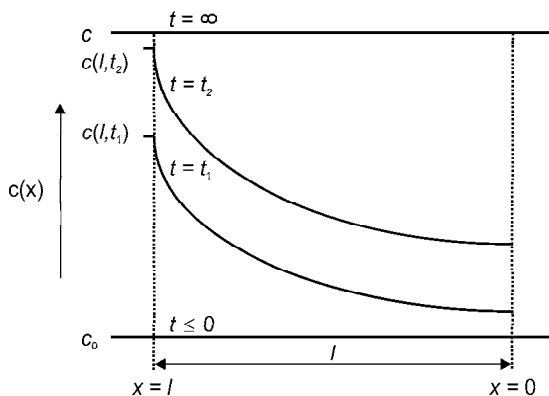


Abb. 5.9: Konzentrationsprofil in der Probe der Dicke l nach verschiedenen Zeiten t . An der rechten Seite bei $x = 0$ ist der Sauerstoffionenfluss unterbunden.

³Die Schicht wurde per *Pulsed Laser Deposition* aufgebracht.

Der chemische Diffusionskoeffizient wird hier mit D^δ und die Sauerstoffionenkonzentration mit c bezeichnet. Die Probe habe die Dicke l . Der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche bei $x = 0$ sei unterbunden. Wie auch bei der Tracerdiffusion wird für den Sauerstoffein- bzw. -ausbau an der Oberfläche eine Kinetik erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k angesetzt. Damit ergeben sich folgende Randbedingungen zur Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes.

$$J(x = 0) = 0 \quad (5.22)$$

$$J(x = l) = -D^\delta \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l} = k(c(l) - c_0) \quad (5.23)$$

Die Lösung für diese Differentialgleichung unter Beachtung der beiden Randbedingungen wird von CARSLAW [175] und CRANK [126] gegeben und lautet⁴:

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(\beta_n x/l) \exp(-\beta_n^2 D^\delta t/l^2)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos(\beta_n)} \quad (5.24)$$

mit

$$\beta_n \tan \beta_n = \frac{lk}{D^\delta} = L \quad (5.25)$$

Die relative Massenänderung in der Probe ergibt sich aus der Integration von Gleichung 5.24.

$$\frac{M(t) - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 D^\delta t/l^2)}{(\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L))} \quad (5.26)$$

Bei relativ kleinen p_{O_2} -Änderungen kann die Beweglichkeit der Elektronen und der Anionen im Gitter als konstant angesehen werden. Unter Annahme einer linearen Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Sauerstoffionenkonzentration bzw. der Leerstellenkonzentration in der Probe ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{c(x, t) - c_0}{c_\infty - c_0} dx = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 D^\delta t/l^2)}{(\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L))} \quad (5.27)$$

⁴Die Lösung des hier beschriebenen Diffusionsproblems ist identisch mit der Lösung für die Eindiffusion von Sauerstoff in eine Probe der Dicke $2l$ von zwei Seiten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung für die Einbaureaktion. Siehe dazu auch [175], Seite 120.

Der Quotient der Leitfähigkeiten (jeweils abzüglich der Anfangsleitfähigkeit σ_0) wird als Relaxationsgrad θ bezeichnet. Bei $\theta = 0$ ist das System im Ausgangszustand, bei $\theta = 1$ ist es nach einem Partialdrucksprung wieder relaxiert.

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \theta \quad (5.28)$$

6 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau mit den dafür konstruierten Probenhaltern beschrieben. Zur Plasmaerzeugung wurde bewusst eine induktive Einkopplung der Radiofrequenz gewählt, da sie es ermöglicht, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, eine elektrodenfreie Anordnung zu realisieren. Hierbei kann ein metallischer Probenhalter problemlos in die Entladung eingebracht werden.

Die gesamte Apparatur wurde vom Autor geplant und aufgebaut. Als Vorlage für den Reaktor diente dabei ein ähnlicher Aufbau, der im Rahmen der Doktorarbeit von VENNEKAMP verwendet wurde [48]. Allerdings unterscheidet sie sich erheblich von dem von VENNEKAMP verwendeten Aufbau. Die hier vorgestellte Anlage ist fast vollständig automatisiert und für Hochtemperatur-Experimente optimiert. Zudem ist sie modular aufgebaut, sodass je nach Experiment verschiedene Probenhalter integriert werden können. Sie gestattet außerdem Sondenmessungen bei gleichzeitig eingebautem Probenhalter durchzuführen.

Teile der nicht kommerziell erhältlichen Elektronik wurden von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover sowie von der Elektronikwerkstatt der Physikalischen Chemie der Universität Gießen gebaut. Die feinmechanischen Arbeiten wurden komplett von der Feinmechanikwerkstatt der Physikalischen Chemie in Gießen ausgeführt.

6.1 Der Aufbau der RF-Plasmaapparatur

Kern der Plasmaapparatur ist der ca. 25 cm hohe Plasmareaktor (Durchmesser 10 cm) der aus einem SiO₂-Glasrohr besteht, das sich zwischen zwei Edelstahlplatten befindet. Um das Glasrohr herum befindet sich eine Kupferspule, über die die Radiofrequenzleistung induktiv an den Reaktor angekoppelt wird.

Die Radiofrequenz (13,56 MHz) wird von einem Radiofrequenzgenerator (Firma Hüttinger, Modell PFG 300, max. Leistung 300 W) erzeugt. Um eine optimale Leistungsaufnahme durch das Plasma zu erhalten, wird eine Matchbox (Firma Hüttinger, Modell PFM 1500A) verwendet, die den Schwingkreis derart optimiert, dass die Rückstreuleistung minimal wird. Die real eingekoppelte Leistung wird vom RF-Generator erfasst und angezeigt. Die Dichtheit des Reaktors ist besser als $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar·l/s. Eine Schaltskizze der Plasmaapparatur und eine Skizze des Reaktors finden sich in den Abbildungen 6.2 und 6.3.

Zur Vakuumerzeugung wird eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer Vacuum, DUO 005) verwendet. Die Pumpleistung kann durch ein vorgeschaltetes Nadelventil beliebig herabgesetzt werden. Die Druckmessung erfolgt mit einem Baratron-Druckaufnehmer (Firma MKS, Modell 121AA). Mit dem Druckaufnehmer lassen sich Drücke zwischen 0,1 Pa und 1000 Pa messen. Die Gaszuführung erfolgt durch drei automatische Massenflussregler (Firma MKS). Es lassen sich sowohl Reingase als auch Gasgemische aus bis zu drei Komponenten in den Reaktor geben. Durch die Rückkopplung des Signals vom Druckaufnehmer mit den Massenflussreglern ist es möglich, einen konstanten Druck im Reaktor bei einem zeitlich nahezu konstanten Volumenstrom einzustellen. Der Reaktor kann daher sowohl als *Batch*- sowie als CSTR-Reaktor¹ betrieben werden. Niedertemperaturplasmen können im Druckbereich von 10 Pa bis 800 Pa erzeugt werden.

Über einen Flansch in der Bodenplatte können verschiedene Probenhalter in den Reaktor eingebaut werden. Diese werden im Folgenden Abschnitt vorgestellt. Mit einem Lichtleiter kann direkt am SiO₂-Glasrohr die Plasmastrahlung abgegriffen und in ein Emissionsspektrometer geleitet werden. Mittels einer IR-Diode ist es möglich, bei Kenntnis des Emissionsgrades der Probe, Temperaturmessungen an der in der Reaktormitte positionierten Probe vorzunehmen. Die Messwerterfassung und Steuerung der Anlage erfolgt mit selbst programmierten Programmen auf Basis der Softwareplattform *LabView* (National Instruments).

¹ *Continuous Stirred Tank Reactor*



Abb. 6.1: Foto der aufgebauten RF-Plasmaapparatur. Links im Bild befindet sich der Messrechner, daneben der Einbauschränk mit den Steuergeräten und rechts davon das Gestell mit dem Plasmareaktor. Der Reaktor befindet sich in der rechten Hälfte des Gestells. Im linken Teil sind die Gasversorgung und das Anpassungsnetzwerk untergebracht.

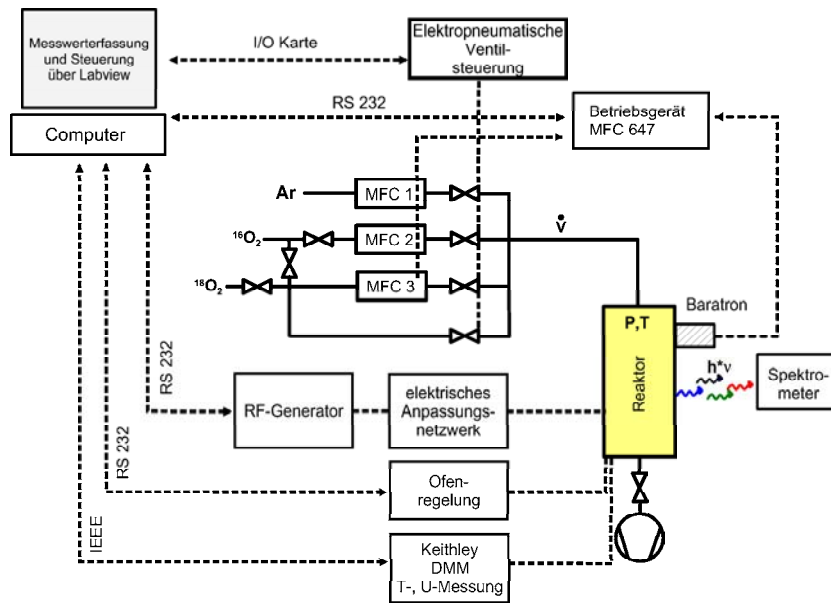


Abb. 6.2: Schaltskizze der aufgebauten RF-Plasmaapparatur.

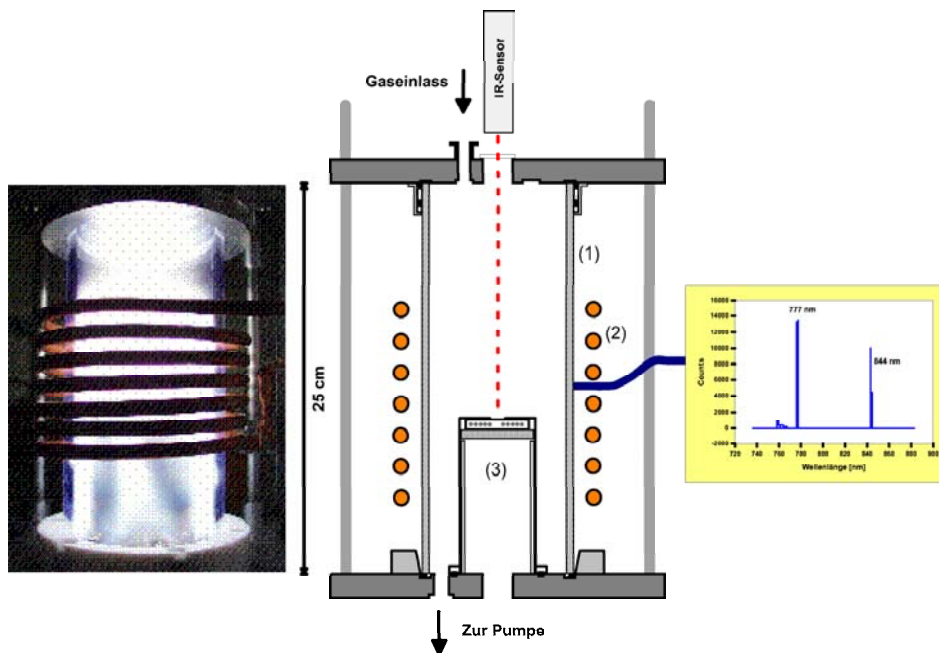


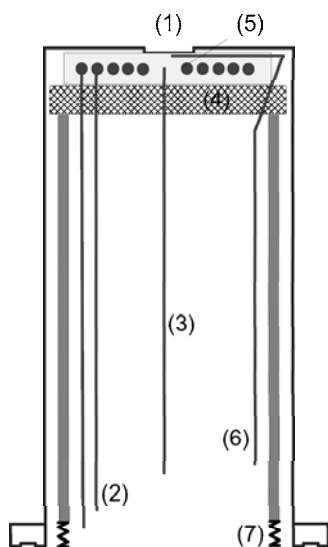
Abb. 6.3: Links: Foto eines gezündeten Sauerstoffplasmas, Rechts: schematischer Aufbau des RF-Reaktor mit eingebauten Probenhalter. (1) SiO_2 -Glasrohr, (2) Kupferspule zur Einkopplung der Radiofrequenz, (3) Probenhalter für Austauschexperimente.

6.2 Vorstellung der verwendeten Probenhalter und der Doppelsonde

In diesem Abschnitt werden die drei vom Autor konstruierten Probenhalter sowie die Doppelsonde kurz vorgestellt und erläutert. Die zum Bau notwendigen feinmechanischen Arbeiten wurden von der institutseigenen Werkstatt durchgeführt. Der Zusammenbau, die Verlegung der Elektroden und Abdichtung erfolgte in Eigenarbeit.

6.2.1 Aufbau des Probenhalters für die Tracerexperimente

Für die Isotopenaustauschexperimente wird ein Probenhalter benötigt, mit dem Temperaturen von bis zu 600 °C erreicht werden können. Außerdem sollte er sich nach dem Abschalten der Heizleistung möglichst schnell abkühlen, um das so genannte Einfrieren des Diffusionsprofils in der Probe nach dem Tracerexperiment besonders schnell zu ermöglichen.



- (1) Probenfläche
- (2) Zuleitungen Heizelement
- (3) Thermoelement für Heizungsregelung
- (4) Aluminiumoxid-Keramik
- (5) Heizelement
- (6) Thermoelement zur Messung der Proben-temperatur
- (7) Feder

Abb. 6.4: Probenhalter für die ^{18}O -Austausch-experimente

Der konstruierte Probenhalter (siehe Abb. 6.4) besteht aus einem Heizelement (5), welches auf einer Aluminiumoxidscheibe² (4) liegt. Diese wird von einem Edelstahlrohr, das am unteren Ende Federn (7) besitzt, nach oben gedrückt. Dadurch wird das Heizelement in der Mitte gegen die Aussparung im Deckel

²Die Aluminiumoxidscheibe dient dazu, den Wärmefluss vom Heizelement zum Edelstahlrohr herabzusetzen

des Probenhalters gedrückt. Der Deckel des Probenhalters ist an dieser Stelle (1) nur 0,1 mm dick. Die Probe wird in die vorhandene Vertiefung gelegt. Da zu Beginn der Arbeit keinerlei Erfahrungen mit der Temperaturmessung mit einem Thermoelement in einem Plasma vorlagen, wurde das Thermoelement zur Messung der Proben temperatur mit in den Proben topf eingebaut (6). Es befindet sich direkt unter der Aussparung für die Proben. Ein weiteres Thermoelement (5) dient zur Regelung der Heizung.



Abb. 6.5: Foto des Probenhalters für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Tracerexperimente.

6.2.2 Aufbau des Probenhalters für die Impedanzspektroskopie

Der Probenhalter für Impedanzmessungen ist im Gegensatz zu dem Heiztisch für die Austauschexperimente deutlich komplizierter aufgebaut. Eine Skizze des Probenhalters ist in Abb. 6.6 zu sehen. Die Probe, auf die zuvor Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode aufgebracht wurden, befindet sich im Zentrum eines runden Heizelementes. Die Heizung der Probe erfolgt in diesem Aufbau von der Seite. Die Unterseite der Probe ist Teil eines Faradaykäfigs. Auf dieser Probenseite sollte daher kein Plasma zünden, so dass hier immer eine feste Referenz mit 100 Pa Sauerstoffdruck (bzw. Druck im Reaktor) vorhanden ist. Die Proben temperatur wird sowohl mit einem abgeschirmten Thermoelement, das von unten an die Probe drückt (elektrisch isoliert), als auch mit einem Infrarotsensor von oben gemessen.

Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt über einen Platinring (Arbeitselektrode) und zwei Platinhalbkreise (Referenz- und Gegenelektrode), die auf den aufgesinterten Elektroden aufliegen. Die Elektrodenzuleitungen werden in abgeschirmten Platinleitungen aus dem Reaktor herausgeführt und enden an selbst gebauten RF-Filtern (Tiefpässe). Die RF-Filter sind derart konstruiert, dass sie Wechselspannungen mit Frequenzen oberhalb von 1 MHz herausfiltern, sodass die Impedanzmessbrücke von einer durch die Plasmaerzeugung induzierten RF-Spannung von 13,56 MHz unbeeinflusst bleibt.

Die mit dem Probenhalter maximal erreichbare Probentemperatur beträgt ca. 700 °C.

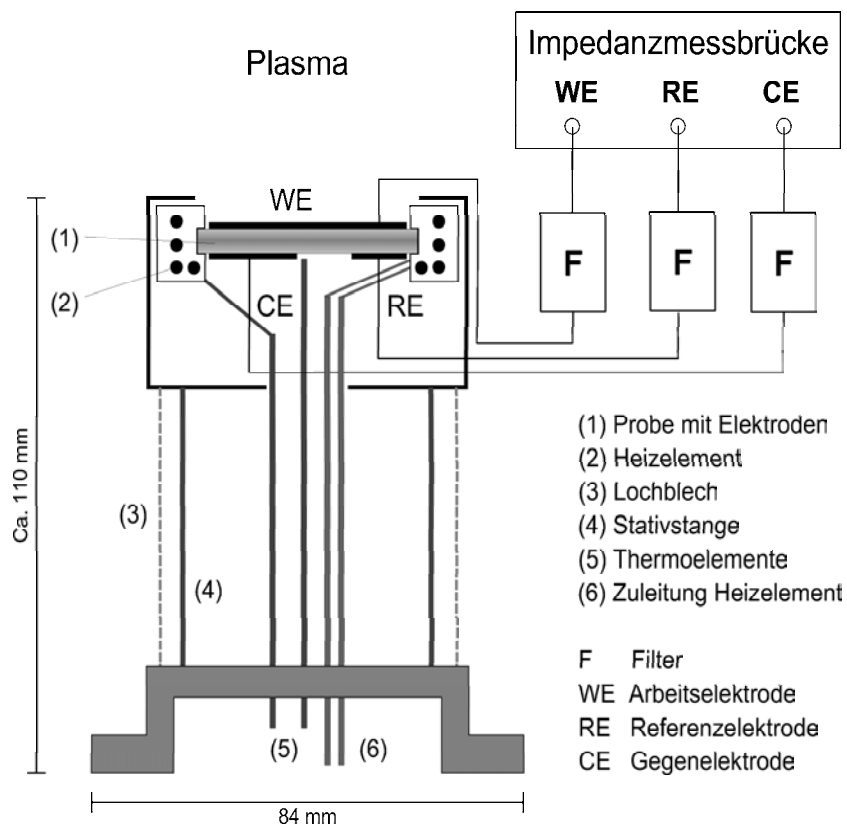


Abb. 6.6: Skizze des Probenhalters für impedanzspektroskopische Messungen im Plasma.



Abb. 6.7: Foto des Probenhalters für die impedanzspektroskopischen Messungen.

6.2.3 Aufbau des Probenhalters für Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen

Der Probenhalter für die Leitfähigkeitsmessungen stellt den aufwändigsten aller vorhandenen Probenhalter dar. Es handelt sich um einen Heiztischaufbau, der es gestattet, auf der Heizplatte eine Probe für eine Vierpunktmessung zu positionieren. Zur Temperaturmessung sind drei Thermoelemente integriert. Eines befindet sich unmittelbar über der Heizspirale, ein weiteres unterhalb der Probe, und das Dritte ragt ca. 1 cm in das Plasma hinein. Diese Anordnung soll es ermöglichen, Aussagen über maximale und minimale Temperaturen der Probe zu treffen. Aufgrund des Heiztischaufbaus kommt es zur Ausbildung von starken Temperaturgradienten an der Probe. Der Probenhalter ist in Abb. 6.8 dargestellt. In Abb. 6.9 ist ein Foto des Oberteils mit eingebauter Probe zu sehen.

Die Elektrodenzuleitungen bestehen aus temperaturbeständigen und abgeschirmten Signalübertragungskabeln der Firma Thermocoax (Hamburg). Die Probenkontaktierung erfolgt über Platindrähte. Die Elektroden werden seitlich durch vier kleine Keramikröhrchen mit vier kleinen Sprungfedern angedrückt.

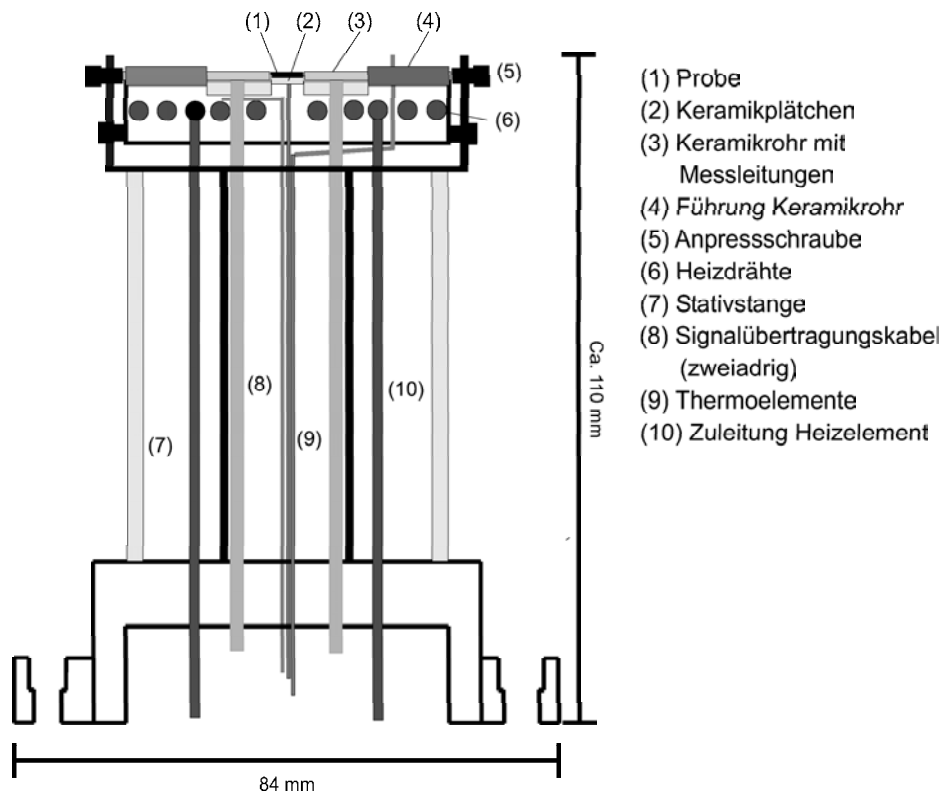


Abb. 6.8: Skizze des Probenhalters für Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (Querschnitt).

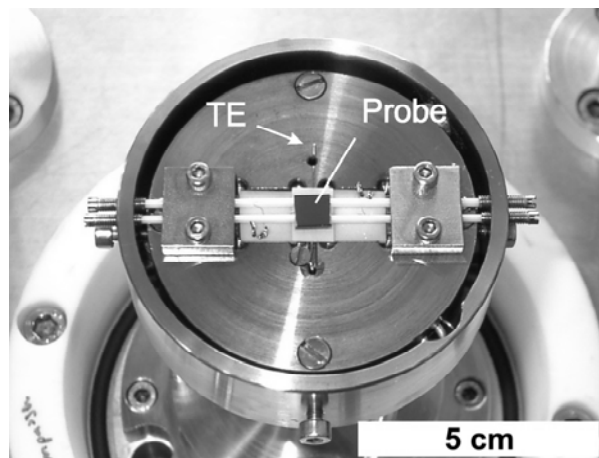


Abb. 6.9: Foto des Probenhalters für die Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (Aufsicht).

TE = Thermoelement

6.2.4 Aufbau der Doppelsonde

Da kommerziell erhältliche Doppelsonden für den selbst gebauten Plasmareaktor zu groß sind, wurde eine eigene Sonde konstruiert. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Metallzylinder durch den zwei Platinelektroden (Drahtdurchmesser $100\ \mu\text{m}$), die sich wiederum in Keramikröhrchen befinden, geführt wurden. Die Platinelektroden ragen an dem Ende, das sich im Plasma befindet, ca. 10 mm aus dem Keramikröhrchen heraus. Der Abstand der beiden Sondendrähte zueinander beträgt ebenfalls 10 mm. Mit einer Strom-/Spannungsquelle der Firma Keithley (Modell 2400) können in beliebigen Spannungsintervallen Strom-/Spannungskennlinien aufgenommen werden. Die Messwerte werden vom Messrechner erfasst. Zur Temperaturmessung ist in dem Metallzylinder ein gekapseltes Thermoelement integriert, das ebenfalls in das Plasma hineinragt. Der Abstand zu den Sondendrähten wurde so gewählt, dass das Thermoelement die Leitfähigkeitsmessungen nicht beeinflussen sollte.

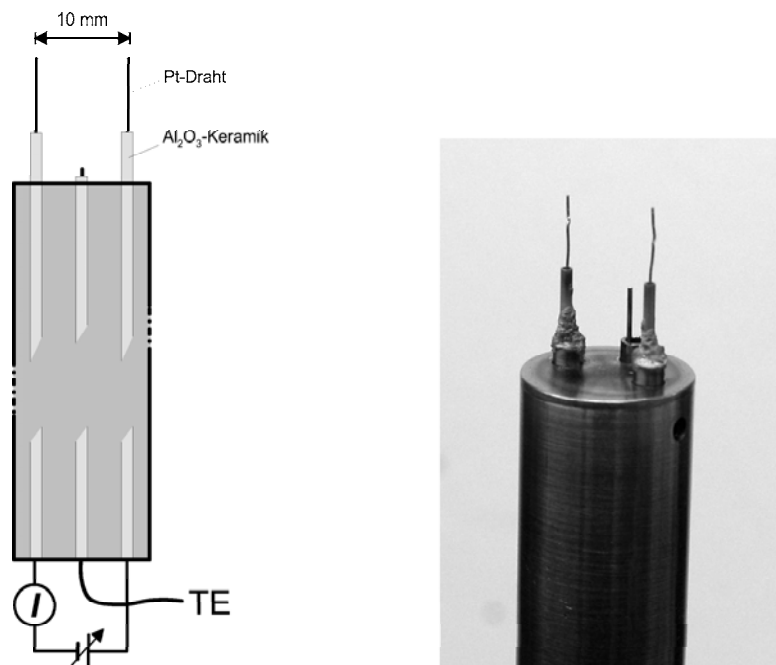


Abb. 6.10: Links: Skizze der selbstgebauten Doppelsonde. Die Sondendrähte sind in einer Aluminiumoxidkeramik geführt, bestehen aus Platin und ragen ca. 1 cm in das Plasma hinein. TE = Thermoelement. Rechts: Foto des oberen Teils der Doppelsonde.

6.3 ^{18}O -Versorgung

In der Abb. 6.11 ist der für die $^{18}\text{O}_2$ -Versorgung relevante Teil aus der Gesamtanordnung dargestellt. Das Sauerstoffisotop $^{18}\text{O}_2$ wurde von der Firma Linde (München) bezogen. Der Sauerstoff befindet sich in einer Kleinstahlflasche (Volumen 0,75 L bei Standarddruck, Druck bei Lieferung 3,5 bar) und hat eine Reinheit von 99,9 %. Die Flasche wird direkt an das vorhandene Gasversorgungssystem angeschlossen. Das Gasversorgungssystem kann über eine Bypassleitung, die zum Reaktor führt, vor dem Einlassen der Gase evakuiert und gespült werden. Zu Beginn der Experimente wurden alle Leitungen mehrfach mit dem Prozessgas gespült. Der Sauerstofftracer wird über einen Massendurchflussregler (MFC 3) direkt in den zuvor evakuierten Reaktor eingelassen. Dabei sind zwei verschiedene Betriebszustände möglich. Der Reaktor kann zum einen als normaler Rührkesselreaktor betrieben werden (*Batch*-Reaktor). Hierzu wird zu Beginn des Experiments einmalig der Sauerstofftracer bis zum gewünschten Druck eingelassen und anschließend alle Ventile geschlossen. Dabei tritt das Problem auf, dass beim Zünden des Plasmas der Druck durch Erwärmung und Dissoziation des Sauerstoffs stark ansteigt. Dem kann durch gezieltes Abpumpen entgegengewirkt werden. Aufgrund des kontinuierlichen Erwärmens des Reaktors findet im Verlauf des Experiments ein Anstieg des Drucks um weitere 10 % vom Absolutwert statt.

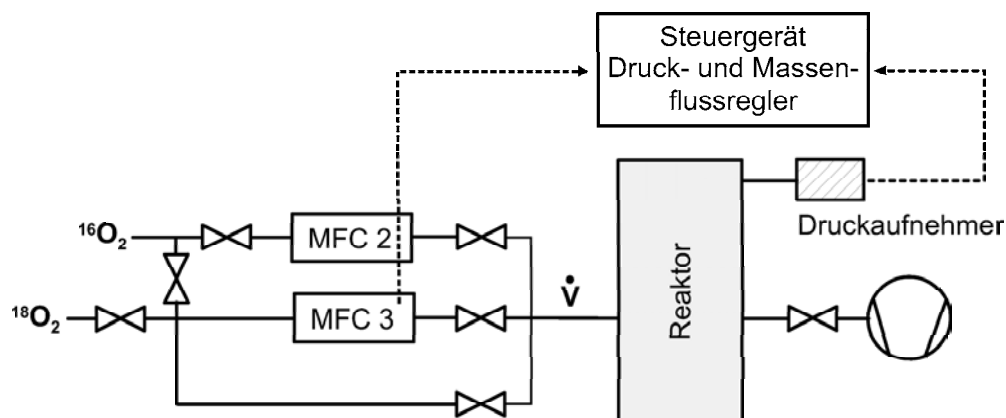


Abb. 6.11: Fließdiagramm der ^{18}O -Versorgung. Eingezeichnet sind nur die dafür notwendigen Komponenten. Der Gesamtaufbau ist der Abb. 6.2 zu entnehmen.

Der so genannte *Batch*-Betrieb stellt eine preiswerte Prozessführung dar, da

der Reaktor nur einmal mit dem teuren Tracergas gefüllt werden muss. Neben dem Nachteil des Druckanstiegs tritt aber auch noch das Problem auf, dass sich bei hohen Austauschraten die Konzentration des Tracers im Reaktor verändert. Daher wurde in den meisten Experimenten im Durchflussreaktor-Betrieb (CSTR) gearbeitet. Nach dem Gaseinlass wurde das Ventil zur Pumpe geöffnet und die Pumpleistung sehr stark gedrosselt. Während des gesamten Experiments wurde so der Plasmareaktor von einem Sauerstoffstrom von durchschnittlich 0,2 ml/min durchströmt (normiert auf Standardbedingungen). Durch die Rückkopplung des Druckaufnehmersignals mit dem Massenflussregler über das Steuergerät, das einen PID-Regler integriert hat, kann der Druck konstant gehalten werden.

Bei der Konstruktion der Anlage wurde auch in Betracht gezogen, das im Experiment umgesetzte Sauerstoffisotop aufzufangen, um es erneut im Experiment einsetzen zu können. Da nur eine Messreihe mit Tracerexperimenten mit einem vergleichsweise geringen Sauerstoffumsatz geplant war, ist eine Wiederverwertung jedoch ökonomisch nicht vertretbar. Die Austauschexperimente wurden bei 100 Pa - 200 Pa Sauerstoffdruck durchgeführt. Dieser niedrige Druck ist durch das Plasma vorgegeben. Bei deutlich höheren Drücken wird die Ionen- und Neutralteilchentemperatur im Reaktor zu groß. Der kleine Druck hat zur Folge, dass in jedem Experiment nur ungefähr 30 ml Sauerstoff verbraucht werden. Die Investitionskosten für eine Absorberanlage und ein Massenspektrometer zur Analyse der Isotopenzusammensetzung übersteigen deutlich die Anschaffungskosten des Sauerstofftracers.

7 Plasmadiagnostik an der aufgebauten RF-Apparatur

7.1 Optische Emissionspektroskopie

Die optische Emissionspektroskopie ist, wie in Kapitel 3 geschildert, eine einfache und schnelle Methode, um analytische Informationen über die Gasentladung zu erhalten. Für die Messungen wurde ein Spektrograph Modell MS257 der Firma L.O.T. Oriol (Darmstadt) verwendet. Es handelt sich hierbei um einen 1/4 m Monochromator mit vier Gittern, die auf einem automatisierten Drehturm sitzen. Für die Untersuchungen standen Plangitter mit Strichzahlen von 150 1/mm, 1200 1/mm, 1800 1/mm und 2400 1/mm zur Verfügung. Weitere Angaben zu den Gittern finden sich in Tab. 7.1. Die Detektion erfolgte mittels einer Digitalkamera (16 Bit CCD mit 1024x256 Pixeln; Andor Technology; Typ: DV 420). Der CCD-Kamerachip wurde bei den Messungen mittels einer Peltierkühlung auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Licht wird vom Reaktor über eine Glasfaser zum Spektrometer geführt. Der verwendete Aufbau erlaubt je nach Gitter Emissionsmessungen im Wellenlängenbereich von 190-1400 nm. Untersuchungen bei kleineren Wellenlängen sind nicht möglich und sinnvoll, da zum einen der Lichtleiter und das SiO_2 -Glasrohr hier stark absorbieren und zum anderen die Effizienz der verwendeten Gitter zu gering wird.

In Abb. 7.1 ist das Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas abgebildet. Es handelt sich um ein Linienspektrum. Eine theoretisch mögliche Kontinuumsstrahlung wird nicht beobachtet. Da die abgebildeten Übersichtsspektren aus einzelnen Teilspektren zusammengesetzt wurden, kommt es zu einer leichten Variation des Untergrundsignals (Rauschen). Die beiden das Linienspektrum dominierenden Linien liegen bei den Wellenlängen 777 nm und 844 nm. Sie sind

Nr.	Liniendichte [l/mm]	Typ	Linie Effizienz	Blaze Wellenlänge [nm]	Wellenlängen- bereich [nm]
1	150	Gitter	70 %	300	190-800
2	1200	Gitter	80 %	350	200-1400
3	1800	holographisch	65 %	500	300-1050
4	2400	holographisch	65 %	250	200-700

Tabelle 7.1: Angaben zu den verwendeten Gittern gemäß Hersteller [176].

der Abregung von atomarem Sauerstoff zuzuordnen. Bei 760 nm bis 770 nm tritt das Rotationsspektrum der verbotenen Rotationsübergänge des Sauerstoffs auf. Diese werden im Plasma durch das elektromagnetische Wechselfeld und die damit verbundene temporäre Ausbildung von Dipolen angeregt. Daneben sind weitere weniger stark ausgeprägte Banden der Spezies O^+ und O_2^+ vorhanden. Unterhalb einer Wellenlänge von 400 nm sind keine Emissionslinien vorhanden.

Stickstoff besitzt im Vergleich zum Sauerstoff sehr intensive Emissionslinien. Bereits geringe Verunreinigungen von Stickstoff sind daher im Emissionsspektrum detektierbar. In Abb. 7.2 ist das Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas nach dem Schließen, Evakuieren und zweifachen Spülen des Reaktors mit Sauerstoff abgedruckt. Die auftretenden Linien im Bereich von 280 nm bis 500 nm sind, wie aus Vergleichsmessungen ersichtlich, eindeutig vorhandenem Stickstoff zuzuordnen. Ein verunreinigtes Sauerstoffplasma kann von einem erfahrenen Beobachter in der Regel mit bloßem Auge erkannt werden. Reine Sauerstoffplasmen leuchten pfahlblau, während Stickstoffplasmen intensiv orange leuchten.

Neben der Detektion von Plasmaspezies erlaubt die Emissionsspektroskopie aber auch Aussagen darüber, wann ein stabiler Plasmazustand erreicht ist. In der Abb. 7.3 ist eine Reihe von Spektren abgebildet, welche unmittelbar nach dem Zünden des Plasmas aufgenommen wurden. Der Zeitabstand zwischen den einzelnen Spektren beträgt 0,5 s, die Aufnahmedauer jedes einzelnen Spektrums 0,2 s. Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden dem atomaren Sauerstoff zuzuordnenden Linien bei 777 nm und 844 nm bereits nach ca. 10 Sekunden ihr Maximum erreicht haben. Durch das Nachregeln des Drucks durch den PID-

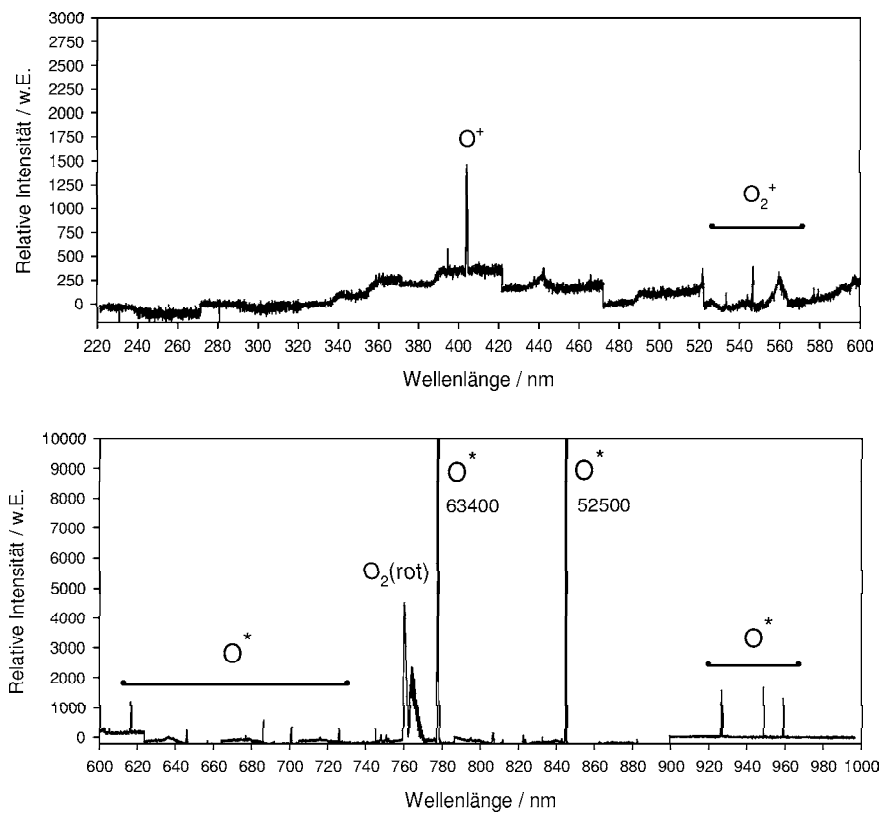


Abb. 7.1: Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas bei $p = 100$ Pa und $P = 100$ W mit eingebautem Probenhalter. Da es sich um ein aus mehreren Einzelspektren zusammengesetztes Spektrum handelt, sind Unstetigkeiten im Untergrund vorhanden.

Regler variiert die Fläche der beiden Linien in der ersten Minute nach dem Zünden des Plasmas noch leicht. Wesentliche Änderungen sind jedoch nicht erkennbar. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich die Gleichgewichte der in Tab. 2.2 und Tab. 2.3 aufgelisteten Reaktionen relativ schnell einstellen.

In Abb. 7.4 sind die relativen Linienflächen der Linien bei 777 nm und 844 nm gegen die RF-Leistung aufgetragen. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, steigt die Fläche, die proportional zu der Emission von Photonen und somit auch proportional zur vorhandenen atomaren Sauerstoffkonzentration ist, bei beiden Linien mit steigender RF-Leistung an. In erster Näherung handelt es sich um einen linearen Anstieg der Linienflächen mit der RF-Leistung. Beim genaueren Betrachten der Kurven erkennt man, dass diese Wendepunkte bei einer RF-Leistung von $P = 140$ W aufweisen.

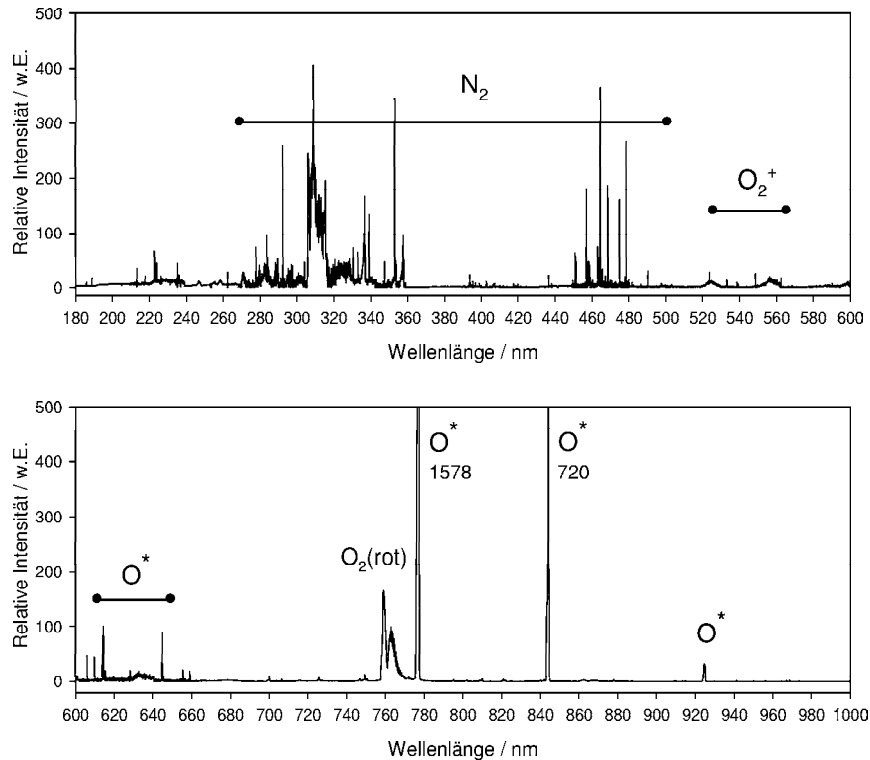


Abb. 7.2: Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas mit Stickstoffverunreinigung bei $p = 100 \text{ Pa}$ und $P = 100 \text{ W}$ mit eingebautem Probenhalter.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Sauerstoffplasma atomarer Sauerstoff vorhanden ist. Seine Konzentration steigt mit steigender RF-Leistung an. Bereits 10 s nach dem Zünden des Plasmas wird eine konstante Konzentration an atomarem Sauerstoff erreicht. Im folgenden Abschnitt wird versucht, mittels Aktinometrie eine absolute Sauerstoffkonzentration zu ermitteln.

7.1.1 Aktinometrie

Damit die Aktinometrie zu richtigen Ergebnissen führt, müssen die drei in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Bedingungen erfüllt sein. Die Überprüfung, ob jede einzelne der drei Voraussetzungen gegeben ist, ist experimentell sehr aufwändig und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Für den Fall, dass alle drei Bedingungen erfüllt sind, sollte folgendes Verhalten beobachtet

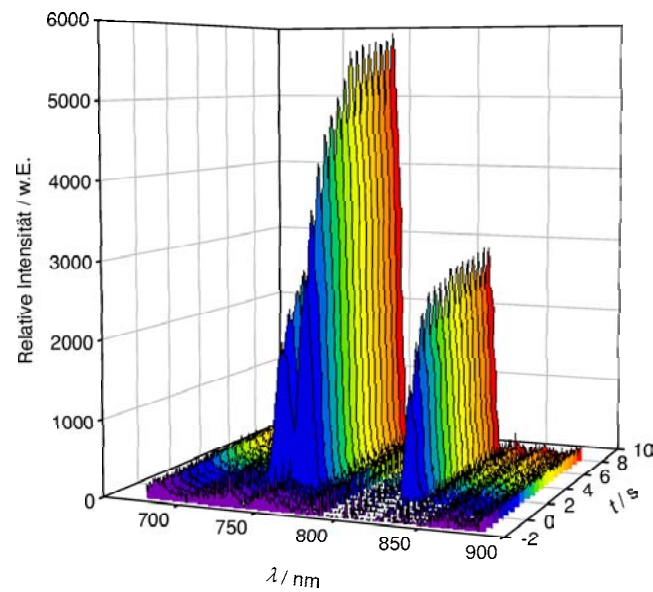


Abb. 7.3: Zeitliche Veränderung der Linien bei 777 nm und 844 nm nach dem Zünden eines Sauerstoffplasmas. Das Plasma wurde bei $t = 0$ s gezündet. Da zur Spektrenaufnahme das Gitter mit einer Liniendichte von 150 l/mm genutzt wurde, ist das Rotationsspektrum nicht aufgelöst. $p = 150$ Pa, $P = 150$ W.

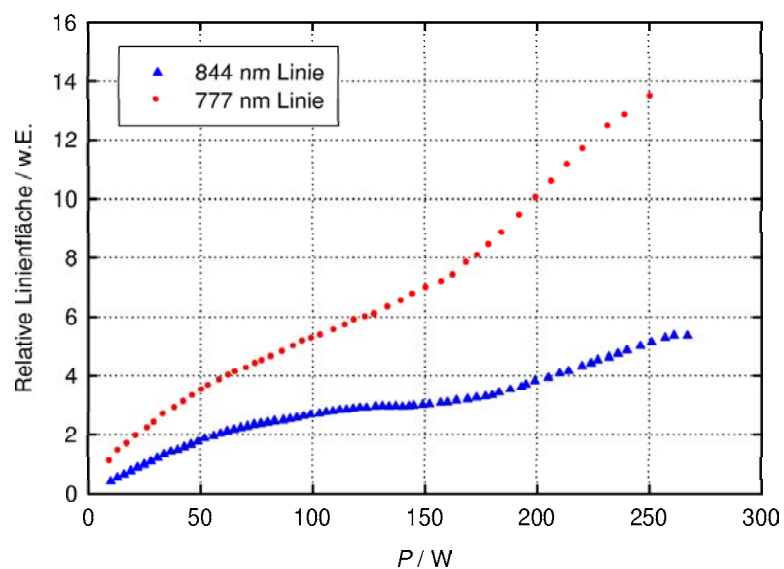


Abb. 7.4: Relative Flächenänderung der beiden Sauerstofflinien bei 777 nm und 844 nm mit steigender RF-Leistung. $p(\text{O}_2) = 100$ Pa, Liniendichte des Gitters = 1800 l/mm.

werden:

1. Eine Linie des Aktinometers, die von Photonen hervorgerufen wird, die von einem angeregten Argonatom stammen, sollte sich bei steigender RF-Leistung proportional zur Elektronentemperatur verhalten. Da die Elektronentemperatur hier (vergleiche Kapitel 7.2) nahezu linear mit der RF-Leistung ansteigt, sollte die Fläche der Aktinometerlinie annähernd linear mit der RF-Leistung ansteigen.
2. Das Verhältnis der Linienflächen der Aktinometerlinie zur Sauerstofflinie (777 nm und 844 nm) sollte mit steigender RF-Leistung konstant bleiben. D.h. auch die Linienflächen der atomaren Sauerstofflinien sind proportional zur Änderung der Elektronentemperatur bei steigender RF-Leistung.
3. Für den Fall, dass beide Sauerstofflinien zur Auswertung herangezogen werden können, sollten die beiden Linienflächen bei gleicher RF-Leistung gleich groß sein.

Durch Experimente mit dem Aktinometergas Argon wurde überprüft, ob das erwartete Verhalten auch tatsächlich beobachtet wird. Argon besitzt eine Linie bei 750 nm, hervorgerufen durch angeregte Argonatome, die durch Photonenemission in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen. Das angeregte Argon wird hierbei durch Elektronenstoßanregung nach folgender Gleichung erzeugt:



In Abb. 7.5 sind die relativen Linienflächen eines Aktinometerexperiments mit 5,7 % Argon im Sauerstoffstrom gegen die RF-Leistung aufgetragen. Vergleichend dargestellt sind die Flächen der Argonlinie bei 750 nm sowie der Sauerstofflinien bei 777 nm und 844 nm. Mit steigender RF-Leistung steigt die Fläche der Argonlinie annähernd linear an. Für RF-Leistungen kleiner als 150 W wird dieses Verhalten auch für die Flächen der beiden atomaren Sauerstofflinien beobachtet. Oberhalb von 150 W knickt die Gerade jedoch ab und hat eine größere Steigung. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass ab dieser Leistung der

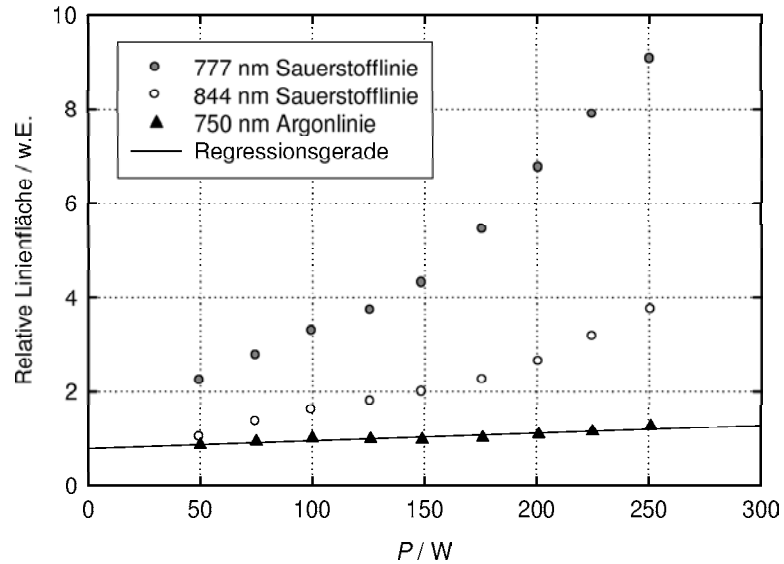


Abb. 7.5: Auftragung der relativen Linienflächen der Sauerstofflinien bei 777 nm und 844 nm und der Argonlinie bei 750 nm aus einem Aktinometriexperiment mit 5,7 % Argon. $p(\text{Gesamt}) = 100 \text{ Pa}$, Liniendichte Gitter = 1800 l/mm.

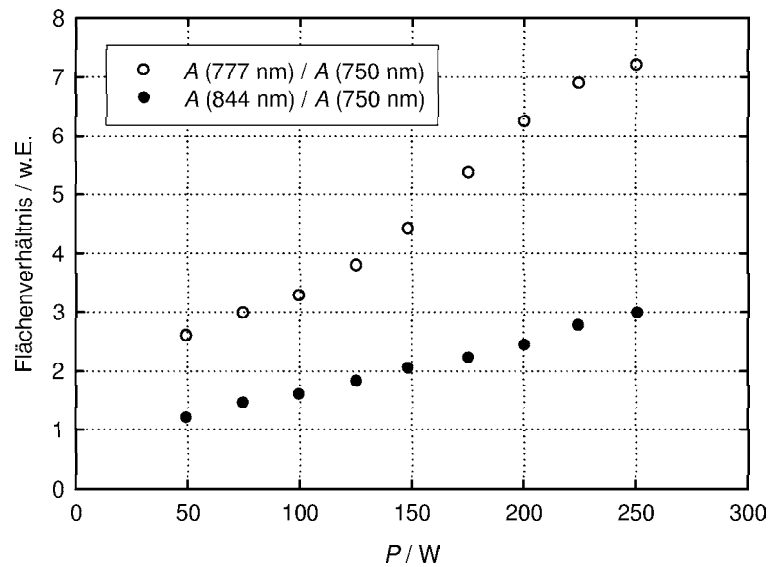


Abb. 7.6: Flächenverhältnisse der Linien aus Abb. 7.5. Aktinometriexperiment mit 5,7 % Argon.

Anregungsmechanismus für den atomaren Sauerstoff wechselt bzw. die Anregung sowohl über den dissoziativen als auch den Elektronenstoßanregungsmechanismus erfolgt. Außerdem sind die Flächenverhältnisse der Sauerstofflinien zur Argonlinie nicht konstant, sondern steigen mit der Leistung an (siehe Abb. 7.6). Geht man davon aus, dass sowohl der angeregte atomare Sauerstoff als auch das angeregte Argon durch den gleichen Anregungsmechanismus entstanden sind, so wäre ein konstantes Verhalten zu erwarten. Somit sind die beiden atomaren Sauerstofflinien für das Aktinometriexperiment nicht verwendbar. Die Aktinometrie mit dem Aktinometergas Argon ist damit in der konstruierten Apparatur als Methode zur Bestimmung der atomaren Sauerstoffkonzentration nicht geeignet.

7.1.2 Messung der Rotationstemperatur

Die Intensität I einer Spektrallinie hängt von der Anzahl der Moleküle im jeweiligen Anregungszustand ab. Bei einer gegebenen Temperatur lässt sich die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Zustände über eine Boltzmann-Statistik beschreiben. Dabei muss berücksichtigt werden, dass nach der Quantentheorie jeder Zustand des Systems mit dem Gesamtdrehimpuls J aus $(2J+1)$ zusammenfallenden Zuständen besteht. Die Intensität jeder aus einem Rotationsübergang vom unteren Niveau J' in das obere Niveau J'' stammenden Spektrallinie ist damit gegeben als:

$$I_{J''}^{J'} = C S_{J''}^{J'} \exp\left(\frac{-F_{J'} hc}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

mit

$$F_{J'} = B_{v'=0} J'(J' + 1) - \vartheta_{v'=0} [J'(J' + 1)]^2 \quad (7.3)$$

B ist die so genannte Rotationskonstante und beträgt für das Sauerstoffmolekül $B_{v'=0} = 1,39138 \text{ cm}^{-1}$. Die Dehnungskonstante ϑ berücksichtigt, dass nach dem Modell des nicht-starren Rotators aufgrund der Zentrifugalkraft der Kernabstand mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit größer wird ($\vartheta_{v'=0} = 5,486 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) [58]. C ist ein Proportionalitätsfaktor, in den unter anderem die spektrale Empfindlichkeit der Messapparatur eingeht. $S_{J''}^{J'}$ ist der Hönl-London-Faktor, der von der Art des Rotationsübergangs abhängt. Durch die

geltende Auswahlregel $\Delta J = -1, 0, +1$ entstehen im Spektrum die so bezeichneten R -, Q - und P -Zweige.

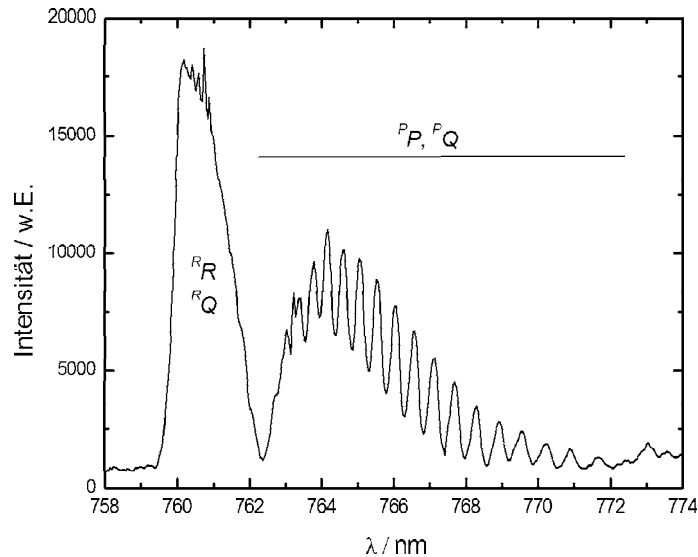


Abb. 7.7: Rotationspektrum eines in der Apparatur gezündeten Sauerstoffplasmas mit eingebautem Probenhalter ($p = 100$ Pa, $P = 100$ W, Gitter = 1800 l/mm).

Mit dem benutzten Spektrometer war es nicht möglich, die einzelnen Banden der insgesamt vier Zweige ${}^R R$, ${}^R Q$, ${}^P P$ und ${}^P Q$ aufzulösen. Wie dem in Abb. 7.7 abgebildeten Spektrum zu entnehmen ist, ist der ${}^R R$ -Zweig mit dem ${}^R Q$ -Zweig zu einer Linie verschmolzen. Von dem ${}^P P$ -Zweig und dem ${}^P Q$ -Zweig sind jeweils die Banden gleicher Rotationsquantenzahl miteinander verschmolzen. Trägt man den Logarithmus der Intensitäten, dividiert durch einen aufsummierten Hönl-London-Faktor, gegen die Termenergie $E_{J'}$ auf, so erhält man aus der Steigung die Rotationstemperatur T .

Aus dem in Abb. 7.7 gezeigten Spektrum wurde durch eine logarithmische Auftragung der Intensitäten (siehe Abb. 7.8) die Rotationstemperatur bestimmt. Sie beträgt 500 K und ist damit um ca. 23 °C niedriger als die gleichzeitig mit einem gekapselten Thermoelement gemessene Temperatur von 523 K. Da die im Spektrometer detektierte Plasmastrahlung aus einem größeren Bereich aus der Mitte des Reaktors entstammt, handelt es sich bei der gemessenen Rotationstemperatur entsprechend um eine gemittelte Temperatur. Die Rotationstemperatur, die gleichzeitig der Neutralgastemperatur entspricht, ist somit wie zu

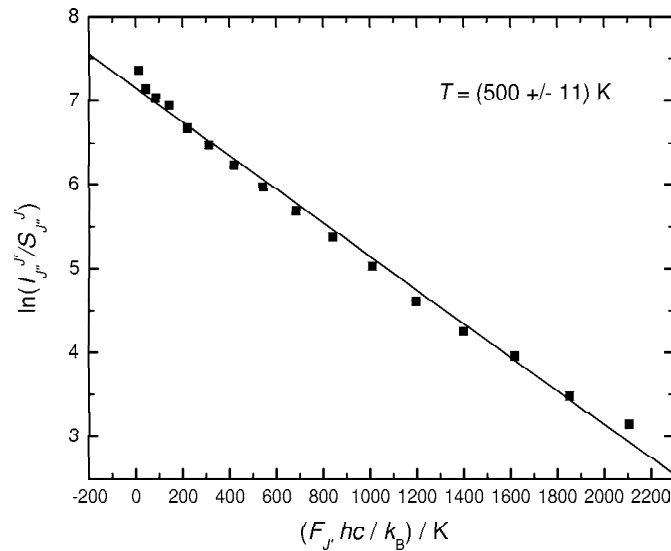


Abb. 7.8: Logarithmische Auftragung des Quotienten aus Intensität und Höln-London Faktor gegen $F(J')$. Die Werte wurden dem in Abb. 7.7 dargestellten Rotationspektrum entnommen. Sauerstoffplasma $p = 100$ Pa, $P = 100$ W.

erwarten etwas niedriger als die Temperatur aus Messungen mit einem Thermoelement.

7.2 Doppelsondenmessungen

Die im folgenden beschriebenen Doppelsondenmessungen wurden mittels einer selbst gebauten Doppelsonde (vergleiche Kapitel 6.2.4) durchgeführt. Bei den Messungen wurde sowohl der Sauerstoffdruck in dem Reaktor als auch die Radiofrequenzleistung variiert. Zusätzlich existieren Messreihen zur Änderung der Elektronentemperatur bei gleichzeitig eingebautem Austauschprobenhalter, bei geheiztem Austauschprobenhalter sowie bei verschiedenen z-Positionen der Sonde. Als z-Achse wird hier die Drehachse des zylinderförmigen Reaktors bezeichnet, wobei die Reaktorbodenplatte der Höhe $z = 0$ cm entspricht.

Die Abb. 7.9 zeigt typische Strom-/Spannungskennlinien, die bei einem Druck von 200 Pa Sauerstoff mit der Doppelsonde erhalten wurden. Mit größeren RF-Leistungen steigt der bei hohen Spannungen auftretende Ionensättigungsstrom

deutlich an. Während er bei 25 W ca. 35 μA beträgt, ist er bei 228 W RF-Leistung mit 150 μA nahezu viermal so groß. Gleichzeitig steigen mit der RF-Leistung auch das Plasmapotential¹ und die Elektronentemperatur. Letztere ist in erster Näherung proportional zur Steigung der Strom-/Spannungskennlinie am Nullpunkt. Da die Elektrodenflächen der Doppelsonde nicht exakt gleich groß waren², tritt vor allem bei höheren RF-Leistungen eine Nullpunktverschiebung auf. Diese ist über einen Korrekturterm bei der Auswertung berücksichtigt worden. In Abb. 7.10 sind Strom-/Spannungskennlinien aus einer Messung mit einer weiteren selbstgebauten Doppelsonde dargestellt. Bei dieser war der Flächenunterschied der beiden Elektroden offensichtlich deutlich größer. Wie den Kennlinien zu entnehmen ist, gibt es eine erkennbare Verschiebung des Nulldurchgangs zu negativeren Spannungswerten und positiveren Strömen mit ansteigender RF-Leistung.

In Abb. 7.11 ist die Elektronentemperatur T_e gegen die RF-Leistung für die Höhe $z = 6,4$ cm aufgetragen. Bei diesen Messungen befand sich lediglich die Doppelsonde im Reaktor. Der zweite Flansch war mit einem Blindflansch versehen. Die Elektronentemperatur wurde nach den Auswerteverfahren von JOHNSON und MALTER [56] sowie nach CHEN [54] aus den Strom-/Spannungskennlinien erhalten. Die genaue Vorgehensweise ist in Kapitel 3.1 beschrieben. Die aus den Regressionen erhaltenen Werte für die Elektronentemperatur unterscheiden sich nur geringfügig und sind in Abb. 7.11 dargestellt. Für RF-Leistungen ab 100 W stimmen die erhaltenen Werte im Rahmen des Fehlers überein. Legt man Kurven durch die Punkte, so stimmen die Verläufe beider Kurven grundsätzlich überein. Nach beiden Auswertemethoden ergibt sich ein Anstieg der Elektronentemperatur mit steigender RF-Leistung. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die atomare Sauerstoffkonzentration (vergleiche Abb. 7.4). In erster Näherung kann man die Elektronentemperatur als linear abhängig von der RF-Leistung bezeichnen.

Bei den folgenden Abbildungen wurden die Werte für die Elektronentemperatur, falls nicht anders angegeben, nach dem Auswerteverfahren von CHEN

¹Das Plasmapotential ist der Spannungswert des Schnittpunkts der Tangenten am Nulldurchgang mit der Geraden bei hohen Spannungswerten.

²Die Elektroden wurden von dem gleichen Platindraht abgeschnitten und durch Ausmessen mit einem Lineal auf gleiche Länge gebracht.

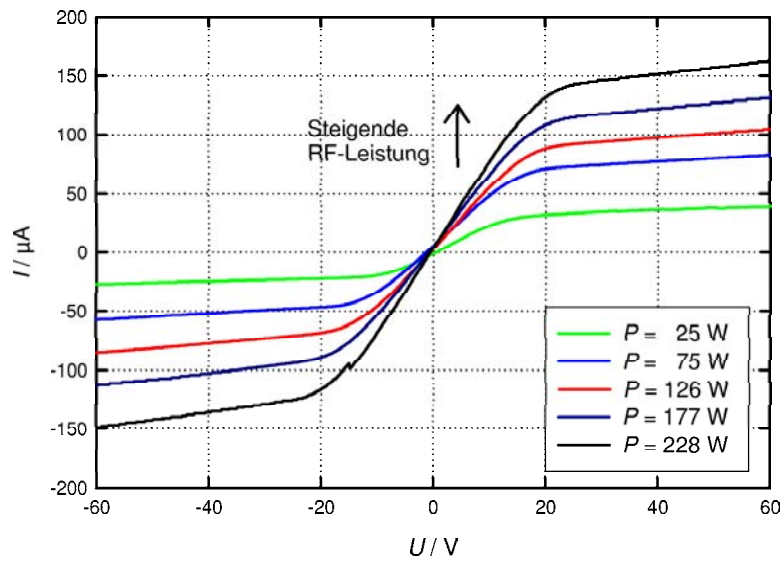


Abb. 7.9: Strom-/Spannungs-Kennlinien eines Sauerstoff-Plasmas, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$ mit eingebautem Probenhalter bei verschiedenen RF-Leistungen.

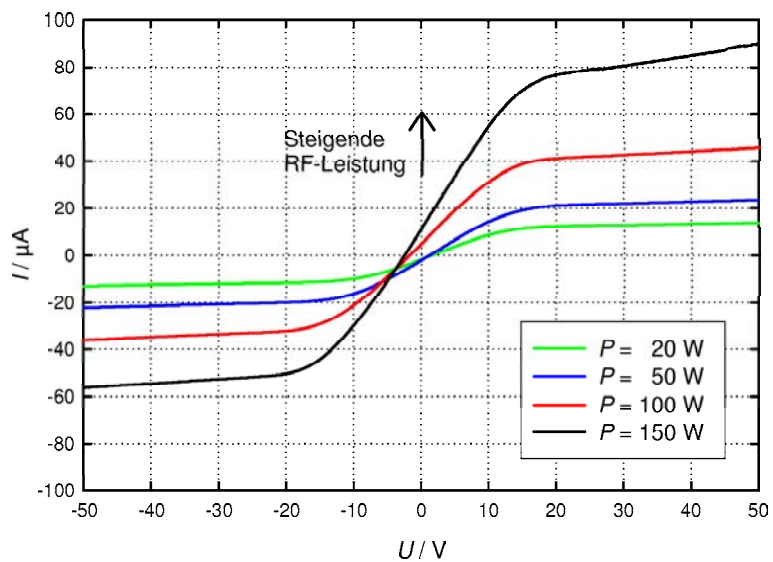


Abb. 7.10: Strom-/Spannungs-Kennlinien eines Sauerstoff-Plasmas, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$ ohne eingebauten Probenhalter bei verschiedenen RF-Leistungen. Sondenposition $z = 6,4 \text{ cm}$. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Nulldurchgangs bei hohen RF-Leistungen.

erhalten. Auf eine zusätzliche Auswertung nach dem Verfahren von JOHNSON und MALTER wurde verzichtet, da sie, wie bereits gezeigt wurde, nur zu geringfügigen Unterschieden führt.

Durch den Einbau von Probenhaltern wird zwangsläufig auch die Geometrie des Reaktors geändert, wodurch sich die Eigenschaften der Entladung verändern. In Abb. 7.12 ist die Änderung von T_e mit der RF-Leistung bei eingebautem Austauschprobenhalter bei zwei verschiedenen Drücken dargestellt. Wie der Auftragung zu entnehmen ist, bleibt der qualitative Verlauf der Elektronentemperatur gleich. Die gemessenen Elektronentemperaturen sind jedoch leicht erhöht gegenüber der Messung ohne eingebauten Probenhalter (vergleiche mit Abb. 7.11). Ein Absenken des Drucks auf $p = 100$ Pa führt zu einem Sinken der Elektronentemperatur um 1 eV bei 25 W. Mit steigender RF-Leistung wird hier ein Maximum zwischen 100 W und 125 W RF-Leistung beobachtet. Bei 250 W wird nur eine Temperatur von 3,3 eV gegenüber 8,0 eV bei 200 Pa gemessen.

Von Interesse ist außerdem, ob sich durch das Heizen des Probenhalters auf 600 °C eine Veränderung zeigt. Messergebnisse bei zwei verschiedenen Drücken bei geheiztem Probenhalter sind in Abb. 7.13 abgebildet. Während sich bei 200 Pa Sauerstoffdruck keine Veränderung der Elektronentemperatur zeigt, ist diese bei 100 Pa um mehr als 1 eV erhöht. Der qualitative Verlauf mit steigender RF-Leistung bleibt gleich.

Neben der Abhängigkeit der Elektronentemperatur von der eingestrahnten RF-Leistung sowie der Reaktorgeometrie ist die Veränderung der Elektronentemperatur entlang der z -Achse des Reaktors von Bedeutung. In Abb. 7.14 ist die Veränderung der Elektronentemperatur entlang der z -Achse aufgetragen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, weist die Elektronentemperatur an der Position $z = 11$ cm ein Maximum von 12 eV auf, während sie im oberen und unteren Teil des Reaktors um 5-6 eV niedriger ist. Die Position $z = 11$ cm ist die Mitte des Reaktors und gleichzeitig die Mitte der Spule. Das beobachtete Maximum kann damit begründet werden, dass in der Spulenmitte das elektromagnetische Wechselfeld am stärksten ist und die Elektronen somit maximale Beschleunigung erfahren. In den Austauschexperimenten befinden sich die Proben auf einer Höhe von $z = 10,2$ cm. An dieser Stelle beträgt die Elektronentemperatur ca. 9,5 eV. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass diese Elektronentemperatur an

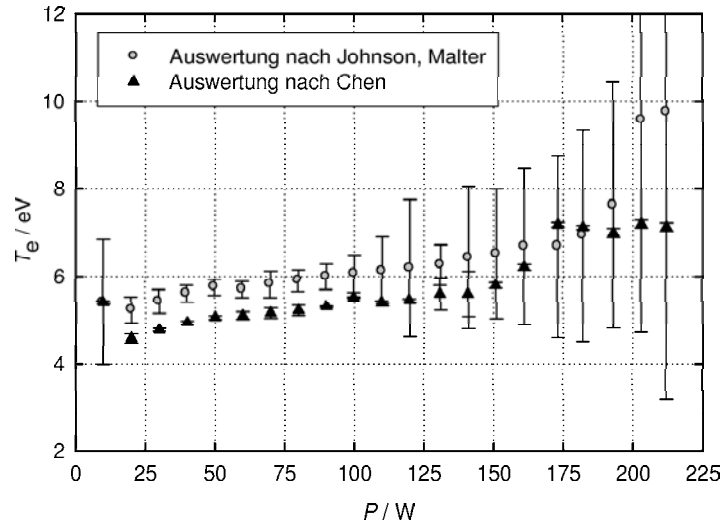


Abb. 7.11: Auftragung der Elektronentemperatur T_e gegen die RF-Leistung P . Die unteren Werte wurden entsprechend der Auswertung nach CHEN, die oberen Werte nach JOHNSON und MALTER erhalten. $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$, $z = 6,4 \text{ cm}$.

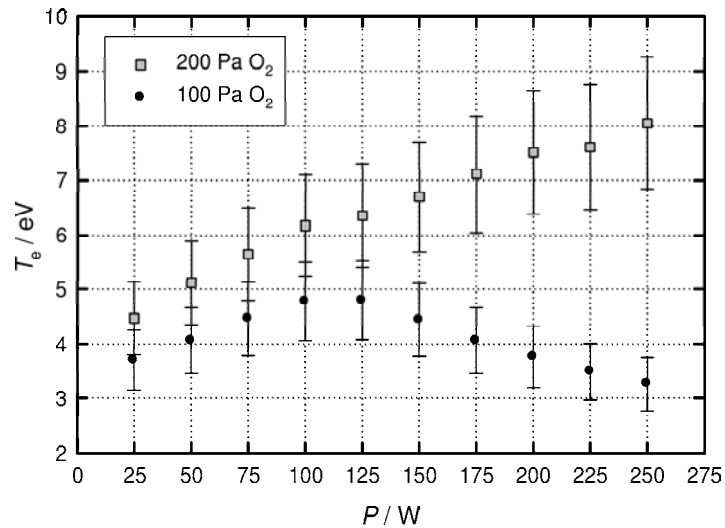


Abb. 7.12: Änderung der Elektronentemperatur des Sauerstoffplasmas bei $p(\text{O}_2) = 100 \text{ Pa}$ und $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$ in Abhängigkeit der RF-Leistung bei eingebautem Austauschprobenhalter. Die Sonde befindet sich ca. 1 cm oberhalb des Probenhalters.

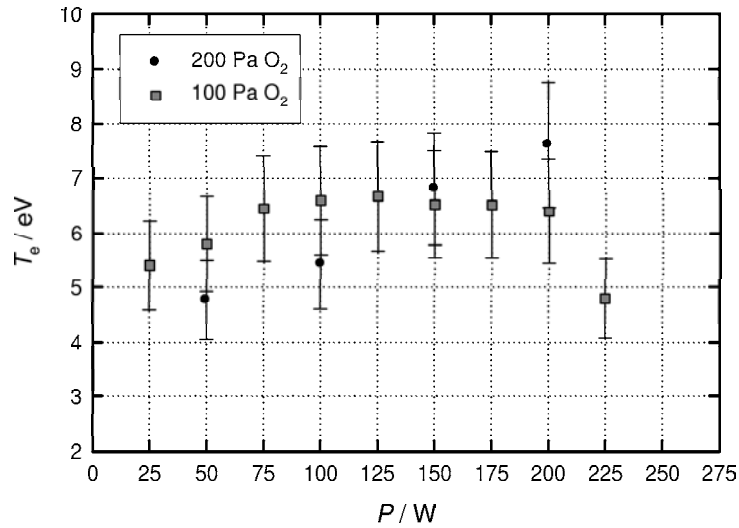


Abb. 7.13: Verlauf der Elektronentemperatur bei geheiztem Probenhalter ($T = 600\text{ °C}$) in Abhängigkeit der RF-Leistung. Die Sonde befindet sich ca. 1 cm oberhalb des Probenhalters.

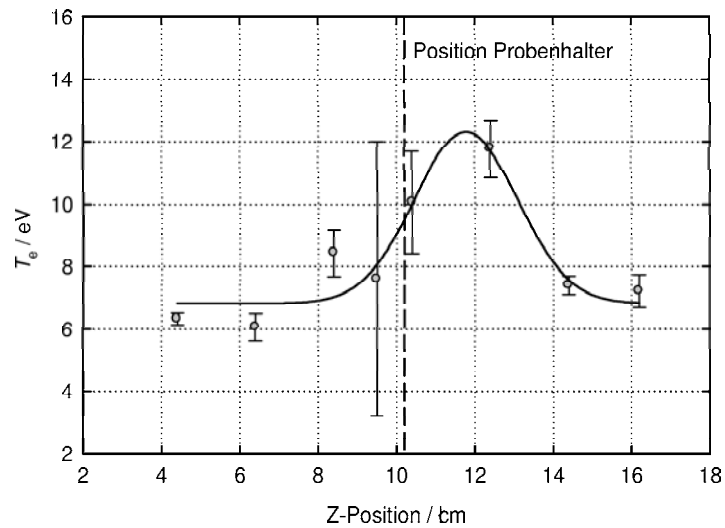


Abb. 7.14: Elektronentemperatur in Abhängigkeit der Position der Doppelsonde. $p(O_2) = 200\text{ Pa}$, $P = 100\text{ W}$.

dieser Stelle des Reaktors bei nicht eingebautem Probenhalter zu erwarten ist.

Ein weiterer Parameter, der in der Plasmaapparatur variiert werden kann und einen Einfluss auf die Elektronentemperatur hat, ist der Druck. Wie der Abb. 7.15 zu entnehmen ist, steigt die Elektronentemperatur mit steigendem Druck leicht an. Messungen bei eingebautem Probenhalter zeigen einen davon abweichenden Verlauf der Elektronentemperatur mit dem Druck. Der Abb. 7.16 ist zu entnehmen, dass die Elektronentemperatur bei eingebautem Probenhalter im Druckbereich zwischen 10 Pa und 200 Pa ein Minimum bei 40 Pa durchläuft.

Aus den Elektronentemperaturen lässt sich mit Kenntnis der Neutralteilchentemperatur des Gases unmittelbar die Ionendichte n_i und daraus der Ionisationsgrad α berechnen³.

In der Abb. 7.17 ist exemplarisch die Veränderung der Ionendichte mit der RF-Leistung einer Messung ohne eingebauten Probenhalter abgebildet. Sie variiert zwischen $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $3,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Damit liegt sie in der Größenordnung, die in der Literatur als typisch angegeben ist [4,177]. Aus der Ionendichte errechnen sich Ionisationsgrade von $4 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$. Der Verlauf des Ionisationsgrads mit steigender RF-Leistung ist in Abb. 7.18 dargestellt. Sowohl die Ionendichte als auch der Ionisationsgrad zeigen in den Messreihen näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von der eingekoppelten RF-Leistung.

³Nähere Erläuterungen dazu finden sich in Kapitel 3.1.

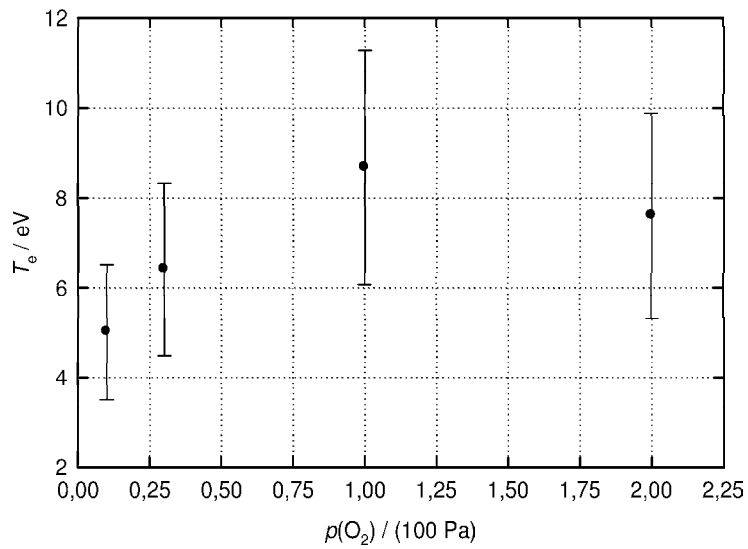


Abb. 7.15: Elektronentemperatur bei verschiedenen Sauerstoffdrücken ohne eingebauten Probenhalter, $P = 100 \text{ W}$, $z = 9,5 \text{ cm}$.

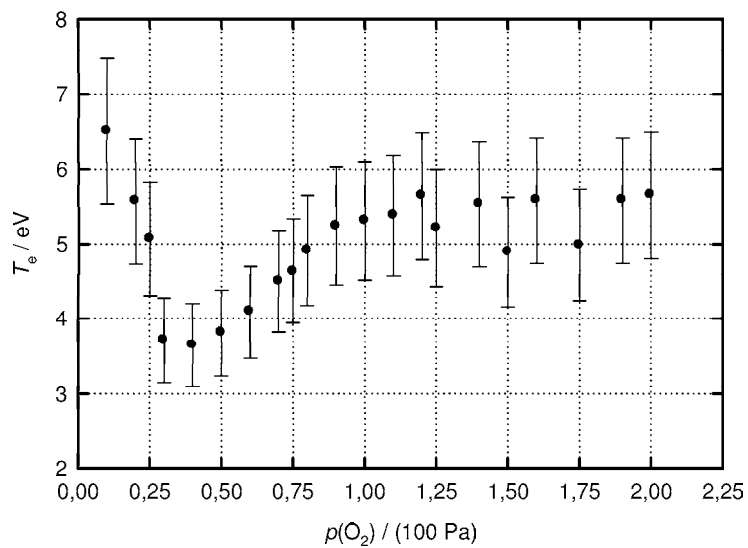


Abb. 7.16: Elektronentemperatur bei verschiedenen Sauerstoffdrücken mit eingebautem Probenhalter, $P = 100 \text{ W}$. Die Sonde befindet sich ca. 1 cm oberhalb des Probenhalters.

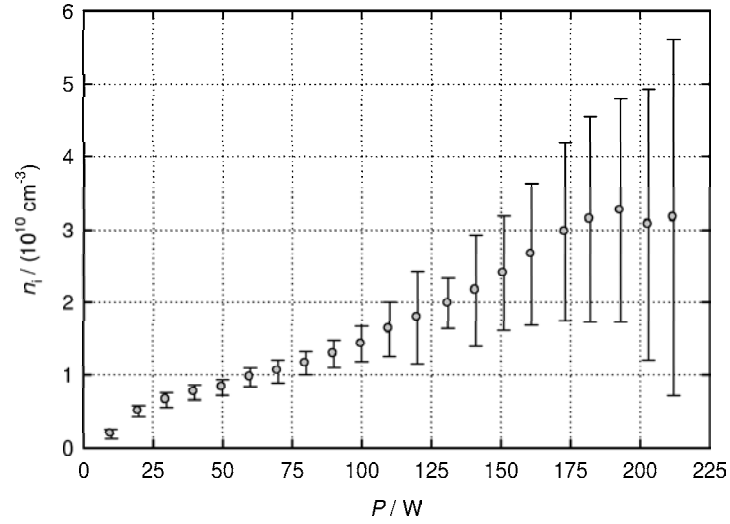


Abb. 7.17: Ionendichte n_i gegen die RF-Leistung, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$, Position $z = 6,4 \text{ cm}$.

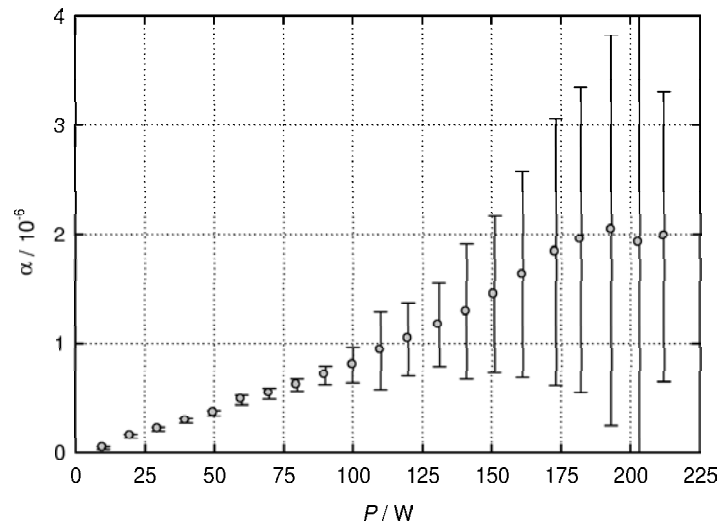


Abb. 7.18: Ionisationsgrad α gegen die RF-Leistung, $p(\text{O}_2) = 200 \text{ Pa}$, Position $z = 6,4 \text{ cm}$.

7.3 Temperaturmessung mit einem Thermoelement

Neben der Elektronentemperatur ist die Kenntnis der Gastemperatur⁴ und der Temperatur der Oberflächen, die dem Plasma ausgesetzt sind, von großer Bedeutung. Läge die Gastemperatur über der Heiztischtemperatur, so wären die Experimente zum Isotopenaustausch nicht durchführbar, da die Proben von dem Plasma stärker geheizt würden als durch den Heiztisch selbst. In erster Näherung ist anzunehmen, dass die Oberflächentemperatur eines Festkörpers, der sich im Plasmareaktor befindet, der Gastemperatur entspricht. Diese Annahme setzt voraus, dass er mit dem Plasma im thermischen Gleichgewicht steht und nicht zusätzlich geheizt wird. Die Gastemperatur wird im Wesentlichen bestimmt durch die Differenz des Energieübertrags aus Stößen von Elektronen mit Gasteilchen und die Energieabfuhr des Gases durch Stöße mit der Reaktorwand. Eine Erhöhung des Drucks im Plasmareaktor hat kleinere mittlere freie Weglängen der Teilchen zur Folge, und es kommt häufiger zu Stößen zwischen diesen. Daher sollte der Energieübertrag von Elektronen zu Gasteilchen bei höheren Drücken zunehmen. Gleichzeitig wird aber auch durch häufigere Stöße von Neutralteilchen mit der Reaktorwand mehr Energie an die Reaktorwände abgeführt.

Der Energieeintrag auf Festkörperoberflächen, die sich im Kontakt mit dem Plasma befinden, setzt sich aus drei Komponenten zusammen. Energie wird übertragen durch Stöße mit Teilchen, Strahlung aus dem Plasma und durch das Auftreffen angeregter neutraler Atome oder Moleküle. Die Energieabfuhr erfolgt durch Strahlungswärme und Wärmeleitung des Gases aufgrund von Konvektion. Bei der Wärmebilanz muss zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit der Halterung berücksichtigt werden. Lässt man letztere außer Acht, so erfolgt der größte Teil des Energieeintrags über Stöße mit Teilchen, der Hauptaustrag über Strahlungswärme. Bei sehr niedrigen Drücken wird die Wärmeleitfähigkeit durch Konvektion geringer. Der Energieabtransport erfolgt nun fast ausschließlich durch Strahlungswärme. PIEJAK et al. [38] haben für ein RF-Argonplasma den Energieein- und -austrag simuliert. Er stimmt annähernd mit den von ihnen gemessenen

⁴Mit Gastemperatur ist hier die Temperatur der Ionen und Neutralteilchen im Plasma gemeint.

Werten überein. Die mit dem Thermoelement gemessenen Temperaturen sind höher als die Neutralgastemperatur, da der Mantel des Thermoelements (siehe Kapitel 3.3) zusätzlich durch Ionenbeschuss aus dem Plasma geheizt wird.

Mit Hilfe eines abgeschirmten Ni/CrNi-Thermoelements (Außendurchmesser 0,5 mm) wurden Temperaturen im Plasmareaktor gemessen. Abb. 7.19 zeigt ein Temperaturprofil eines Sauerstoffplasmas ($p = 200$ Pa) in Abhängigkeit von dem Druck im Plasmareaktor. Das abgeschirmte Thermoelement wurde bei diesen Messungen in der Mitte des Reaktors platziert und in z -Richtung (dies entspricht der vertikalen Achse) bewegt. Die Oberflächentemperatur wird mit steigender Radiofrequenzleistung größer. Entlang der Längsachse des Reaktors ergeben sich ebenfalls Temperaturunterschiede. Wie aus Abb. 7.19 ersichtlich, sind zwei Temperaturmaxima vorhanden. Diese liegen im Bereich der Spulenden.

In Abb. 7.20 ist die Druckabhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, steigt die Temperatur mit dem Druck an. Während bei einem Sauerstoffdruck von 10 Pa mit dem Thermoelement eine Temperatur von 300 °C gemessen wird, beträgt sie bei 380 Pa Sauerstoffdruck über 700 °C. Aus einem Experiment, bei dem ein Leck im Reaktor aufgetreten war, ist bekannt, dass bei hohen Drücken Temperaturen von bis zu 2000 °C und mehr erreicht werden können. Bei sehr hohen Drücken ist kein Plasma mehr vorhanden, und der Reaktor wirkt als Induktionsofen.

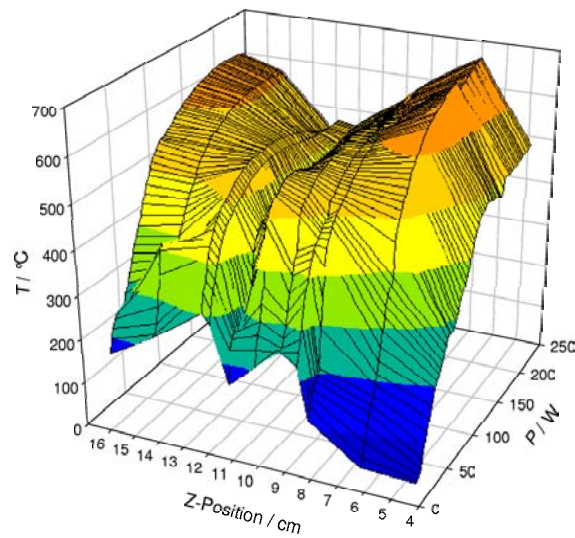


Abb. 7.19: Temperaturverteilung im Plasmareaktor gemessen mit einem abgeschirmten Thermoelement, $p = 200 \text{ Pa O}_2$.

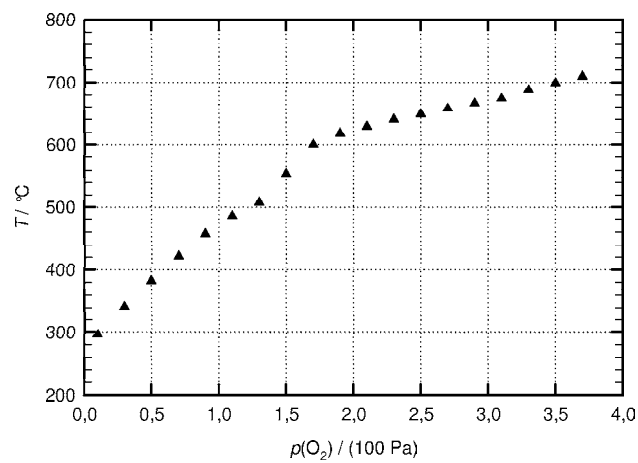


Abb. 7.20: Temperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, $P = 100 \text{ W}$, $z = 9,5 \text{ cm}$.

8 Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Tracer-Austauschexperimente an YSZ

8.1 Experimentelles

Eine grundlegende Fragestellung dieser Arbeit ist, ob der Sauerstoffaustausch an YSZ in einem Sauerstoffplasma schneller abläuft als in molekularem Sauerstoff. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden (100)-orientierte YSZ-Einkristalle mit einer Dotierung von 9,5 mol-% Y_2O_3 verwendet, da dieses Material von MANNING et al. [72] bereits sehr gut charakterisiert wurde. Es liegen sowohl temperaturabhängige Werte für den Diffusionskoeffizienten D^s als auch für die Geschwindigkeitskonstante k für den Sauerstoffaustausch mit molekularem Sauerstoff vor.

Die verwendeten YSZ-Einkristallscheiben, die zuvor mit einer Niedertourensäge aus einem Kristallstab (Firma Kelpin, Neuhausen) geschnitten wurden, hatten eine mittlere Rauigkeit R_a von kleiner als 0,5 nm. Um dies zu erreichen, wurde mit verschiedenen Diamantsuspensionen unterschiedlicher Körnung bis auf 0,25 μm poliert. Anschließend erfolgte eine Endpolitur mit einer SiC-Suspension (Mastermet 2, Firma Wirtz Bühler) auf 0,02 μm .

Mit dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Probenhalter wurden Tracerexperimente bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (500 °C, 550 °C und 600 °C). Diese Temperaturen wurden bewusst ausgewählt, da Experimente bei niedrigeren Temperaturen sinnlos sind, denn die messbare gemittelte Temperatur des Plasmas wäre größer als die im Experiment angestrebte Austauschtemperatur. Dieses ergibt sich aus Messungen mit einem abgeschirmten Thermoele-

ment (vergleiche Abschnitt 7.3). Wählt man die Temperatur wesentlich höher als 600 °C, so treten (bedingt durch den Heitzischaufbau) zu große Temperaturgradienten zwischen der Probenoberseite und der Unterseite auf. Eine Temperaturkontrolle ist somit nicht mehr gegeben.

Die auf dem Probenhalter platzierten Proben wurden zu Beginn des Experiments für zwei Tage bei der jeweiligen Austauschtemperatur ausgeheilt. Hierbei befanden sie sich in einem Sauerstoffstrom mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Gegenüber den in Tab. 8.1 abgedruckten Literaturwerten [178] beträgt die ^{18}O -Konzentration des hier verwendeten Sauerstoffs nur 0,07 %. Dieser Wert wurde aus SIMS-Messungen an Referenzproben erhalten, die in dem verwendeten Sauerstoff ausgelagert wurden. Anschließend erfolgte eine 5-minütige Plasmareinigung aller Proben bei 150 Pa Sauerstoffdruck und 150 W RF-Leistung. Nachdem der Reaktor bis auf einen Restdruck von weniger als 0,2 Pa evakuiert war, wurde 100 Pa des Sauerstoffisotops ^{18}O eingelassen. Bei den Proben mit einer hohen Sauerstoffaustauschrate floss kontinuierlich Sauerstoff durch den Reaktor, um die Konzentration an ^{18}O konstant zu halten (CSTR-Betrieb¹). Proben mit einer niedrigen Austauschrate wurden hingegen ohne kontinuierlichen Sauerstofffluss ausgetauscht (*Batch*-Betrieb).

Isotop	Natürliches Vorkommen
^{16}O	99,759 %
^{17}O	0,037 %
^{18}O	0,204 %

Tabelle 8.1: Natürliche Isotopenverteilung von Sauerstoff nach [178].

Durch Ausschalten der Heizung erfolgte im Anschluss an den Isotopenaustausch ein schnelles Abkühlen der Proben. Eine typische Abkühlungskurve ist in Abb. 8.1 dargestellt. Nach ca. 60 s ist die Temperatur um 100 °C gefallen. Bei dieser Temperatur ist sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Austauschgeschwindigkeit ausreichend langsam, um die eigentliche Messung nicht wesentlich zu beeinflussen. Die Zeit von 60 s ist verglichen mit den eigentlichen Austauschzeiten von mehr als 1.000 s bis hin zu 12.000 s vernachlässigbar klein.

¹ *Continuous Stirred Tank Reactor*

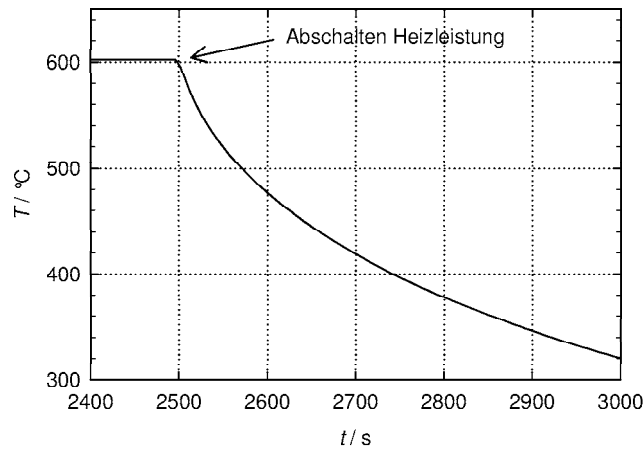


Abb. 8.1: Temperaturverlauf am Probenhalter nach Abschalten der Heizleistung.

8.2 Oberflächencharakterisierung der untersuchten Proben

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt wurde, spielt die Beschaffenheit der YSZ-Oberfläche eine wesentliche Rolle für die Deutung der Austauschexperimente. Es ist davon auszugehen, dass die polierten und in Aceton gereinigten Kristalle eine mehrere Monolagen dicke Schicht aus organischen Verbindungen und Wasser auf der Oberfläche haben. Diese wird teilweise durch das Ausheilen der Kristalle bei Temperaturen von 500 °C bis 600 °C in Sauerstoff als auch durch die nachfolgende 10-minütige Plasmareinigung beseitigt. Wie verschmutzt bzw. sauber die Probenoberflächen nach diesen Behandlungen sind, kann nur schwer ermittelt werden. Denkbare Methoden, die zur Überprüfung der Reinheit der Oberfläche geeignet sind, wie z. B. Auger-Spektroskopie oder LEIS, sind typische UHV-Methoden. Eine Messung der Proben in einer nicht an den Plasmareaktor angeschlossenen UHV-Kammer setzt zwangsläufig voraus, dass die Proben an normaler Atmosphäre zwischengelagert werden. Dieses hätte eine erneute Kontaminierung der Probenoberfläche zur Folge. Da die genannten Analysemethoden sehr empfindlich sind, ist davon auszugehen, dass bei Untersuchungen mit den genannten Methoden sowohl die plasmagereinigten als auch die nicht gereinigten Proben als verschmutzt charakterisiert würden.

Eine sich anbietende Untersuchungsmethode ist, die Proben mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) im Reibungsmodus zu betrachten. Hierbei wird die Nadel in laterale Schwingungen versetzt. Je nach Haftreibungskoeffizient der

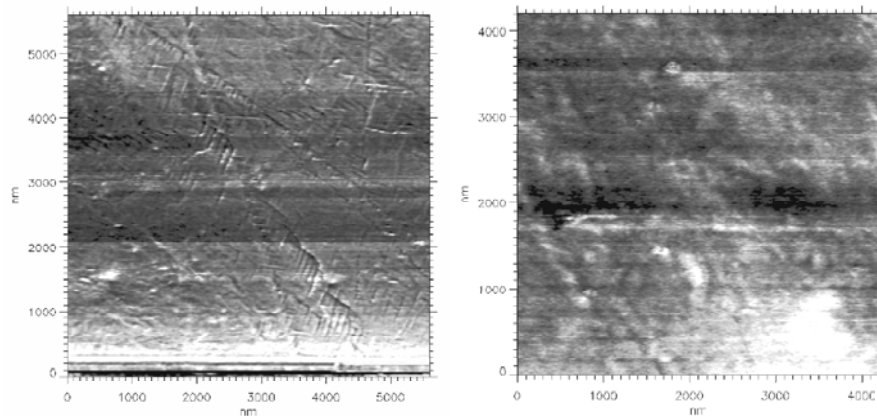


Abb. 8.2: AFM-Aufnahmen (Reibungsmodus) einer im Plasma gereinigten (links) und einer nicht gereinigten YSZ-Probenoberfläche (rechts). Beide Proben waren für 10 h bei einer Temperatur von $T = 700\text{ °C}$ und einem Druck von $p(\text{O}_2) = 150\text{ Pa}$ im Reaktor. Die linke Probe wurde während dieser Zeit mit einem 150 W RF-Plasma behandelt, die rechte Probe war unter ansonsten gleichen Bedingungen molekularem Sauerstoff ausgesetzt.

Probenoberfläche ist eine unterschiedliche Modulation der Schwingung zu messen. Somit sollte sich ein Unterschied für saubere und verschmutzte Proben ergeben. Die Aufnahmen in Abb. 8.2 zeigen die Reibungsbilder einer plasmageinigten (links) und einer nicht gereinigten Probe (rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich nach einer Reinigung Oberflächendetails erkennen lassen. Für die nicht gereinigte Probe ergibt sich über die gesamte Fläche hinweg ein unverändertes Reibungssignal, das auf eine flächendeckende Verunreinigungsschicht zurückzuführen ist. In einer Messreihe zum Reinigungseffekt wurden drei Proben nacheinander in den Plasmareaktor gegeben und für jeweils 10 Stunden auf 700 °C bei 150 Pa Sauerstoffdruck erhitzt. Die unterschiedliche Reinigungsbehandlung der drei Proben ist in Tab. 8.2 zusammengefasst.

Probe Nr.	RF-Leistung	Dauer
1	0 W	0 s
2	150 W	10 min
3	150 W	10 h

Tabelle 8.2: Reinigungsparameter von drei untersuchten Proben.

Bereits nach 10-minütiger Plasmareinigung ergibt sich ein klares Reibungsbild der YSZ-Oberfläche. Dies lässt darauf schließen, dass ein Großteil der Oberflächenverunreinigung durch das Plasma entfernt wurde. Die AFM-Aufnahmen wurden in einem für Reibungsmessungen speziell aufgerüsteten UHV-AFM am I. Physikalischen Institut der JLU Gießen aufgenommen.

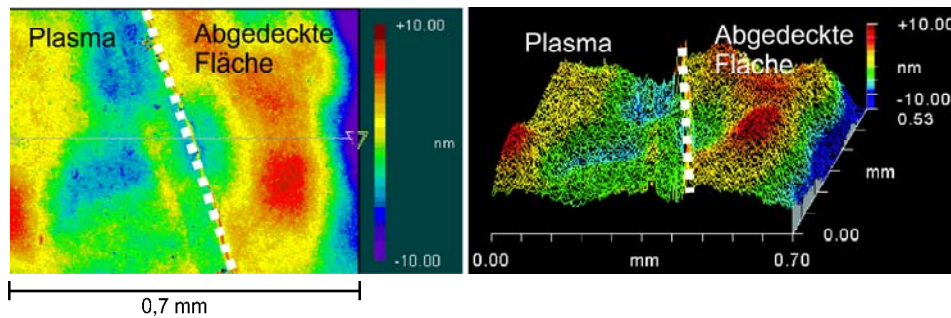


Abb. 8.3: Weißlicht-Interferenzmikroskopaufnahme der Grenze zwischen einer plasma-behandelten Probenhälfte und einer abgedeckten Probenhälfte. Links 2-dimensionale, rechts 3-dimensionale Darstellung.

Bei der Behandlung der Probenoberfläche mit einem Plasma tritt zwangsläufig die Frage auf, ob dabei die Oberflächenstruktur durch Sputtereffekte verändert wird. Um diese Fragestellung zu klären, wurden YSZ-Proben zur Hälfte mit einer sehr dünnen YSZ-Scheibe abgedeckt, so dass jeweils eine Hälfte der Probenoberfläche dem Plasma ausgesetzt ist und die andere Hälfte nicht. Die so präparierten Proben wurden jeweils für 200 Minuten bei 600 °C, einem Sauerstoffdruck von 150 Pa und einer RF-Leistung von 150 W dem Plasma ausgesetzt. Anschließend wurden sowohl die in den Experimenten abgedeckten als auch die dem Plasma ausgesetzten Oberflächen in einem Weißlichtinterferenzmikroskop (ZygoLot, Darmstadt) untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Grenze zwischen den beiden Hälften gelegt. Es konnten hierbei keine Unterschiede in der Oberflächenstruktur erkannt werden. Die ermittelten Rauigkeiten beider Hälften betragen im Mittel 3 nm. Da, wie aus Abb. 8.2 ersichtlich ist, an der Grenzfläche kein Höhenunterschied festgestellt wird, ist in den Experimenten kein messbarer Sputtereffekt aufgetreten. Während der Isotopenaustauschexperimente sind die Proben dem Plasma meistens kürzer ausgesetzt. Daher können mögliche Sputtereffekte für die weitere Betrachtung sicher vernachlässigt wer-

den.

Neben einer Reinigungswirkung kann das Plasma auch eine Verunreinigung von Probenoberflächen bewirken, indem sich von den Reaktorwänden abgesputterte Teilchen auf der Probenoberfläche absetzen. Dass während der Plasmabehandlung Verunreinigungen durch Eisen oder Silicium von den Reaktorwänden auf die Probe gelangen, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Jedoch konnten weder im UV-Vis-Spektrum der Plasma-Emission noch im EDX-Spektrum von im Plasma behandelten Proben Eisen noch Silicium nachgewiesen werden.

8.3 Ergebnisse der Tracerexperimente

Da neben DE RIDDER auch DENK [114] bei Austauschexperimenten an SrTiO_3 festgestellt hat, dass das Alter und damit verbunden offensichtlich die Reinheit sowie die Struktur einer Oberfläche eine wesentliche Rolle für die Austauschgeschwindigkeit spielt, wurden den eigentlichen Experimenten auch Tracerexperimente zur Reinigungswirkung des Plasmas vorangestellt. DENK stellte fest, dass frisch gebrochene Kristalloberflächen eine wesentlich schnellere Austauschkinetik zeigen als gealterte [114]. Ob dieser Effekt auf Oberflächenrelaxationen von Oberflächenatomen oder auf eine ansteigende Oberflächenkontaminierung (z. B. mit Wasser) zurückzuführen ist, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt.

Um zu überprüfen, ob ein ähnliches Phänomen auch an YSZ-Oberflächen auftritt, wurden vier Proben vor dem eigentlichen Isotopenaustauschexperiment unterschiedlich vorbehandelt. Alle vier Proben wurden im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Anschließend erfolgte eine unterschiedlich lange Plasmareinigung, bevor die Proben zwei Stunden lang mit molekularem $^{18}\text{O}_2$ bei 600 °C ausgetauscht wurden. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. 8.4 grafisch aufgetragen.

Während die Probe ohne Plasmareinigung nur eine sehr geringe ^{18}O -Konzentration an der Oberfläche aufweist, ist die ^{18}O -Konzentration bei allen im Plasma gereinigten Proben fast um einen Faktor 10 größer. Eine Verlängerung

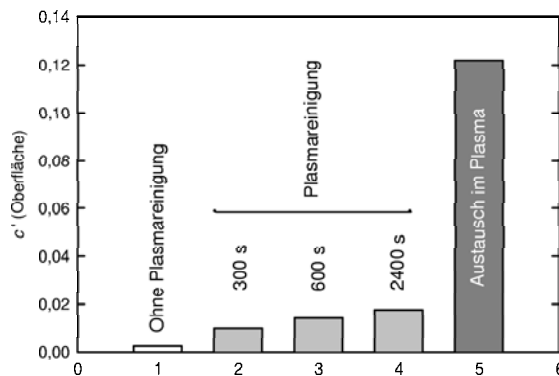


Abb. 8.4: Normalisierte Isotopenfraktion c' an der Oberfläche der ausgetauschten YSZ-Proben nach verschiedenen langen Reinigungszeiten bei $P = 150$ W. Fehler der ^{18}O -Konzentration = $\pm 0,001$. Alle Proben wurden 2 Stunden lang bei $T = 600$ °C in molekularem ^{18}O ausgetauscht. Zum Vergleich ist die Oberflächenkonzentration einer im Plasma ausgetauschten Probe dargestellt. Letztere wurde vor Beginn des Austauschexperimentes für 600 s im Plasma gereinigt.

der Reinigungszeit führt zu einem leichten Anstieg der ^{18}O -Konzentration, jedoch zu keinen wesentlichen Änderungen. Die Reinigungswirkung eines Plasmas ist bekannt und in der Literatur beschrieben [5]. Sie beruht auf unterschiedlichen physikalischen und chemischen Prozessen: Elektronen- und Ionenbeschuss mit mechanischer Beseitigung der Verunreinigung und Oxidation der Verunreinigung (insbesondere Kohlenwasserstoffe) durch reaktive Sauerstoffspezies aus dem Plasma. Die Oberflächenreinigung beim YSZ führt, wie aus der Messreihe ersichtlich ist, zu einer Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit.

Als Konsequenz aus diesen Experimenten wurden alle Proben vor dem eigentlichen Austauschexperiment plasmagereinigt. Zum Vergleich ist in Abb. 8.4 auch die Oberflächen-Isotopenfraktion einer im Plasma ausgetauschten Probe abgebildet. Diese ist deutlich größer.

Zur Untersuchung der Austauschkinetik wurden Isotopenaustauschexperimente bei drei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen RF-Leistungen durchgeführt. Zu Beginn der sich daran anschließenden SIMS-Analysen wurde von jeder Probe die Oberflächenkonzentration an ^{18}O bestimmt. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Probenquerschnitte durch Anfertigung von *Li-*

nescans. Von einigen Proben wurden zusätzlich Tiefenprofile gemessen. Diese eigentlich sehr viel genauere, aber auch aufgrund der niedrigen Sputterraten zeitintensivere Messmethode konnte aus Zeitgründen nur bei ausgewählten Proben verwendet werden. In Tab. 8.3 sind die gemessenen Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Proben mit den jeweiligen Austauschzeiten wiedergegeben. Entsprechend der zu Grunde liegenden Theorie sollte die ^{18}O -Konzentration in der Festkörperoberfläche mit zunehmender Austauschzeit und sonst identischen Bedingungen größer werden. Eine Temperaturerhöhung kann je nach dem Ver-

RF-Leistung [W]	$c'(x)$ Oberfläche 500 °C	Austauschzeit	$c'(x)$ Oberfläche 550 °C	Austauschzeit	$c'(x)$ Oberfläche 600 °C	Austauschzeit
0	0,0079	12.000 s	0,0072	10.800 s	0,0022	6.300 s
25	0,2597	5.000 s	0,2805	5.000 s	0,1078	1.800 s
50	0,3986	5.000 s	0,4735	5.000 s	0,1212	1.700 s
100	0,6342	4.000 s	0,4118	4.000 s	0,1583	1.400 s
200	0,6893	4.000 s	0,3864	4.000 s	0,2465	1.400 s

Tabelle 8.3: Normalisierte Isotopenfraktion an der Oberfläche der ausgetauschten YSZ-Proben bei verschiedenen RF-Leistungen. Fehler $\pm 0,0010$.

hältnis der Temperaturabhängigkeit von k und D^s zu einem Sinken oder einem Anwachsen der ^{18}O -Konzentration führen. Ist die Änderung der Austauschkonstante relativ groß im Vergleich zur Änderung des Diffusionskoeffizienten, so wird die ^{18}O -Konzentration in der Oberfläche ansteigen, im umgekehrten Fall absinken. Trotz der unterschiedlich langen Austauschzeiten kann der Tab. 8.3 entnommen werden, dass die Oberflächenkonzentrationen mit steigender RF-Leistung ansteigen und somit die Austauschkonstanten größer werden.

Dieses wird ebenso in den in Abb. 8.5 dargestellten Diffusionsprofilen von Austauschexperimenten im Sauerstoffplasma und in molekularem Sauerstoff deutlich. Die Fläche unter den Kurven, die der Menge an eingebautem Sauerstoff (^{18}O) entspricht, ist im Plasmaexperiment deutlich größer als im thermischen Experiment.

Mit Hilfe von Gl. 5.15 wurden sowohl die Selbstdiffusionskoeffizienten als auch die Austauschratenkonstanten errechnet. Die erhaltenen Werte für unterschiedliche Temperaturen und RF-Leistungen sind in Abb. 8.6 dargestellt.

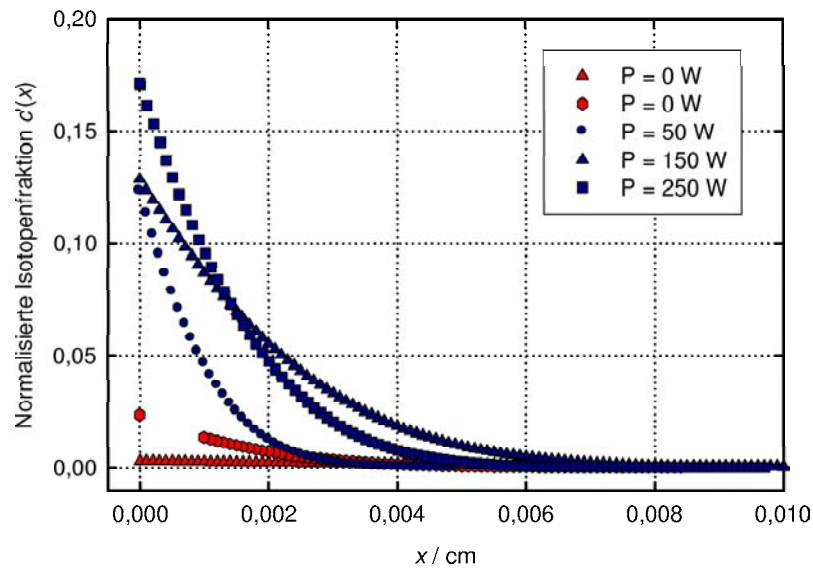


Abb. 8.5: Gegenüberstellung von Diffusionsprofilen, die mittels SIMS erhalten wurden.

Die Diffusionskoeffizienten zeigen einen leichten Anstieg mit steigender RF-Leistung. Im Rahmen eines Fehlers von $\pm 30\%$ können sie als konstant angesehen werden. Dieser Anstieg kann auf die experimentelle Anordnung zurückgeführt werden. Da das Plasma eine gewisse Heizwirkung besitzt, ist der vorhandene Temperaturgradient an den Proben nicht so stark ausgeprägt und die dem Heiztisch abgewandte Seite ist wärmer als im rein thermischen Experiment. Mit steigender Temperatur werden die Diffusionskoeffizienten, wie zu erwarten ist, größer.

Demgegenüber zeigen die Austauschkonstanten eine deutliche Veränderung beim Vorhandensein eines Plasmas. Sie sind um bis zu 100 mal größer als im thermischen Experiment. Der größte Anstieg ist bei 500 °C vorhanden. Bei 600 °C sind sie nur noch um den Faktor 10 größer. Wollte man versuchen, den gleichen Effekt thermisch zu erzeugen, so müsste man die Temperatur um einige 100 K erhöhen. Mit steigender RF-Leistung werden die Austauschkonstanten nur leicht größer. Unterhalb von 25 W RF-Leistung scheint es einen sprunghaften Anstieg zu geben. Da die RF-Leistung unter den experimentellen Bedingungen nur schwer weiter herabgesetzt werden kann², sind über diesen

²Bei noch kleineren Leistungen wird das Plasma instabil bzw. zündet nicht.

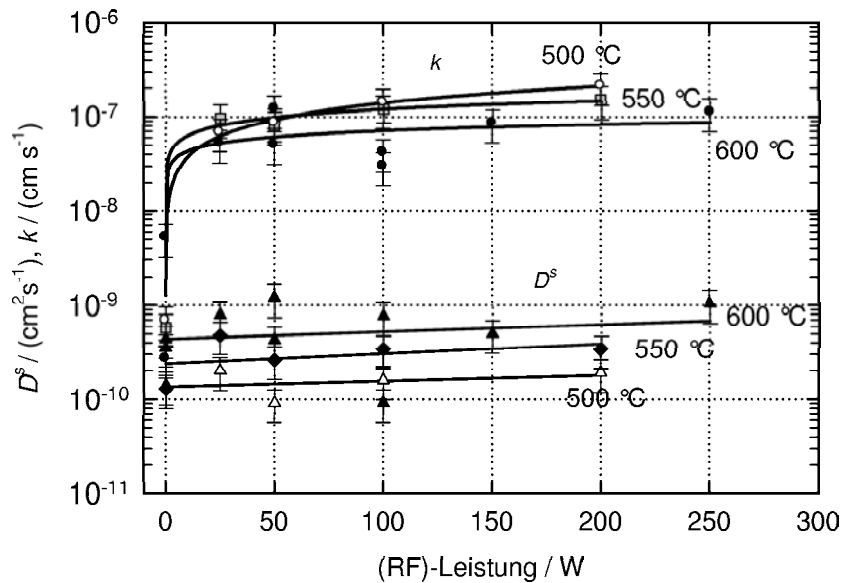


Abb. 8.6: Auftragung von D^s und k bei 500 °C, 550 ° und 600 °C gegen die RF-Leistung. Die durchgezogenen Linien bei den Diffusionskoeffizienten sind die Regressionsgeraden zu den Diffusionskoeffizienten der drei Temperaturen. Die durchgezogenen Linien bei den Austauschkonstanten dienen lediglich zur besseren Veranschaulichung des Kurvenverlaufs. Sie wurden mit der *Spline*-Funktion des Programmes Sigma Plot erzeugt.

Bereich zur Zeit keine weiteren Aussagen möglich.

Eine Auftragung der Diffusions- und Austauschkonstanten nach Arrhenius ist in Abb. 8.7 zu sehen. In der Auftragung wurden alle bei verschiedenen RF-Leistungen erhaltenen Werte zusammengefasst. In der Abbildung ist sowohl die leichte Erhöhung der Diffusionskoeffizienten als auch die sehr große Erhöhung der Austauschkonstanten gut zu erkennen. Da nur bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, sind die aus den Ausgleichsgeraden ermittelten Steigungen mit einem hohen Fehler ($\approx \pm 0,2$ eV) behaftet. Die daraus ermittelbaren Aktivierungsenergien betragen für den Diffusionskoeffizienten 0,7 eV (molekularer Sauerstoff und Sauerstoffplasma). Die Aktivierungsenergie für die Austauschkonstante mit molekularem Sauerstoff beträgt 1,2 eV, die für Austausch im Sauerstoffplasma $-0,4$ eV. Die Aktivierungsenergie für den Diffusionskoeffizienten liegt damit in der Nähe des Literaturwertes von 0,9 eV [72,148]. Für die Austauschkonstante beträgt der Literaturwert 0,7 eV. Eine weiter gehende Betrachtung und Diskussion der aus den Kurven erhältlichen Aktivierungsenergien

ist hier aufgrund der bereits erwähnten großen Fehler nicht sinnvoll. Auffallend ist jedoch die negative Aktivierungsenergie beim Isotopenaustausch im Sauerstoffplasma.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen im Rahmen des Fehlers mit den von MANNING et al. (vgl. Abb. 5.2) erhaltenen Werten überein. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten beim Austausch mit molekularem Sauerstoff sind hingegen um einen Faktor 5-6 größer als die von MANNING gemessenen Werte. Dieses könnte auf die durchgeführte Oberflächenreinigung im Plasma zurückzuführen sein.

Im Plasma ausgetauschte Proben, von denen nicht nur ein Konzentrationsprofil des Probenquerschnitts, sondern auch ein Tiefenprofil aufgenommen wurde, zeigen in Oberflächennähe ein anomales Verhalten, das mathematisch nicht durch einen Diffusionsvorgang mit konstantem Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann (siehe Abb. 8.8). In Oberflächennähe ist ein Wendepunkt im Diffusionsprofil vorhanden. Dieser lässt sich nur dadurch erklären, dass der Diffusionskoeffizient in Oberflächennähe einen anderen Wert als im restlichen Festkörpervolumen hat. Offensichtlich ist der Diffusionskoeffizient in der Nähe der Oberfläche größer und wird im Volumen kleiner, bis er einen stationären Wert erreicht. Hierauf wird in der nachfolgenden Diskussion näher eingegangen.

In einem weiteren Experiment wurde getestet, ob die Einstrahlung von UV-Licht einen Einfluss auf die Austauschkinetik hat. Wie in den plasmaspektroskopischen Experimenten festgestellt wurde, emittiert das Sauerstoffplasma kein Licht in dem dafür notwendigen Wellenlängenbereich unterhalb von 300 nm. Für das Bestrahlungsexperiment wurde eine 50 W starke Quecksilberdampflampe benutzt. Das Licht wurde 5000 s lang gebündelt auf die Probenoberfläche gestrahlt. Die Analyse der Isotopenkonzentration der Oberfläche mittels SIMS ergab eine ^{18}O -Konzentration von 12,1 % (siehe Abb. 8.9). Im Vergleich dazu ist die Oberflächenkonzentration nach einem Austausch in einem Plasma bei 50 W Leistung mit fast 20 % deutlich höher. Beide Werte liegen deutlich über dem Wert, der für ein rein thermisches Austauschexperiment zu erwarten ist (ca. 0,2 %).

Wodurch die erhöhte Austauschrate unter UV-Bestrahlung zustande kommt,

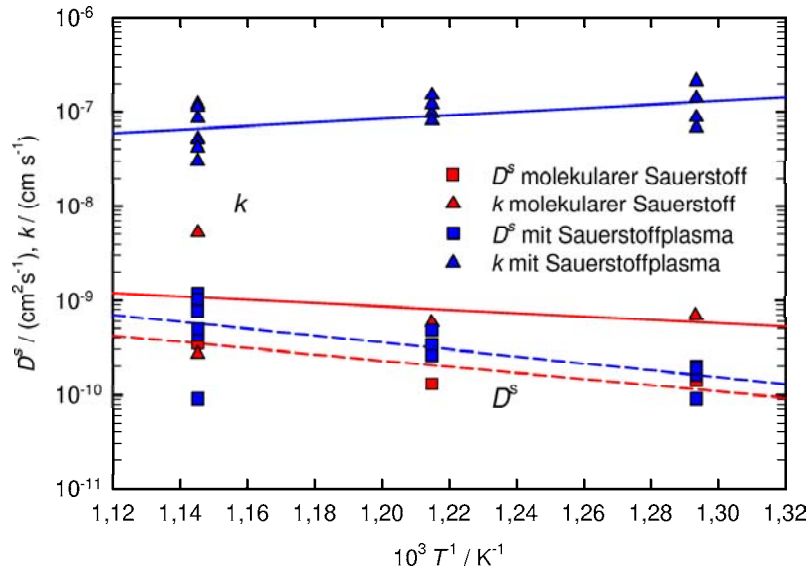


Abb. 8.7: Auftragung der Diffusions- und Austauschkonstanten in einer Arrheniusdarstellung. Alle Plasmaexperimente wurden hierfür zusammengefasst und nicht nach RF-Leistungen unterschieden.

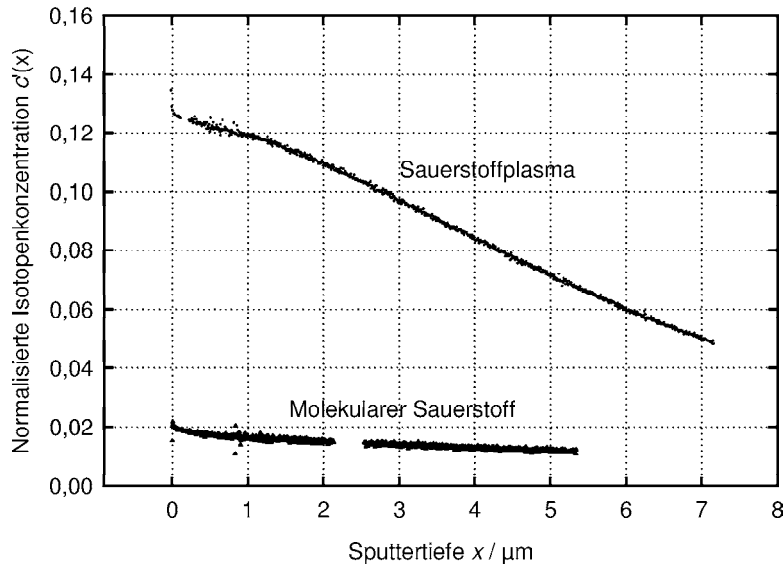


Abb. 8.8: Diffusionsprofile von ^{18}O in YSZ im oberflächennahen Bereich von Proben; erhalten durch SIMS-Messungen, bei denen Tiefenprofile der Probenoberfläche aufgenommen wurden.

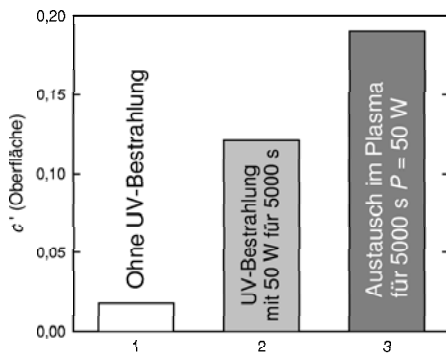


Abb. 8.9: Vergleich der normalisierten Isotopenkonzentration nach jeweils 5000 s an der Probenoberfläche bei drei verschiedenen Isotopenaustauschexperimenten: (1) Thermischer Austausch, (2) 50 W UV-Bestrahlung, (3) Austausch im Plasma mit $P_{\text{RF}} = 50$ W.

kann hier nicht zweifelsfrei geklärt werden. Zwei Erklärungsansätze kommen hierfür in Frage. Zum einen kann das zwangsläufig vorhandene Ozon als reaktive Spezies hierfür verantwortlich sein. Zum anderen könnte es dadurch, dass das eingestrahlte Licht in etwa der Energie der Bandlücke vom YSZ entspricht, zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren gekommen sein. Damit ist, wie von MERKLE für den Sauerstoffeinbau am SrTiO_3 gezeigt [151], möglicherweise eine höhere Austauschrate verbunden.

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse festgehalten werden:

1. Das Sauerstoffplasma besitzt eindeutig eine Reinigungswirkung, die sich auf die Austauschgeschwindigkeit auswirkt.
2. Die Beziehung zwischen der RF-Leistung und der Austauschrate ist nicht linear. Bereits bei sehr geringer RF-Leistung ist eine Sättigung der Austauschrate zu beobachten.
3. Beim Traceraustausch im Sauerstoffplasma wird eine signifikante Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit gegenüber dem thermischen Austauschexperiment beobachtet.
4. Der Volumendiffusionskoeffizient von Sauerstoff zeigt nur einen vergleichsweise geringen Anstieg mit steigender RF-Leistung.
5. Bei den Austauschexperimenten im Plasma tritt kein einfaches Diffusionsprofil auf. In einem oberflächennahen Bereich mit der Ausdehnung von 1-2 μm hat der Diffusionskoeffizient einen anderen Wert als im Festkörpervolumen.

6. Auch die Einstrahlung von UV-Licht führt zu einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration von ^{18}O .

8.4 Diskussion der Ergebnisse

Zur Diskussion der Austauschkinetik des Sauerstoffs an YSZ müssen eine Reihe von theoretischen Aspekten und experimentellen Ergebnissen berücksichtigt werden. Dieses ist notwendig, um den bereits sehr umfangreichen Ergebnissen aus der vorhandenen Literatur und den in dieser Arbeit erhaltenen Messwerten Rechnung zu tragen. Folgende Punkte sind im Verlauf der Diskussion zu berücksichtigen:

1. Durch die Plasmabehandlung werden die Probenoberflächen gereinigt. Saubere Oberflächen sollten eine schnellere Austauschgeschwindigkeit aufweisen als verunreinigte, da mehr reaktive Oberflächenplätze bereitstehen.
2. Das Plasma emittiert kontinuierlich Strahlung. Entspricht die Energie der Photonen der Energie der Bandlücke von YSZ, so ist die Bildung von Elektron-Loch-Paaren und damit eventuell eine Beschleunigung der Grenzflächenreaktion zu erwarten.
3. Sowohl Kationen aus dem Plasma als auch Elektronen treffen kontinuierlich auf die Probenoberfläche. Bei ausreichend hoher Energie können diese in die oberflächennahen Schichten eindringen und dort Sputter-, Implantations- sowie Desorptionseffekte hervorrufen.
4. Durch das Auftreffen von energiereichen Teilchen aus dem Plasma kommt es zum lokalen Erhitzen der Oberfläche. Höhere Temperaturen bedeuten in der Regel größere Austauschgeschwindigkeiten.
5. Im Sauerstoffplasma sind zu einem geringen Prozentsatz atomarer Sauerstoff und O^+ -Ionen enthalten, die die Festkörperoberfläche erreichen können. Diese Spezies könnten leichter eingebaut werden, da die relativ große Dissoziationsenergie eingespart wird.

6. Alle Oberflächen laden sich gegenüber dem Plasma negativ auf. Dadurch entstehen elektrische Felder und Raumladungszonen, welche die Austauschkinetik beeinflussen können.

8.4.1 Plasmareinigung und Oberflächenstruktur

Die Behandlung von Oberflächen mit Plasmen ist eine in der Industrie und der HV-Technik häufig angewandte Methode, um Materialoberflächen zu reinigen [4,5]. Insbesondere bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) und der Abscheidung durch Sputtern werden die Oberflächen standardmäßig zu Beginn plasmagereinigt. DE RIDDER vergleicht acht unterschiedliche Reinigungsprozeduren von der thermischen Oxidation mit Sauerstoff über Ausheilen im UHV bis hin zur Behandlung mit atomarem Sauerstoff [92]. Er kommt zu dem Ergebnis, dass eine Kombination aus atomarem Sauerstoff und Auslagerung im Vakuum zu dem besten Reinigungseffekt führt. Bereits nach 200 s Oberflächenbehandlung mit atomarem Sauerstoff ist die mit dieser Methode maximal erzielbare Reinheit der Oberfläche erreicht. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen eigener Messungen.

Aus der Oberflächenforschung ist bekannt, dass die atomare Oberflächenstruktur und die mögliche Bedeckung mit Verunreinigungen einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität der Oberfläche haben. DENK hat für den Sauerstoffeinbau in SrTiO_3 eine unterschiedlich schnelle Einbaukinetik für frisch gebrochene und ausgelagerte Kristalle gemessen. Für frisch gebrochene Oberflächen findet sie eine von der Volumendiffusion kontrollierte, bei den gealterten Oberflächen eine von der Einbaugeschwindigkeit dominierte Kinetik [114]. Diese Messungen verdeutlichen die Relevanz der Oberflächeneigenschaften.

Eigene Messungen ergaben eine deutlich höhere ^{18}O -Konzentrationen an der Oberfläche nach vorangegangenem Austauschexperiment an plasmagereinigten Proben. In der vorliegenden Arbeit wurden daher alle Proben unmittelbar vor dem Austauschexperiment für 10 Minuten plasmagereinigt, um einen Reinigungseffekt weitestgehend auszuschließen. Die Ausgangssituation sowohl der thermisch als auch der im Plasma umgesetzten Proben war demnach zu Versuchsbeginn identisch. Es ist jedoch nicht ganz auszuschließen, dass bei den

Austauschexperimenten im Plasma zusätzlich ein kontinuierlicher Reinigungseffekt vorhanden ist, der zu einer anhaltend hohen Oberflächenreaktivität führt.

Betrachtet man im Vergleich zum Austausch im Plasma die thermisch ausgetauschten Proben, so ist eine Rekontamination bzw. Relaxation dieser Oberflächen relativ unwahrscheinlich, da kein Experiment länger als 3 Stunden dauerte. Eine Rekontamination oder Relaxation müsste sehr schnell sein, um die Austauschkinetik deutlich zu beeinflussen. Wie HUGHES [94] und DE RIDDER [92] an YSZ zeigen konnten, erlangt zumindest die Segregation der Verunreinigungen und der Y-Dotierung aus dem Festkörpervolumen erst deutlich oberhalb von 600 °C an Bedeutung. Bei den verwendeten Versuchstemperaturen von 500 °C bis 600 °C ist die Segregationsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein. Eine mögliche Verunreinigung müsste somit aus der Gasphase stammen.

Aufgrund der durch den Aufbau eingeschränkten analytischen Methoden können hierzu keine weiteren Aussagen getroffen werden. In den UV-Vis-Spektren der Plasmaemission konnten zumindest keinerlei Verunreinigungen detektiert werden. Grundsätzlich erscheint eine intensivere Untersuchung des Reinigungseffektes durch das Plasma und der möglicherweise vorhandenen Rekontamination als sehr interessant und lohnenswert. Hierzu wäre allerdings ein neuer Versuchsaufbau notwendig, der die Plasmabehandlung bei gleichzeitiger Analyse der Oberfläche gestattet.

8.4.2 Immission von elektromagnetischer Strahlung

Für den Sauerstoffeinbau in ein Metalloxid werden pro Molekül Sauerstoff vier Elektronen benötigt. In elektronenarmen Oxiden kann daher der Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Sauerstoffeinbau sein. Dieses hat MERKLE für das Eisen-dotierte SrTiO_3 als elektronenarmem Material gezeigt [151]. Der Sauerstoffeinbau kann bei diesem Oxid mit Perowskitstruktur durch das Einstrahlen von Photonen, die die Energie der Bandlücke besitzen, deutlich beschleunigt werden. Es kommt zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren, und die gebildeten freien Elektronen stehen für die Reduktion des Sauerstoffs zur Verfügung.

Grundsätzlich betrachten wir bei den in dieser Arbeit durchgeführten Expe-

rimenten den Sauerstoffaustausch. D.h. es werden gleich viele Elektronen beim Sauerstoffabbau abgegeben, wie für den Sauerstoffeinbau benötigt werden. Ein so genannter Ringtauschmechanismus für die Elektronen wäre zumindest theoretisch vorstellbar. Da allerdings, wie aus spektroskopischen Untersuchungen geschlossen werden kann, der adsorbierte Sauerstoff auch bei hohen Temperaturen in Form von O^{2-} auf der Oberfläche vorliegt, scheint dieser Ringtauschmechanismus zwar prinzipiell möglich, jedoch nicht zwingend zu sein. Der Sauerstoff kann an einer beliebigen Stelle in eine Sauerstoffleerstelle, die sich an der Oberfläche befindet, eingebaut und dafür an anderer Stelle ein Sauerstoffanion ausgebaut werden. Für die Bildung der reduzierten Oberflächenspezies sind wiederum Elektronen notwendig. Es stellt sich grundsätzlich die Frage, ob die Beschleunigung der Einbaugeschwindigkeit durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren auch beim YSZ beobachtet werden kann.

Die Bandlücke des YSZ ist deutlich größer als die des Strontiumtitanats. In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Angaben zu der Bandlückenenergie. Während theoretische Berechnungen je nach Rechenmethode zu Energien von 3,8 eV bis 7,0 eV führen, sind in der Literatur experimentelle Werte von 4,5 eV bis 6,1 eV angegeben [146, 179, 180]. Rechnet man diese Energien in Wellenlängen um, so gelangt man für die experimentellen Messwerte zu einem Wellenlängenbereich von 203 nm bis 275 nm.

Die mittlere Elektronenenergie im Sauerstoff-Radiofrequenzplasma beträgt 10 eV. Theoretisch ist es daher möglich, Teilchen derart anzuregen, dass Photonen mit einer ausreichend hohen Energie, um in die Bandlücke einzustrahlen, abgestrahlt werden. Im UV-Vis-Spektrum der Plasmaemission finden sich im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 360 nm jedoch keine Emissionsbanden (vergleiche Kapitel 7). Für den Fall, dass sich unterhalb einer Wellenlänge von 180 nm noch eine Emissionsbande befindet, ist es relativ unwahrscheinlich, dass diese eine ausreichend hohe Intensität besitzt, um einen derart großen Effekt in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstante zu verursachen. Wie in den Experimenten beobachtet wurde, reicht bereits eine RF-Leistung von 25 W aus, um die Geschwindigkeitskonstante um fast zwei Größenordnungen zu vergrößern. MERKLE hat mit einer 200 W starken UV-Lampe einen Anstieg von weniger als einer Größenordnung gefunden.

Die Überprüfung dieser theoretischen Überlegung erweist sich als relativ problematisch, da beim Einstrahlen von Licht im hierfür notwendigen Wellenlängenbereich immer auch Ozon gebildet wird. Ozon ist eine reaktive Sauerstoffverbindung, die leicht an der Oberfläche atomaren Sauerstoff freisetzen kann. Wie sich in einem Bestrahlungsexperiment mit einer Quecksilberdampflampe gezeigt hat, führt die Umsetzung mit Ozon und Photonen ebenfalls zu erhöhten Tracerkonzentrationen im Oberflächenbereich. Es kann hierbei nicht unterschieden werden, ob die Anwesenheit von Ozon oder das Einstrahlen in die Bandlücke für den schnelleren Einbau verantwortlich ist.

8.4.3 Teilchenbeschuss der Oberfläche aus dem Plasma

Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Temperaturen der Ionen, Neutralteilchen und Elektronen im Plasma kommt es zu einer negativen Aufladung der Probenoberfläche. Diese führt dazu, dass nur noch energiereiche Elektronen, neutrale Teilchen und Kationen auf die Probenoberfläche treffen können. Bei einem Plasmapotential von 20 - 25 V, das aus den Doppelsondenmessungen ermittelt wurde, haben die auftreffenden Elektronen eine Energie von 5 bis 8 eV. Damit ist die Elektronenenergie deutlich zu niedrig, um das Phänomen der Elektronen stimulierten Desorption (ESD) hervorzurufen. Dieses wird erst ab Elektronenenergien in der Größenordnung von keV beobachtet [181].

Nimmt man O^+ als dominierende kationische Spezies an, so besitzen die Kationen, wenn sie auf die Probenoberfläche treffen, eine Energie in der Höhe des Plasmapotentials. Nach LEE [23] ist die durchschnittliche Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Ionen $6 \cdot T_e$. Ausgehend von einer Elektronentemperatur von 5 eV ergibt sich damit eine Energie von 30 eV. Diese ist geringfügig höher als die sich aus dem gemessenen Plasmapotential ergebende Energie von maximal 25 eV und liegt oberhalb von typischen Bindungsenergien in Kristallen. Rechnet man mit dem in Abschnitt 2.4.1 ermittelten Wert von $4,7 \cdot T_e$, so erhält man eine Energie von 23,5 eV. Mit der Gleichung 2.17 errechnet sich für Sauerstoffionen mit einer Energie von 30 eV eine theoretische Eindringtiefe in den Festkörper von 0,2 nm [39]. Dieses ist nicht tiefer als eine oder maximal zwei Atomlagen. Für Ionenimplantationsexperimente werden in der Regel Energien

von 0,5 keV und mehr verwendet.

Neben der Implantation von energiereichen Ionen kann das Auftreffen von Ionen auch zu einem Sputtereffekt führen. Dieser sollte zu einem kontinuierlichen Materialabtrag an der Probenoberfläche führen. Durch das Abtragen der Oberflächenschichten, die eine hohe ^{18}O -Konzentration besitzen, müssten sich an der Oberfläche nach dem Experiment niedrigere ^{18}O -Konzentrationen detektieren lassen und aus der Anpassungsrechnung kleinere Austauschkonstanten ergeben.

YSZ ist ein relativ hartes Material mit sehr kleinen Sputterkonstanten, die im Vergleich zu Halogenidverbindungen um einen Faktor 100 niedriger sind [35]. Zudem ist die Energie der auftreffenden Ionen nicht sehr groß. Daher kann ein signifikanter Sputtereffekt weitestgehend ausgeschlossen werden. In den Experimenten konnte selbst nach 24 Stunden Plasmabehandlung kein Sputtereffekt beobachtet werden.

Eine beliebige YSZ-Oberfläche von 1 cm^2 besitzt in der Oberflächenschicht ungefähr $9 \cdot 10^{14}$ Atome. Nach Gleichung 2.13 ergibt sich unter Annahme einer Iontemperatur von 800 K und einer Ionendichte von $10^{10}/\text{cm}^3$ ein Ionenstrom auf die Oberfläche von $41,2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dies entspricht einem Teilchenfluss von $4 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}/(\text{cm}^2\text{s})$. Somit wird jedes Oberflächenatom pro Sekunde im Mittel von 0,28 Sauerstoffkationen aus dem Plasma getroffen.

Aus der Auswertung der Plasma-Tracerexperimente ergibt sich ein ^{18}O -Fluss in den Festkörper hinein von $1 \cdot 10^{-8}\ \text{mol}/(\text{cm}^2\text{s})$. Da dieser Fluss deutlich größer ist als der Fluss von $^{18}\text{O}^1$ auf die Probenoberfläche, kann eine Beschleunigung der Kinetik allein durch das Auftreffen von Sauerstoffkationen aus dem Plasma ausgeschlossen werden.

8.4.4 Heizwirkung des Plasmas und die Bildung von „Hot Spots“

An den Massefluss auf die Probenoberfläche ist ein Energiefluss gekoppelt. Mit jedem Stoß eines Teilchens auf die Probenoberfläche wird Energie auf diese übertragen. Es kommt zur Bildung von so genannten *Hot Spots*. Die *Hot Spots* haben, wie in Kapitel 2 ausgeführt, eine Lebensdauer von $10^{-10}\ \text{s}$, bevor sie durch die Weiterleitung der Energie durch Gitterschwingungen abgebaut werden [182]. Eine Abschätzung, was diese lokale Erhitzung für die Austauschgeschwindigkeit

bedeutet, kann hier nicht gegeben werden. In der weiteren Betrachtung wird eine Abschätzung für die Wirkung aller auftreffenden Ionen gegeben. Es ist davon auszugehen, dass die Anzahl auftreffender hochenergetischer Teilchen und damit die Anzahl von *Hot Spots* aufgrund der vergleichsweise niedrigen RF-Leistung relativ gering ist.

Im Mittel ergibt sich der Energiefluss aus dem Produkt von Ionenladung und dem Plasmapotential. Es errechnet sich ein Energiefluss von $1 \text{ mJ}/(\text{cm}^2\text{s})$. Bei Berücksichtigung des *Bohm*-Kriteriums gelangt man zu $12,5 \text{ mJ}/(\text{cm}^2\text{s})$. Verglichen mit dem Energieverlust durch Wärmestrahlung, der bei einer Temperatur von 700 K ca. $270 \text{ mJ}/(\text{cm}^2\text{s})$ beträgt, ist der Energieeintrag relativ unbedeutend. Daher ist davon auszugehen, dass der Energieeintrag durch Partikelbeschuss die Oberflächentemperatur nicht wesentlich erhöht. Da die Messung einer reinen Oberflächentemperatur, wie bereits an anderer Stelle ausgeführt, nicht durchführbar ist, stellen die ermittelten Diffusionskoeffizienten die besten Temperatursensoren dar. Diese werden in den Experimenten mit steigender RF-Leistung nur leicht größer. Allerdings lässt sich die Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten nicht auf eine Temperaturerhöhung zurückführen. Wollte man den hier beobachteten Effekt rein thermisch erklären, müsste die Temperatur um mehrere 100 K angehoben werden. Beobachtet werden im Experiment Temperaturerhöhungen von lediglich 10 K bis 30 K .

8.4.5 Atomarer Sauerstoff

Die quantitative Bestimmung der atomaren Sauerstoffkonzentration ist in dem vorhandenen Aufbau, wie bereits geschildert, nicht möglich. In der Literatur finden sich Arbeiten, in denen in vergleichbaren experimentellen Aufbauten je nach Parameterwahl atomare Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 50% gemessen oder errechnet werden [23]. In den meisten Arbeiten wird von einer Konzentration im Bereich weniger Prozent ausgegangen. Für die weitere Betrachtung wird deshalb eine relativ geringe atomare Sauerstoffkonzentration von 1% angenommen.

Atomarer Sauerstoff wird als neutrales Teilchen nicht von den vorhandenen Raumladungszonen beeinflusst. Daher kann der atomare Sauerstofffluss auf die

Probenoberfläche mittels der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Bei einem Gesamtdruck von 100 Pa im Reaktor und einer Temperatur von 600 °C errechnet sich ein Fluss von atomarem Sauerstoff von $1,5 \cdot 10^{-8}$ mol/(cm²s). Dieser Fluss ist deutlich höher als der Fluss von Ionen bzw. Elektronen auf die Oberfläche ($4 \cdot 10^{-10}$ mol/(cm²s)) und ca. 1,5 mal so groß wie der ermittelte Fluss für den Sauerstoffeinbau ($1 \cdot 10^{-8}$ mol/(cm²s)) in den Festkörper (siehe Tab. 8.4). Vergleicht man die verschiedenen Flüsse, so scheint die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff für die Diskussion wichtiger zu sein als das Auftreten von Ionen und Elektronen. Die Austauschgeschwindigkeit könnte durch den atomaren Sauerstoff beschleunigt sein. Hinweise darauf, dass der atomare Sauerstoff für die Grenzflächenkinetik eine zentrale Rolle spielt, finden sich auch in der Literatur.

Atomarer Sauerstoff aus Plasma	$1,5 \cdot 10^{-8}$ mol/(cm ² s)
Ionenfluss aus Plasma	$4 \cdot 10^{-10}$ mol/(cm ² s)
Sauerstoffeinbau in Festkörper	$1 \cdot 10^{-8}$ mol/(cm ² s)

Tabelle 8.4: Gegenüberstellung der verschiedenen Flüsse an der YSZ-Oberfläche.

MANNING geht für YSZ davon aus, dass oberhalb von 700 °C die Bildung von atomarem Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Austauschkinetik ist. Unterhalb von 700 °C kommt ein weiterer limitierender Faktor hinzu. Vermutlich ist dies der Reduktions- bzw. Einbauschritt.

Nach MERKLE ist der atomare Sauerstoff unterhalb von 700 °C im ratenbestimmenden Schritt enthalten [183]. Diese Aussage trifft sie aufgrund der Partialdruckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffeinbau in mit Metallionen dotiertem YSZ. Sie stellt hierfür verschiedene kinetische Modelle auf mit unterschiedlichen ratenbestimmenden Schritten.

8.4.6 Oberflächenladung, elektrische Felder und Raumladungszonen

Der Beschuss aller an das Plasma angrenzenden Oberflächen mit Elektronen führt, wie bereits geschildert, zu einer negativen Aufladung der Oberflächen.

Gegenüber dem Plasma baut sich eine Potentialdifferenz in Höhe des Plasmapotentials ($\phi_{\text{P}} - \phi_{\text{W}}$) auf. Die negative Oberflächenladung wird durch eine angrenzende Raumladungszone, die so genannte Langmuir-Schicht, zum Plasma hin abgeschirmt. Betrachtet man die Probe als eine Platte eines Plattenkondensators mit der Fläche A und dem Abstand d , so lässt sich über Gl. 8.1 die Ladung der Probenoberfläche berechnen³.

$$Q = U \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (8.1)$$

Ausgehend von einem Plasmapotential von 25 V, einer Elektronentemperatur von 8 eV und einer Plasmadichte von $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich eine Flächenladung von $1 \cdot 10^{-10} \text{ C/cm}^2$. Die Debye-Länge λ_{D} beträgt hierbei 210 μm . Geht man davon aus, dass sich die Ladung in Form von Elektronen auf der Oberfläche befindet, so entspricht dieses einer Menge von $1 \cdot 10^{-15} \text{ mol/cm}^2$. Demgegenüber ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration an der Oberfläche mit ca. $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ deutlich größer. Für eine theoretische Oberflächenladungskompensation mit Leerstellen aus dem Festkörper wird gegenüber der durch die Dotierung vorgegebenen Leerstellenkonzentration nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl an zusätzlichen Leerstellen benötigt.

Wollte man die errechnete Oberflächenladung durch die Ausbildung einer Raumladungszone im YSZ kompensieren, so betrüge der Spannungsabfall über die Raumladungszone hinweg lediglich 26,4 nV. Für die getroffene Abschätzung wurde angenommen, dass sich eine weitere virtuelle Kondensatorplatte im Festkörper befindet und die Dielektrizitätszahl von YSZ $\epsilon_{\text{r}} = 4500$ beträgt. Eine Rechnung mit der Dielektrizitätszahl von YSZ bei Raumtemperatur $\epsilon_{\text{r}} = 30$ ergibt eine Spannung von 0,34 μV .

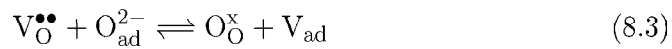
Der Verlauf des elektrischen Potentials ϕ an der Phasengrenze Sauerstoffplasma / YSZ ist in Abb. 8.10 dargestellt. Es wird angenommen, dass negative Oberflächenladung in den oberflächennahen Bereich des YSZ übergeht. Die Situation ähnelt einem n-p-Halbleiterkontakt. Die Raumladungszone im Plasma ist positiv geladen, die Raumladungszone im YSZ negativ.

³Die zweite Platte befinde sich im Plasma. Der Abstand d beider Platten sei die Debye-Länge λ_{D} .

Der elektrische Potentialverlauf wirkt sich auf die Ladungsträgerkonzentrationen im YSZ aus. Da das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ im Gleichgewichtszustand innerhalb des Festkörpers konstant sein muss, kommt es zu einer Anreicherung der negativ geladenen und zu einer Abreicherung der positiv geladenen Defekte innerhalb der Raumladungszone. Als bewegliche Ladungsträger sind im YSZ Elektronen (e'), Elektronenlöcher (h^\bullet) sowie Sauerstoffleerstellen ($V_O^{\bullet\bullet}$) vorhanden.

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k + z_k F \phi \quad (8.2)$$

μ_k^0 ist das chemische Standardpotential der Komponente k, z_k die Ladungszahl der Komponente k und a_k die Aktivität der Komponente k. Die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Teilchen im Bereich der Phasengrenze Sauerstoffplasma / YSZ sind in Abb. 8.11 dargestellt. In der Raumladungszone des YSZ kommt es zu einer Anreicherung der Elektronen sowie zu einer Abreicherung von Sauerstoffleerstellen und Elektronenlöchern. Folgende Defektgleichgewichte sind für die Ausbildung der Raumladungszone von Bedeutung:



An der Phasengrenze werden Sauerstoffleerstellen durch den Einbau von adsorbiertem Sauerstoff in Form von O_{ad}^{2-} vernichtet, Elektronen der Oberfläche reagieren mit Elektronenlöchern, wodurch die Elektronenkonzentration abgesenkt wird. Zudem können die Sauerstoffleerstellen mit Elektronen aus dem Plasma reagieren, was effektiv einer Reduktion des YSZ entspricht.

Die Raumladungszone im Festkörper

Um die Relevanz der Raumladungszone im YSZ für die durchgeführten Versuche besser beurteilen zu können, wird das Konzentrationsprofil der Sauerstoffleerstellen, die die Majoritätsladungsträger im YSZ sind, berechnet. Die Konzentrationen der Elektronen und Elektronenlöcher sind bei den betrachteten Versuchsbedingungen vernachlässigbar klein.

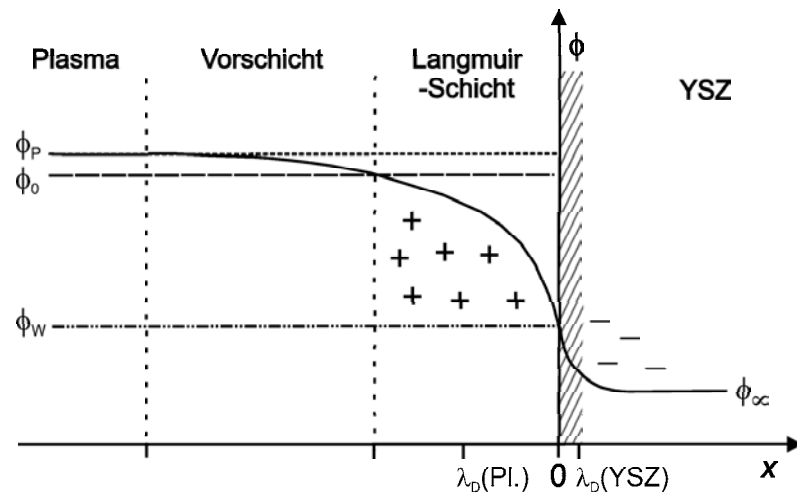


Abb. 8.10: Verlauf des elektrischen Potentials ϕ im Bereich der Grenzfläche zwischen einem Sauerstoffplasma und YSZ.

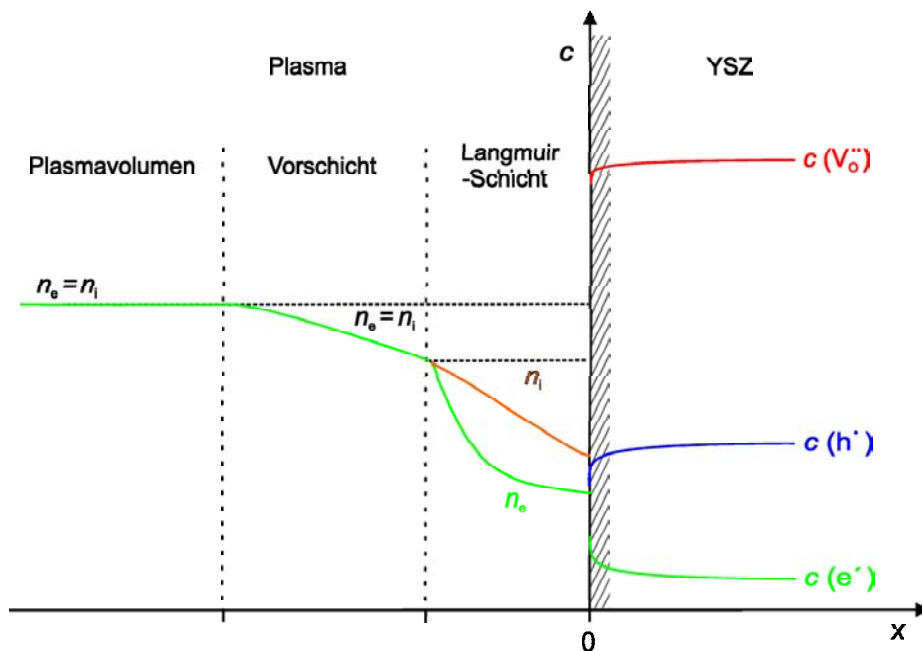


Abb. 8.11: Konzentrationsverläufe an der Phasengrenze zwischen einem Sauerstoffplasma und YSZ.

Durch die vorhandene Potentialdifferenz $\phi_W - \phi_\infty$ baut sich unmittelbar nach dem Zünden des Plasmas in Grenzflächennähe eine negative Raumladungszone im Festkörper auf. In der Raumladungszone wird über eine Ladungsverschiebung die Oberflächenladung elektrostatisch kompensiert. Da die Yttriumkationen Y'_{Zr} bei den Versuchstemperaturen nahezu immobil sind, kommt es lediglich zu einer Umverteilung der Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Diese verarmen aufgrund ihrer partiell positiven Ladung in Oberflächennähe.

Das Gouy-Chapman-Modell

Die Raumladungszone lässt sich ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen berechnen. Unter Berücksichtigung der Konstanz des elektrochemischen Potentials gelangt man über die Poisson-Gleichung zur Poisson-Boltzmann-Beziehung⁴. Im eindimensionalen Fall lautet sie

$$\frac{d^2(\phi - \phi_\infty)}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_k c_{k\infty} z_k \exp\left(-z_k F \frac{\phi - \phi_\infty}{RT}\right) \quad (8.6)$$

F ist die Faradaykonstante, R die molare Gaskonstante, x der Abstand zur Grenzfläche, ϵ die Dielektrizitätskonstante und $c_{k\infty}$ die Defektkonzentration der Ladungsträgerspezies k im ungestörten Volumen außerhalb der Raumladungszone. Das Lösen der Gleichung für halbumendliche Randbedingungen führt zum so genannten Gouy-Chapman-Profil. In dem vorliegenden Fall ist die Raumladungszone bestimmt von der Sauerstoffleerstellenkonzentration. Nimmt man an, dass die Raumladungszone hauptsächlich durch die Leerstellenkonzentration bestimmt ist und die Konzentrationen der anderen mobilen Defekte vernachlässigbar klein sind, so ist die folgende Gleichung näherungsweise eine gute Lösung der Differentialgleichung [184]

$$\Delta\phi(x) = \frac{2RT}{zF} \ln\left(\frac{1 + \varsigma \exp(-x/\lambda_D)}{1 - \varsigma \exp(-x/\lambda_D)}\right). \quad (8.7)$$

⁴Auf die vollständige Herleitung der Gleichung wird hier verzichtet. Diese wird z. B. in [125] durchgeführt.

In der Gleichung 8.7 bezeichnet λ_D die Debye-Länge und ς den „Beeinflussungsgrad“. Letzterer ist ein Maß für die Flächenladung⁵. Es gilt

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{F^2 I}} \quad (8.8)$$

und

$$\varsigma = \tanh\left(\frac{zF\Delta\phi(0)}{4RT}\right). \quad (8.9)$$

I ist die Ionenstärke und ergibt sich zu:

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_{k\infty} \quad (8.10)$$

Das elektrochemische Potential des Sauerstoffs $\tilde{\mu}_O(x)$ ist im gesamten Festkörper konstant. Aus dieser Bedingung folgt

$$\frac{c(x)}{c(\infty)} = \exp\left(-\frac{zF\Delta\phi(x)}{RT}\right) \quad (8.11)$$

Unter Verwendung der Gl. 8.11 lässt sich der Konzentrationsverlauf der Sauerstoffeierstellen in der Raumladungszone berechnen. Es ergibt sich

$$\frac{c(x)}{c(\infty)} = \left(\frac{1 + \varsigma \exp(-x/\lambda_D)}{1 - \varsigma \exp(-x/\lambda_D)}\right)^{2z} \quad (8.12)$$

Mott-Schottky-Modell

Den Sonderfall, dass die Dotierung Y'_{Zr} immobil ist und die andere Ladungsträgerart $V_O^{\bullet\bullet}$ verarmt, bezeichnet man als Mott-Schottky-Fall. GUO hat gefunden, dass für YSZ bei nicht zu hohen Temperaturen der Mott-Schottky Fall die experimentell erhältlichen Messergebnisse an Korngrenzen in Polykristallen gut beschreibt [82]. Bei der Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung wird im Mott-Schottky-Fall vorausgesetzt, dass zwei einwertige Ladungsträgerspezies mit entgegengesetzter Ladung vorliegen, wovon eine Spezies immobil ist. Die Konzentration der immobilen Ladungsträger ist als konstant und deutlich größer als die der verarmten Spezies anzusehen. Dadurch kann letztere für die Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung vernachlässigt werden. Es ergibt sich folgende Lösung:

$$\Delta\phi(x) = \frac{F c_{Y'}}{\epsilon} (x - \lambda^*)^2 \quad (8.13)$$

⁵ ς variiert zwischen -1 und $+1$. Bei $\varsigma = -1$ liegt eine maximale Verarmung, bei $\varsigma = +1$ eine maximale Anreicherung des Defektes vor.

λ^* ist die Dicke der Raumladungszone und ist gegeben durch

$$\lambda^* = \lambda_D \sqrt{\frac{3F}{RT} \Delta\phi(0)}. \quad (8.14)$$

mit

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{3F^2 c_{Y'}}}. \quad (8.15)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 8.13 und 8.14 in 8.11 erlaubt auch hier die Berechnung des Konzentrationsverlaufs der Sauerstoffleerstellen in der Raumladungszone.

Vergleich beider Profile

Die Potential- als auch die Konzentrationsverläufe des Gouy-Chapman- (Abreicherung) und des Mott-Schottky-Falls sind in den Abb. 8.12 und 8.13 vergleichend aufgetragen. Bei beiden Profilen wurde mit einem Spannungsabfall über die Raumladungszone von 0,1 V gerechnet. Da es für den Vergleich in erster Linie auf die Form der Kurvenverläufe der Raumladungszone ankommt, entstehen dadurch keinerlei Nachteile. Bei deutlich kleineren Spannungen führen Rechnungen basierend auf dem Mott-Schottky-Modell zu keinen sinnvollen Ergebnissen, da die diffuse Raumladungszone in eine starre Doppelschicht übergeht.

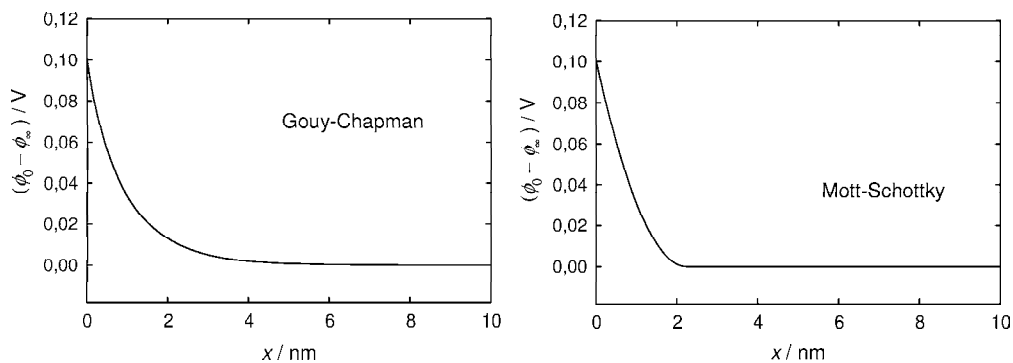


Abb. 8.12: Gegenüberstellung der Spannungsverläufe in der Raumladungszone im YSZ nach Gouy-Chapman (links) und nach Mott-Schottky (rechts). Zwischen Oberfläche und Festkörper liegt eine Potentialdifferenz von 0,1 V an. Die Oberflächen befinden sich bei $x = 0$ nm. Es wurde mit einer Temperatur von $T = 773$ K und einer Dielektrizitätszahl von $\epsilon_R = 4500$ gerechnet.

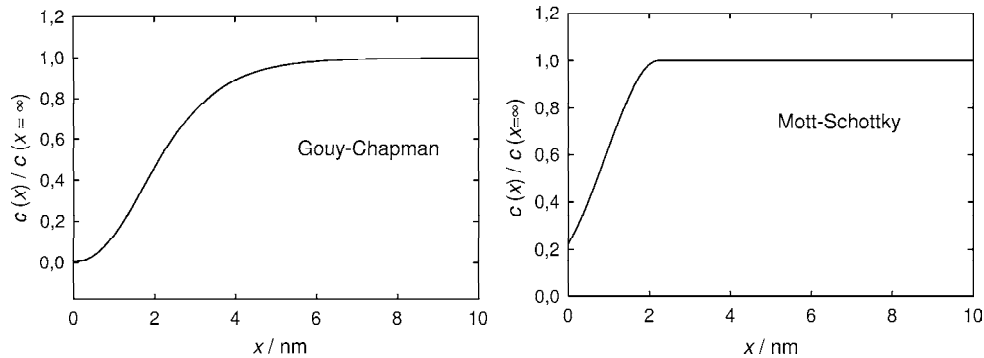


Abb. 8.13: Konzentrationsprofile der Raumladungszonen im YSZ bei den nach Abb. 8.12 vorhandenen Potentialdifferenzen, berechnet nach dem Modell von Gouy-Chapman (links) und nach Mott-Schottky (rechts).

Im Fall des Gouy-Chapman-Profiles ist der Potentialabfall nicht so steil wie im Schott-Mottky-Profil und die gesamte Raumladungszone erstreckt sich über ca. 6 Debye-Längen. Die Debye-Länge λ_D beträgt ca. 1,1 nm und ist damit wesentlich kleiner als die Debye-Länge im Plasma. Im Mott-Schottky-Fall ist der Potentialabfall in der Raumladungszone deutlich steiler. Die Dicke der Raumladungszone ist hier vom Spannungsabfall abhängig. Im berechneten Fall beträgt sie 2,2 nm.

Beiden Konzentrationsprofilen ist zu entnehmen, dass die sehr niedrige Leerstellenkonzentration schnell ansteigt, wobei im Schottky-Mott-Fall die Leerstellenkonzentration bereits nach 2,2 nm auf dem Volumenwert ist.

Rechnungen mit dem weiter oben berechneten Spannungsabfall über der Raumladungszone von 26,4 nV führen im Schottky-Mott-Fall zu keinem sinnvollen Ergebnis.

In den vorgestellten Musterrechnungen wurde mit einer relativ hohen Dielektrizitätszahl von $\epsilon_R = 4500$ bei einer Temperatur von $T = 500$ °C gerechnet. Sollten die aus den in Kapitel 4.1 zitierten Veröffentlichungen mit einem grundsätzlichen Messfehler behaftet sein und die statischen Dielektrizitätskonstanten deutlich kleiner sein, würde dies zu deutlich weniger stark ausgeprägten Raumladungszonen führen und sich an der Phasengrenze eine starre Doppelschicht ausbilden (Für $\epsilon_R = 30$ ist $\lambda_D \approx 0,1$ nm).

Als Fazit ist hier festzuhalten, dass die auf der Grenzfläche vorhandene La-

dungsmenge sehr gering ist, was zu einem niedrigen Potentialabfall im Festkörper führt. Eine eventuell vorhandene Raumladungszone ist nur wenige nm dick und ist eher als eine starre Doppelschicht zu betrachten. Da die Potentialabfälle an der Phasengrenze Sauerstoff/YSZ in der Regel deutlich größer sind (mehrere 100 mV), wird es durch das Plasma vermutlich zu keiner Umpolung der Raumladungszone kommen. Diese sollte daher beim YSZ in der Summe weiterhin positiv sein.

Elektronen im Leitungsband

In der bisherigen Diskussion wurde die Lokalisierung der zusätzlichen Oberflächenelektronen noch nicht berücksichtigt. Die Bandlücke von YSZ wurde von verschiedenen Autoren sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Die Messwerte variieren zwischen einer Energie E_g von 4,5 eV bis 6,1 eV [179, 180, 185, 186]. Die zusätzlichen energiereichen Elektronen besetzen wahrscheinlich Zustände im Leitungsband oder in einem Oberflächenband des YSZ⁶. Auch ohne eine genaue Angabe des Aufenthaltsortes der zusätzlichen Elektronen kann die Aussage getroffen werden, dass die zusätzlichen Elektronen sicher die Sauerstoffreduktion beschleunigen. Gemäß der Gleichung 5.1 liegt der auf der YSZ-Oberfläche adsorbierte Sauerstoff als anionische Spezies vor. Die Reduktion ist folglich ein wichtiger Schritt in der Sauerstoffeinbausequenz.

Die beschriebene Situation ist vergleichbar mit den UV-Bestrahlungsexperimenten von MERKLE, bei denen im Fe-dotierten $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ eine Bildung von Elektronen-Loch-Paaren hervorgerufen wird [151]. In beiden Fällen werden Elektronen im Leitungsband zur Verfügung gestellt.

Inwieweit die Anhebung des elektrischen Oberflächenpotentials den Oxidationsprozess von aus dem Festkörper ausgebautem Sauerstoff beeinflusst, ist schwer zu entscheiden. Aufgrund der geringen auftretenden Potentialdifferenzen zum Volumen wird für die weiteren Betrachtungen angenommen, dass ein Effekt auf den Sauerstoffoxidationsschritt vernachlässigt werden kann.

⁶Rechnungen zur Bandstruktur im Oberflächenbereich setzen die Kenntnis der Oberflächenstruktur voraus und sind derart umfangreich, dass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden können.

Elektrisches Feld

Durch die vorhandene negative Ladung auf der YSZ-Oberfläche baut sich an der Grenzfläche ein elektrisches Feld auf. Der elektrische Feldvektor zeigt hierbei von der positiven Raumladungszone im Plasma zur negativen Raumladungszone im YSZ. Dies hat zur Folge, dass alle negativ geladenen Teilchen in diesem Feld in Richtung Plasma beschleunigt werden. Hervorgerufen durch das elektrische Feld könnten die Sprünge der Sauerstoffionen aus dem Kristallgitter des Festkörpers an die Oberfläche beschleunigt werden.

Für das Auftreten des geschilderten Vorgangs kann abermals kein Beweis geliefert werden. Aus der Elektrodenkinetik von flüssigen Elektrolyten ist bekannt, dass ein an der Grenzfläche vorhandenes elektrisches Feld Transportprozesse über die Phasengrenze beschleunigen kann.

8.4.7 Modifizierung des Modells für den Sauerstoffaustausch

Als Konsequenz der in den Experimenten gemachten Beobachtung, dass der Diffusionskoeffizient in Oberflächennähe größer ist als im Rest des Festkörpers, muss das Modell zur Auswertung der Tracerexperimente aus Kapitel 5.2.2 modifiziert werden. Als Näherung wird ein Randbereich mit einem erhöhten konstanten Diffusionskoeffizienten D_1 angenommen. Die Situation ist in Abb. 8.14 dargestellt. Der Einbau aus der Gasphase läuft nach einer Kinetik 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k ab. In Oberflächennähe erfolgt in einem Bereich der Dicke s Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D_1 . Bei $s = 0$ wechselt der Diffusionskoeffizient nach D_2 , und es findet Diffusion in den halbunendlichen Raum statt.

Die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes mit den entsprechenden Randbedingungen findet sich in Anhang A. In Abb. 8.15 ist das sich ergebende Isotopenkonzentrationsprofil für den Fall $k > D_1 > D_2$ abgedruckt. Im Bereich $-s$ bis $s = 0$ ist der Konzentrationsgradient kleiner als im Bereich $s > 0$. Das sich ergebende Profil ist annähernd vergleichbar mit dem in Abb. 8.8 abgebildeten experimentell erhaltenen Konzentrationsprofil. Auch im Austauschexperiment im Plasma ist der Diffusionskoeffizient in Oberflächennähe größer, was auf ei-

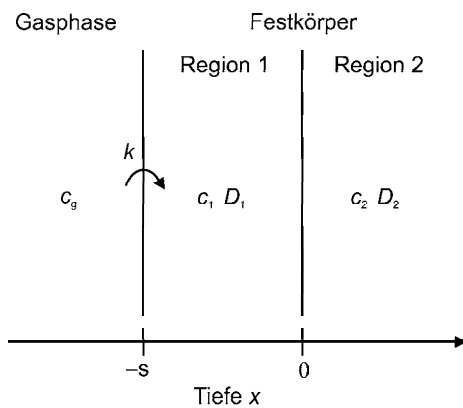


Abb. 8.14: Skizze einer Sauerstoffeinbaureaktion in einem Festkörper. Es findet Diffusion in den halbunendlichen Raum mit einer linearen Einbaureaktion und einem sich daran anschließenden Bereich der Dicke s sowie einem Diffusionskoeffizienten D_1 , der ungleich dem Volumendiffusionskoeffizienten D_2 ist, statt.

ne theoretische Erhöhung der Leerstellenkonzentration in Verbindung mit der Ausbildung einer positiven Raumladungszone schließen ließe.

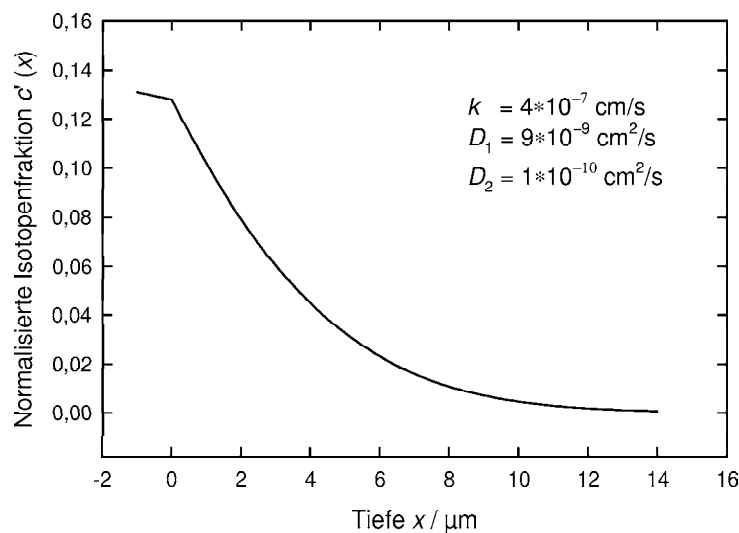


Abb. 8.15: Simuliertes Isotopenkonzentrationsprofil eines Austauschexperiments an einem Festkörper mit zwei lokal unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 entsprechend Abb. 8.14. Die gewählten Größen stimmen ungefähr mit den tatsächlichen Werten für YSZ (9,5 mol-%) bei 600 °C überein ($t = 1500$ s).

Wie KILNER gezeigt hat, ist der Selbstdiffusionskoeffizient D^s von Sauerstoffionenleitern mit der Austauschkonstante k und der Anzahl im Material vorhandener Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ verknüpft (vergleiche Gl. 5.5 und 5.6 auf Seite 73) [121,178]. Eine höhere Leerstellenkonzentration an der Festkörperoberfläche hat demnach eine höhere Austauschgeschwindigkeit zur Folge. Die hier

ausgeführten Betrachtungen zur Ausbildung der Raumladungszone ergeben genau den umgekehrten Zusammenhang: In der Nähe der Phasengrenze ist die Leerstellenkonzentration erniedrigt, was einen kleineren Diffusionskoeffizienten zur Folge hat. Dieses steht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden. Zudem reicht der Bereich mit dem beobachteten erhöhten Diffusionskoeffizient im Experiment deutlich weiter in das Volumen hinein (ca. 1 μm), als die Raumladungszonen theoretisch ausgeprägt sind. Dieser Widerspruch kann hier nicht geklärt werden.

Um eine signifikante Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in Oberflächennähe mit einer Erhöhung der Leerstellenkonzentration zu begründen, müsste diese deutlich ansteigen. Da die Sauerstoffleerstellenkonzentration aufgrund der Dotierung schon einen relativ hohen Wert von 9,5 % hat, ist eine weitere Erhöhung kaum noch möglich. Daher muss nach einer anderen Begründung für den erhöhten Diffusionskoeffizienten gesucht werden.

8.5 Zusammenfassung

Eine abschließende Aussage zur Erklärung der beobachteten erhöhten Austauschrate im Plasma kann aufgrund der vorliegenden Experimente nicht getroffen werden. Es wird vermutet, dass die Anwesenheit von negativen Ladungen an der Grenzfläche von Bedeutung für eine schnelle Austauschkinetik ist. Zum einen wird dadurch die Reduktion von einzubauendem Sauerstoff erleichtert. BOUKAMP et al. konnten durch Messungen an mit Eisen-dotierten YSZ-Oberflächen zeigen, dass die Austauschrate um einen Faktor 10-50 erhöht ist im Vergleich zu nicht dotiertem YSZ [145,165]. Sie deuten diese Beobachtung mit der vermehrten Anwesenheit von Elektronen an der Grenzfläche.

Zum anderen muss davon ausgegangen werden, dass durch die negative Raumladungszone im YSZ weniger Sauerstoffleerstellen an der Phasengrenze vorhanden sind. Eine niedrigere Konzentration von Sauerstoffleerstellen führt nach KILNER et al. zu einer kleineren Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffaustausch [121,178]. Dieses würde gegen eine schnellere Austauschkinetik sprechen. Da die Leerstellenabreicherung in der Raumladungszone jedoch aufgrund der geringen Oberflächenladung vergleichsweise gering ist, könnte dieser Effekt

vernachlässigbar sein. Den sehr kleinen Potentialabfällen in der Raumladungszone des Festkörpers ist zu entnehmen, dass Grenzflächeneffekte in Form einer Umverteilung von mobilen Ladungsträgern, hervorgerufen durch das Plasma, vernachlässigbar sind. Die durch den an der Phasengrenze adsorbierten Sauerstoff vorhandene Potentialdifferenz sollte gegenüber dem Plasmaeffekt deutlich größer sein (wenige 100 mV) und folglich den Potentialverlauf an der Grenzfläche bestimmen.

In den Tracerexperimenten im Plasma werden im oberflächennahen Bereich Diffusionskoeffizienten gefunden, die größer sind als im restlichen Volumen. Dieses würde für eine Anreicherung von Sauerstoffleerstellen in Oberflächennähe sprechen. Allerdings könnten die gefundenen höheren Austauschgeschwindigkeitskonstanten und größeren Diffusionskoeffizienten in Oberflächennähe nur rein qualitativ mit einer höheren Leerstellenkonzentration begründet werden. Um die gefundenen Erhöhungen der beiden Größen zu erklären, müsste die Leerstellenkonzentration unrealistische Werte von über 100 % annehmen. Der auftretende Widerspruch kann hier nicht erklärt werden. Es ist zu vermuten, dass ein anderer unbekannter Effekt für die größeren Austauschkonstanten und Diffusionskoeffizienten verantwortlich ist.

Ein Vergleich der Sauerstoffflüsse lässt den naheliegenden Schluss zu, dass die im Plasma vorhandene Konzentration an atomarem Sauerstoff eine Begründung für die größere Austauschrate sein kann. Der Fluss von atomarem Sauerstoff auf die Festkörperoberfläche ist sogar etwas größer als der Einbaufluss von Sauerstoffionen in das YSZ. Hierbei müsste der Haftkoeffizient für den atomaren Sauerstoff auf YSZ annähernd eins sein.

Die gefundene Aktivierungsenergie für die Austauschkonstante in molekularem Sauerstoff von 1,15 eV deutet nach MERKLE auf die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin [187]. Im Plasma beträgt die Aktivierungsenergie für den Sauerstoffaustausch $-0,38$ eV. Es liegt offensichtlich ein anderer geschwindigkeitsbestimmender Schritt vor, der nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Geht man davon aus, dass der atomare Sauerstoff im Plasma in Form von Ionen und neutralen Atomen auf die Oberfläche trifft und somit die energiereiche Spaltung des Sauerstoffmoleküls umgangen werden kann, so spricht die negative Aktivierungsenergie dafür, dass

im Plasma die Adsorption von atomaren Sauerstoffspezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

9 Messungen am System

Pt/YSZ/Pt im Sauerstoffplasma

9.1 Aufladung der Arbeitselektrode

Wie bereits in Kapitel 2 geschildert wurde, laden sich alle Flächen, die im Kontakt mit einem Plasma stehen, mehr oder weniger stark negativ auf. Diese Aufladung führt zwangsläufig zu einer Beeinflussung der impedanzspektroskopischen Messungen und soll daher vorab näher betrachtet werden.

Die YSZ-Probe ist im Impedanzaufbau zunächst einmal elektrisch isoliert, allerdings über die Impedanzmessbrücke geerdet. Mit einem Voltmeter lassen sich zwischen den Elektroden Thermospannungen in der Größe von einigen mV messen. Diese werden durch Temperaturgradienten hervorgerufen, die im verwendeten Aufbau unvermeidlich sind. Die Summe der drei messbaren Thermospannungen ($U_{(WE/RE)}$, $U_{(RE/CE)}$, $U_{(CE/WE)}$) ist, wie zu erwarten, gleich 0 V. Zur Messung der Aufladung der Arbeitselektrode wird die Referenzelektrode entsprechend Abb. 9.1 geerdet und die Potentialdifferenz zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode bei verschiedenen RF-Leistungen und Sauerstoffdrücken gemessen. Bei diesen Experimenten wird die YSZ-Probe nicht extern geheizt und ist daher als elektrischer Isolator anzusehen.

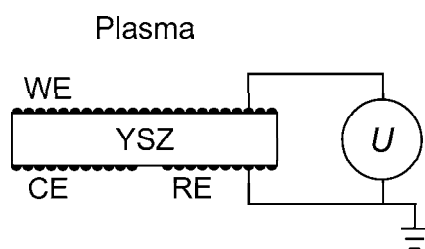


Abb. 9.1: Beschaltung der YSZ-Probe mit Elektroden zur Messung der Elektrodenaufladung durch das Plasma. WE = Arbeitselektrode, CE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode

Die erhaltenen Spannungen sind in Abb. 9.2 dargestellt. Demnach treten

schon bei niedrigen RF-Leistungen Spannungen von mehreren Volt auf. Die Arbeitselektrode ist dabei, wie aus der Plasmatheorie zu erwarten ist, kathodisch polarisiert. Steigende Sauerstoffdrücke führen zu einer größeren Potentialdifferenz.

Die gemessenen Spannungen liegen in der Größenordnung des Plasmapotentials, das aus den Doppelsondenmessungen ermittelt wurde. Heizt man die Probe auf 500 °C, so wird diese ionenleitend. Die messbaren Potentialdifferenzen werden erwartungsgemäß kleiner. Hierbei bleibt der qualitative Kurvenverlauf jedoch erhalten. Eine entsprechende Auftragung ist in Abb. 9.3 dargestellt. Die weitere Interpretation der gemessenen Kurven ist mit den allgemein nur wenig vorhandenen Kenntnissen über Plasma/Wand-Wechselwirkungen nicht möglich. Für eine Interpretation der Ergebnisse aus der Impedanzspektroskopie muss berücksichtigt werden, dass durch den Messaufbau bedingt stets Messungen mit einer DC-Vorspannung durchgeführt werden.

9.2 Impedanzspektroskopische Messungen

Die in den Impedanzmessungen erhaltenen Spektren der untersuchten elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Pt entsprechen qualitativ dem in Abb. 9.4 dargestellten Spektrum. Die verwendete Probe besteht aus einem YSZ-Einkristall ((100)-orientiert), auf den beidseitig Elektroden aus Leitplatin (Demetron 308A) aufgebracht und gesintert wurden.

Die erhaltenen Impedanzspektren bestehen aus einem Elektrodenhalbkreis, der um den Volumenwiderstand R_1 in Richtung des Realteils Z_R verschoben ist. Durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur wurde diese Zuordnung bestätigt. Das sich ergebende Ersatzschaltbild ist in Abb. 9.4 abgedruckt. Die Kapazität C ist hier die Doppelschichtkapazität der Elektroden und R_2 der Elektrodenwiderstand in Bezug auf den Sauerstoffein- bzw. -ausbau.

Bei den durchgeführten Anpassungsrechnungen wurden die auftretenden Abweichungen des Elektrodenhalbkreises vom idealen Halbkreis bei niedrigen und sehr hohen Frequenzen nicht berücksichtigt. Die Verzerrungen des Halbkreises lassen sich weder durch das Einfügen einer Induktivität in das Ersatzschaltbild

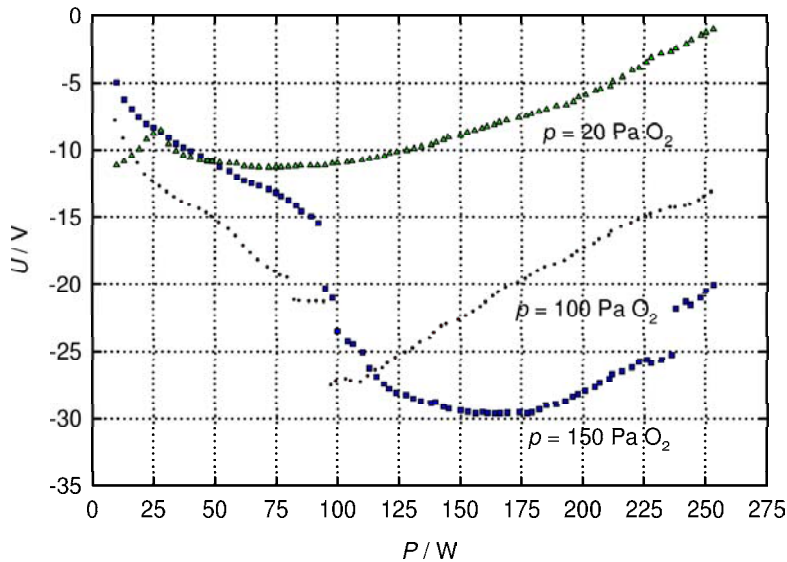


Abb. 9.2: Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode der Impedanzspektroskopieanordnung bei verschiedenen RF-Leistungen und Drücken. Die YSZ-Probe wird nicht extern geheizt.

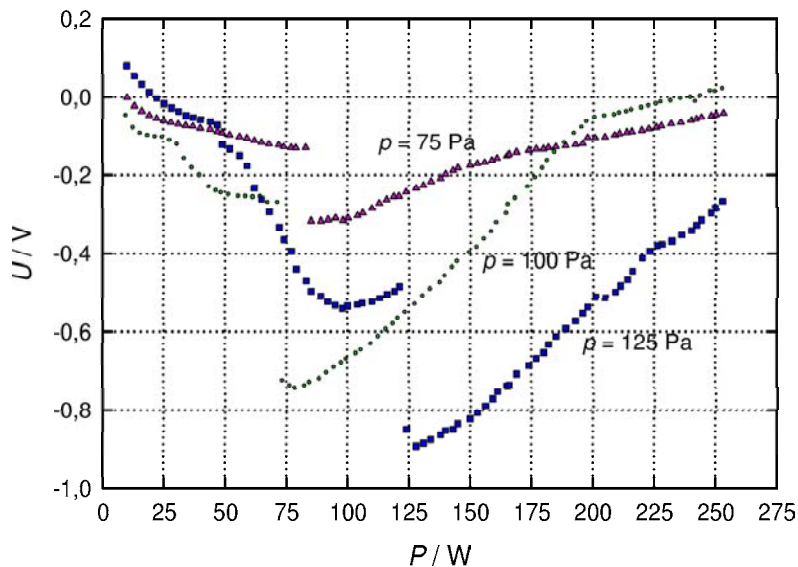


Abb. 9.3: Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode der Impedanzspektroskopieanordnung bei verschiedenen RF-Leistungen und Drücken. Die YSZ-Probe wird auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt.

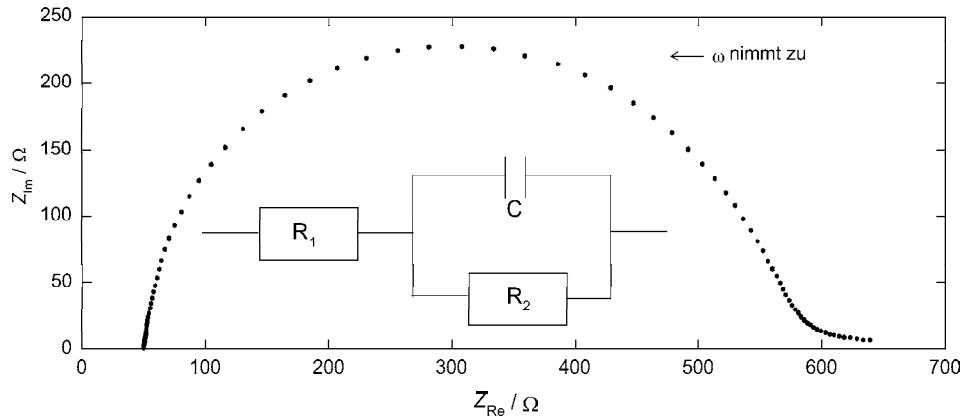


Abb. 9.4: Impedanzspektrum der Zelle Pt/YSZ/Pt. $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$, $T_{\text{R}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

noch durch ein *Constant Phase Element* erklären. Auch ein Entfernen der Tiefpässe führt nicht zu einem idealen Halbkreis, wie er entsprechend der Theorie zu erwarten ist. Da eine Messung einer entsprechenden Schaltung, bestehend aus elektronischen Bauelementen, zu einem optimalen Halbkreis führt, kann davon ausgegangen werden, dass die Verfälschungen durch nicht hinreichend abgeschirmte Messleitungen im selbstgebauten Probenhalter hervorgerufen werden.

Beim Zünden des Plasmas bleibt die Form des Impedanzspektrums erhalten. Als Ersatzschaltbild ergibt sich weiterhin die Reihenschaltung eines Widerstandes mit einem RC-Glied. Allerdings nimmt der Elektrodenwiderstand R_2 , wie aus Abb. 9.5 ersichtlich ist, deutlich mit der steigenden RF-Leistung ab. Diese Beobachtung kann als Beschleunigung der Austauschkinetik des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze interpretiert werden.

Trägt man die Elektrodenwiderstände R_2 in einer Arrheniusauftragung auf (siehe Abb. 9.6), so lassen sich aus den Steigungen Aktivierungsenergien E_{A} für die Elektrodenreaktion des Sauerstoffs bestimmen. Die erhaltenen Aktivierungsenergien für den Elektrodenwiderstand im Sauerstoffplasma und in molekularem Sauerstoff sind im Rahmen ihres Fehlers gleich groß. Sie betragen ca. 2,5 eV.

Da sich zwischen den Elektroden Thermospannungen im mV-Bereich messen lassen, ist davon auszugehen, dass sich die Probe in einem Temperaturgradienten befindet. Sowohl der Volumen- als auch der Elektrodenwiderstand der Probe

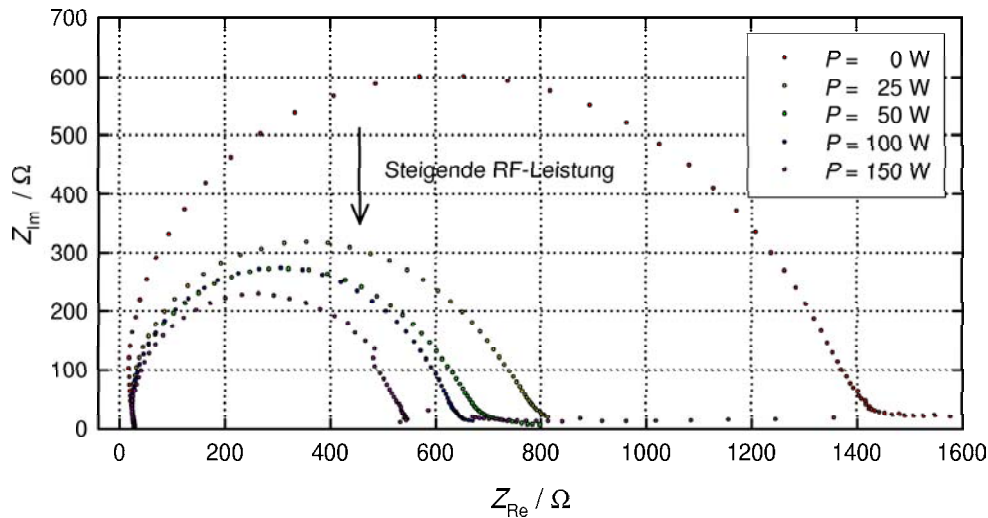


Abb. 9.5: Impedanzspektren aufgenommen bei verschiedenen RF-Leistungen.
 $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$, $T_{\text{R}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

sind thermisch aktivierte Größen, die sehr stark von der Temperatur abhängen. Daher wurde die Temperatur an der Probenunterseite mit einem Thermoelement und an der Oberseite mittels einer IR-Diode gemessen¹. Die erhaltenen Messwerte einer Messreihe bei verschiedenen RF-Leistungen sind in Abb. 9.7 dargestellt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probenober- und -unterseite lässt sich mit dem Aufbau des Probenhalters erklären. Die Probe ist auf der Unterseite wesentlich besser thermisch abgeschirmt. Durch Energieeintrag durch das Plasma auf die Probenoberseite verringert sich der Temperaturgradient. Bei der Betrachtung der Grafik muss bedacht werden, dass die relative Temperaturänderung, die mit der Diode gemessen wurde, recht genau ist. Der absolute Wert ist jedoch trotz Kalibrierung mit einem großen Fehler behaftet. Der sich ergebende Temperaturverlauf ist qualitativ vergleichbar mit der Änderung der Elektronentemperatur in Abhängigkeit der RF-Leistung (siehe Kap. 7).

In Abb. 9.8 ist die über die Diode gemessene Oberflächentemperatur bei verschiedenen RF-Leistungen den Elektrodenwiderständen R_2 aus den zugehörigen Impedanzspektren gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Widerstand bei steigender Temperatur abfällt. Die Temperaturabhängig-

¹Die Kalibrierung der IR-Diode erfolgte über die Messung einer zweiten identischen Probe, die sich in einem zweiten Ofen bei definierter Temperatur befand.

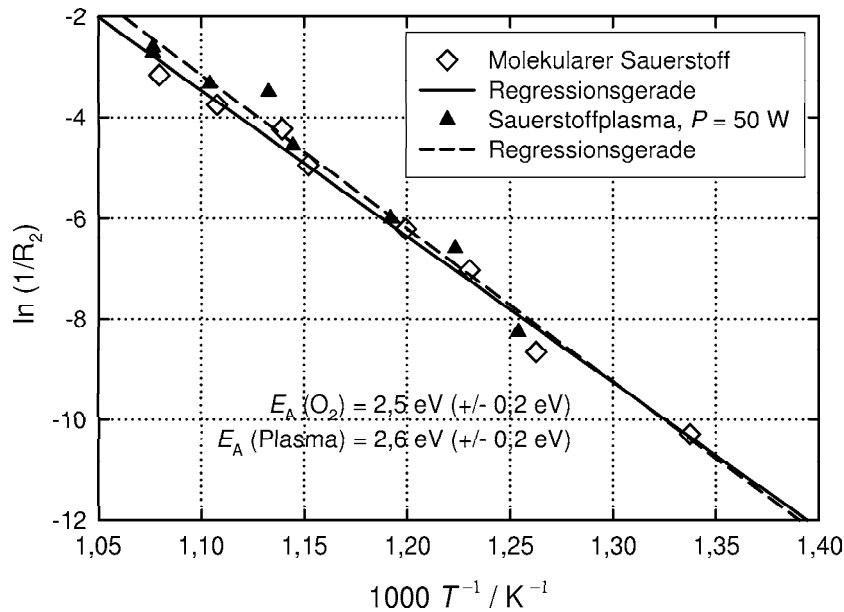


Abb. 9.6: Arrheniusauftragung der Elektrodenwiderstände R_2 .

keit der Leitfähigkeit lässt sich mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Berücksichtigt man die bei der Messung der Impedanzspektren (bei verschiedenen RF-Leistungen) gemessenen Temperaturerhöhungen, so lassen sich die kleineren Elektrodenwiderstände bei höheren RF-Leistungen mit der Temperaturabhängigkeit der Elektrodenwiderstände erklären. Eine Beschleunigung durch das Plasma kann somit nicht unmittelbar beobachtet werden bzw. ist aufgrund des großen Temperaturfehlers nicht eindeutig nachweisbar.

Die Temperaturabhängigkeit des Volumenwiderstands R_1 lässt sich für Temperaturen bis 600 °C mit einem Arrheniusansatz beschreiben. Eine entsprechende Auftragung findet sich in Abb. 9.9. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. $1,2$ eV. Oberhalb von 600 °C findet sich ein davon abweichendes Verhalten. Der Widerstand ändert sich oberhalb von 600 °C weniger stark mit der Temperatur. Dieses ist vermutlich auf die bei höheren Temperaturen größer werdenden Temperaturgradienten in der Probe und im Reaktor zurückzuführen. Die tatsächliche mittlere Temperatur der Probe ist niedriger als die unterhalb der Probe gemessene Temperatur. Die Elektrodenkapazität steigt in den durchgeführten Experimenten, wie zu erwarten ist, mit der Temperatur an. Dabei sind die aus

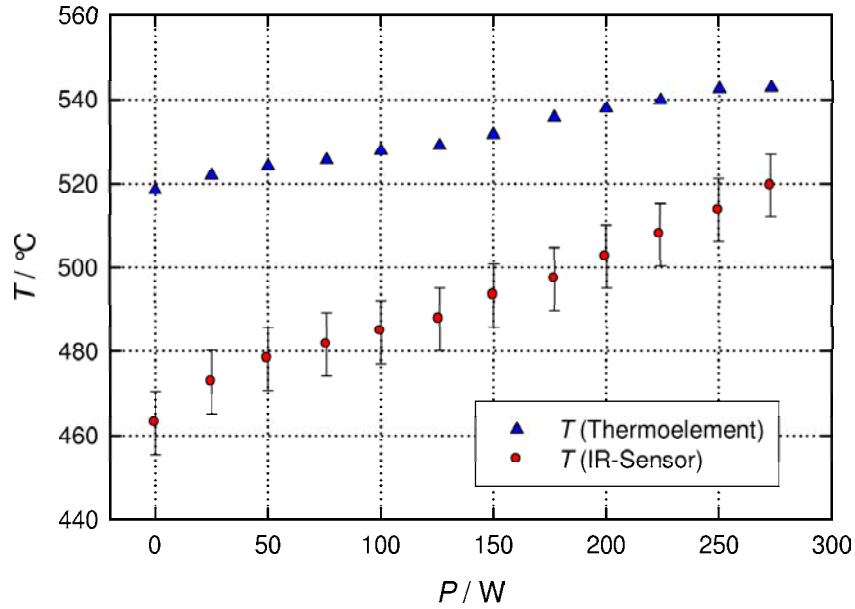


Abb. 9.7: Vergleich der erhaltenen Temperaturen aus Messungen mit dem Thermoelement und der IR-Diode in Abhängigkeit von der RF-Leistung. $T_R = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$.

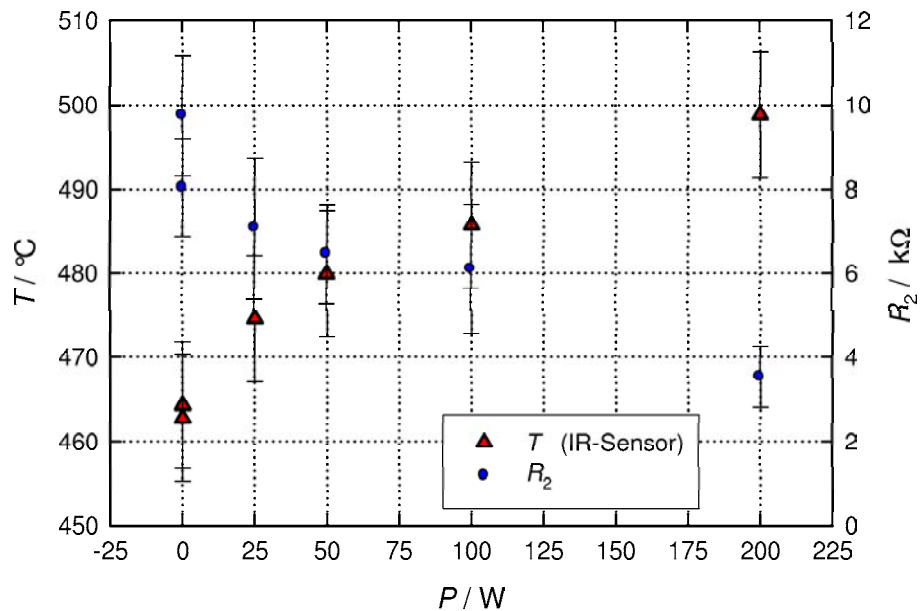


Abb. 9.8: Auftragung T (IR-Sensor) und R_2 gegen die RF-Leistung. $T_R = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$.

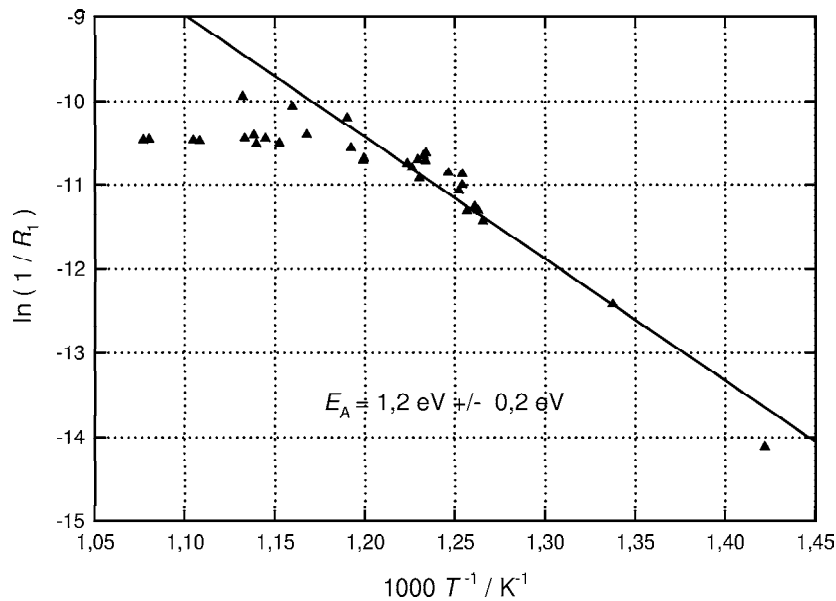


Abb. 9.9: Arrheniusauftragung des Volumenwiderstands R_1 . Bei höheren Temperaturen tritt eine Abweichung von der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius auf. $p(\text{O}_2) = 100 \text{ Pa}$. Die Messwerte unterhalb einer reziproken Temperatur von $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ wurden bei der linearen Regression nicht berücksichtigt.

Sauerstoffplasmaexperimenten ermittelten Kapazitäten bei allen Temperaturen größer als die jeweilige Kapazität aus Experimenten, bei denen die Zelle molekularem Sauerstoff ausgesetzt ist. Bei Verwendung von Argon als Prozessgas beobachtet man den umgekehrten Sachverhalt.

9.3 Diskussion der impedanzspektroskopischen Messungen

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen deutlich, dass es möglich ist, an einem Festkörper, der sich im Plasma befindet, Impedanzspektroskopie zu betreiben. Die bei diesen Messungen erzielten Ergebnisse müssen jedoch sehr sorgfältig und mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden. Die Probe ist in dem gewählten Messaufbau grundsätzlich einem starken Temperaturgradienten ausgesetzt. Zudem ist die absolute Temperaturmessung mit einem deutlich

größeren Fehler behaftet als bei der konventionellen Positionierung des Probenhalters in einem Ofen. Wünschenswert wäre es, einen Ofen im Plasmareaktor zu konzipieren, der zum einen Temperaturgradienten minimiert und zum anderen die Probe bei unterschiedlichen RF-Leistungen auf konstanter Temperatur hält. Eine derartige Konstruktion ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vorhanden und technisch nicht realisierbar.

Die aus den Volumenwiderständen ermittelte Aktivierungsenergie von 1,2 eV stimmt im Rahmen ihres Fehlers mit den in der Literatur vorhandenen Werten von 1,11 eV [72,73] überein. Die Aktivierungsenergie für die Elektrodenreaktion ist mit 2,5 eV deutlich größer.

Nach MITTERDORFER ist für den untersuchten Temperaturbereich vermutlich eine von der dissoziativen Adsorption des Sauerstoffmoleküls auf Platin bestimmte Kinetik zu erwarten [160]. Die hier gefundene Aktivierungsenergie in Höhe von 2,5 eV entspricht der Aktivierungsenergie für die Desorption von chemisorbierten Sauerstoff ($E_A=2,49$ eV). Dies deutet darauf hin, dass die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Grenzflächenkinetik ist.

Bei einem Vergleich mit anderen in der Literatur vorhandenen impedanzspektroskopischen Messungen an dem gleichen System fällt auf, dass die bestimmte Aktivierungsenergie für die Grenzflächenreaktion relativ hoch ist. Beispielsweise geben MANNING et al. für den Temperaturbereich unterhalb von 700 °C eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV an [72]. Aus eigenen Messungen in einem anderen Messaufbau wurde eine Aktivierungsenergie von 1 eV bestimmt [188]. Die unterschiedlichen Werte sind vermutlich auf Unterschiede in der Elektrodenstruktur zurückzuführen. Die Elektrodeneigenschaften sind sehr stark von der Präparation der elektrochemischen Zellen und von in den verwendeten Platinpasten enthaltenen Verunreinigungen abhängig.

10 Ergebnisse der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an SrTiO_3

Die Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente wurden mit dem in Kapitel 6.2.3 beschriebenen Probenhalter durchgeführt. Es wurde jeweils ein mit Eisen sowie ein mit Scandium dotierter Strontiumtitanat-Einkristall untersucht. Nachdem im Abschnitt 10.1 experimentelle Details erläutert werden, finden sich im Abschnitt 10.2 die Ergebnisse der Messungen an Scandium-dotiertem SrTiO_3 und in Abschnitt 10.3 die Messergebnisse von Eisen-dotiertem SrTiO_3 . Daran anschließend erfolgt in Abschnitt 10.4 die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

10.1 Experimentelles

Für die Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente werden ein mit Eisen sowie ein mit Scandium dotierter SrTiO_3 -Einkristall verwendet. Beide von der Firma Crystec (Altötting) bezogenen Einkristalle haben eine Dotierkonzentration von 10^{19} Atomen pro cm^3 . Die Abmessungen betragen 6 mm x 6 mm x 1 mm. Die Seitenflächen der Kristalle sind (100)-orientiert. Alle Kristalloberflächen wurden vom Lieferanten poliert und besitzen eine Rauigkeit von ca. 160 nm.

Zur Durchführung der Leitfähigkeitsexperimente wurden alle Kristalloberflächen mit Ausnahme der später dem Plasma zugewandten Seite sowie den Seitenflächen für die Elektrodenkontaktierung mittels Pulsed Laser Deposition mit einer dichten Aluminiumoxidschicht ($\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$) versehen. Als Elektrodenzuleitung werden zwei 0,2 mm dicke Platindrähte verwendet, die auf einer Länge von jeweils 3 mm den Kristall kontaktieren. Zur Verbesserung der Kontaktierung

und damit verbunden einem Herabsetzen des Elektrodenwiderstands wurde jeweils ein Tropfen Leitplatin an den Übergang zwischen dem Draht und dem Kristall gegeben.

Aufgrund der Heizzischenanordnung ist auch bei diesem Probenhalter ein starker Temperaturgradient im Bereich der Probe vorhanden. Für die Auswertung der Messungen wurde daher der Mittelwert des Thermoelements im Gasraum und des Thermoelements, das unterhalb der Probe angeordnet ist, gebildet.

In den Experimenten wurde bei einem konstanten Volumenstrom (2,5 ml/min) eines Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches durch den Reaktor gearbeitet. Die Sauerstoffpartialdrucksprünge wurden durch unterschiedliche Mischverhältnisse der beiden Gase erzielt. Durch die leicht unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der beiden Gase kommt es bei einem Partialdrucksprung auch zu einem kleinen Temperatursprung, der im Falle des Thermoelements im Gasraum ca. 1 °C beträgt. Der Temperaturverlauf ist Abb. 10.1 zu entnehmen. Der Temperaturunterschied des Probenthermoelements ist wie zu erwarten kleiner und beträgt lediglich 0,2 °C. Nach ungefähr 10 Minuten befindet sich das System wieder in einem stationärem thermischen Zustand.

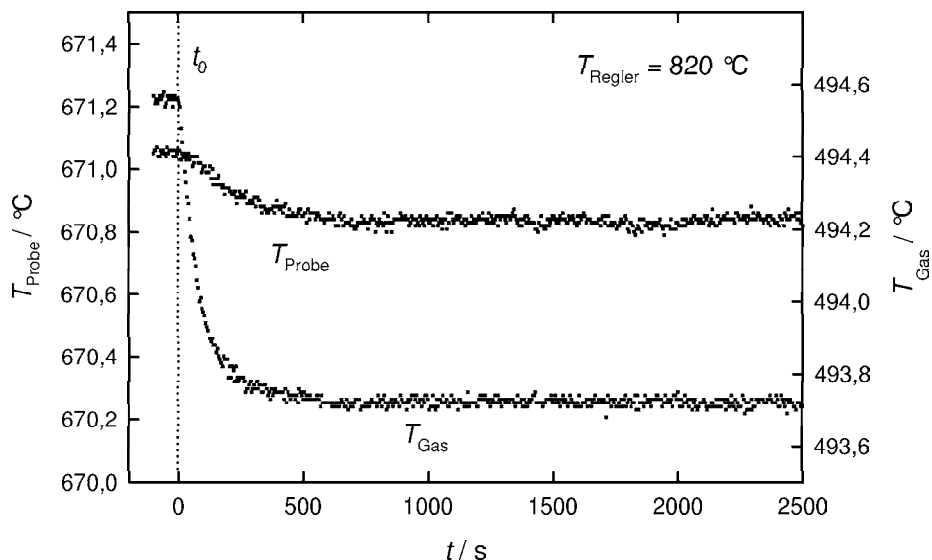


Abb. 10.1: Temperaturverlauf des Thermoelements im Gasraum T_{Gas} und des Thermoelements unter der Probe T_{Probe} nach einem Partialdrucksprung bei $t = 0$ s.

Die Leitfähigkeitsexperimente im Plasma wurden mit den gleichen Gaszusammensetzungen durchgeführt. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass in einer Sauerstoff/Stickstoff-Entladung neben den neutralen Gasmolekülen eine große Anzahl von weiteren Ionen und atomaren Teilchen im Plasma vorliegen. Es werden unter anderem in geringem Maße auch Stickoxide gebildet. Die in diesem Plasma ablaufenden Reaktionen sind deutlich komplexer als in einer reinen Sauerstoffentladung und können in diesem Rahmen nicht behandelt werden. Sie sind z. B. von KOSSYI et al. [24] beschrieben worden. Für die weitere Betrachtung wird die Stickstoff/Sauerstoff-Entladung als ein Gas betrachtet, das je nach Volumenverhältnis der Prozessgase Stickstoff und Sauerstoff eine andere Sauerstoffaktivität besitzt. Die Stickstoff/Sauerstoff-Entladung wird gezielt für die Versuche ausgewählt, da die Eigenschaften der Reingasentladungen nicht sehr voneinander abweichen. Bei der Verwendung des Inertgases Argon würde sich z. B. bei einem Wechsel der Gaszusammensetzung deutlich die Elektronendichte, die Leitfähigkeit sowie das Plasmapotential verändern. Dieses ist bei den Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten unerwünscht.

Als guter Indikator, ob sich das Plasma nach einem Partialdrucksprung in einem neuen stationären Zustand in Bezug auf die Zusammensetzung befindet, bietet sich die Detektion der Emissionslinien des angeregten atomaren Sauerstoffs mittels optischer Emissionsspektroskopie an. In Abb. 10.2 ist die Änderung der relativen Fläche der Sauerstoffemissionslinie bei einer Wellenlänge von 777 nm während eines Partialdrucksprungexperiments aufgetragen. Der Grafik ist zu entnehmen, dass die atomare Sauerstoffkonzentration im Reaktor ca. 100 s nach dem Partialdrucksprung wieder konstant ist. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich die Reaktionen zwischen den einzelnen Teilchen nach dieser Zeit wieder stationär eingestellt haben. Sowohl der thermische stationäre Zustand als auch der stationäre Zustand der einzelnen Teilchenkonzentrationen sollten daher nach spätestens 10 Minuten erreicht sein. Damit ist der durch die zeitliche Dauer des Drucksprungs auftretende Fehler vernachlässigbar klein gegenüber der mittleren Gesamtdauer der Experimente von 1-2 Tagen.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Keramik wird ein konstanter kleiner Gleichstrom durch die Probe gezogen. Die dazu notwendige Spannung wird aufgezeichnet (galvanostatisches Experiment). Bei der Zündung eines Plasmas tritt

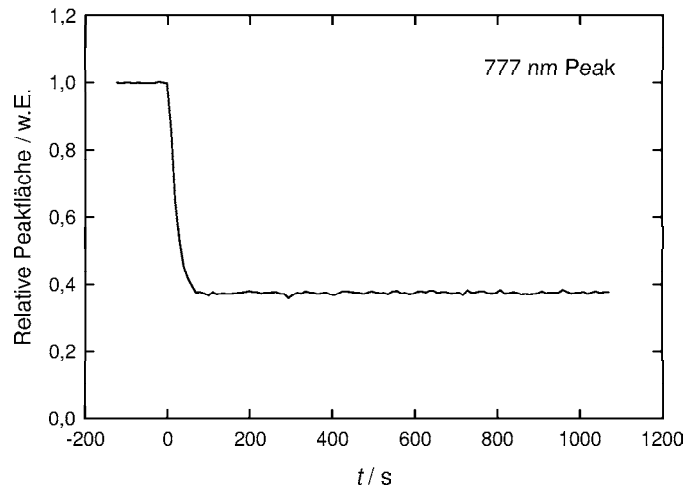


Abb. 10.2: Veränderung der relativen Fläche der Linie von angeregtem atomarem Sauerstoff im Plasma bei einer Wellenlänge von 777 nm nach einem Sauerstoffpartialdrucksprung.

das Problem auf, dass das Plasma elektrisch leitfähig ist und dadurch ein konstanter elektrischer Widerstand parallel zur Probe geschaltet ist. Dieser ändert sich ebenso beim Partialdrucksprung. Der für die Auswertung der Experimente benötigte Relaxationsgrad berechnet sich unter anderem aus der Anfangs- und der Endleitfähigkeit. Durch die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit des Plasmas bei verschiedenen Gaszusammensetzungen wird dadurch die Relaxationskurve der gemessenen Gesamtleitfähigkeit in Richtung des Relaxationsgrads gestreckt bzw. gestaucht. Grundsätzlich führen die Experimente nur zu sinnvollen Ergebnissen, wenn der Widerstand des Plasmas deutlich größer ist als der Widerstand der Probe.

Die in den Experimenten erhaltenen Leitfähigkeitsrelaxationskurven wurden mit Hilfe einer Excel[©]-Datei von OTTER ausgewertet¹. OTTER hat gezeigt, dass es notwendig ist, die Eigenwerte der Gleichung 5.25 möglichst genau zu ermitteln. Bereits ein relativer Fehler von 2,4 % in den Eigenwerten hat einen maximalen Fehler des Diffusionskoeffizienten, bzw. der Geschwindigkeitskonstante, von bis zu 83 % zur Folge [189].

Als Startwert für die Anpassungsrechnung wurde im Falle des Diffusionskoeffizienten der für die jeweilige Temperatur theoretisch berechnete Diffusions-

¹Die Datei wurde am 12.11.02 aus dem Internet geladen von <http://ims.ct.utwente.nl>.

koeffizient gewählt (siehe Kapitel 4.2). Bei den Relaxationsexperimenten im Plasma wird als zusätzlicher Anpassungsparameter die Startleitfähigkeit ausgewählt, um die beschriebene Streckung bzw. Stauchung, hervorgerufen durch unterschiedliche Plasmaleitfähigkeiten, herauszurechnen.

10.2 Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an Sc-dotiertem SrTiO₃

Bei den durchgeführten Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen erfolgten die Partialdrucksprünge für den Sauerstoffeinbau von 20 Pa O₂ / 80 Pa N₂ nach 80 Pa O₂ / 20 Pa N₂ und für den Sauerstoffausbau zu dem Ausgangswert von 20 Pa O₂ / 80 Pa N₂. Während die aus den Sauerstoffeinbaureaktionen erhaltenen Relaxationskurven sehr gut mit dem verwendeten kinetischen Modell übereinstimmen (siehe hierzu 5.4.2), lassen sich insbesondere die Ausbaureaktionen in Anwesenheit von molekularem Stickstoff und Sauerstoff nicht zufriedenstellend mit dem verwendeten kinetischen Modell beschreiben. In Abb. 10.3 ist exemplarisch eine ausgewertete Relaxationskurve einer Sauerstoffeinbaureaktion abgebildet. Die aus der Anpassungsrechnung erhaltene Kurve liegt annähernd über der Messkurve. Die gepunktete Kurve stellt den absoluten Fehler bezüglich der einzelnen Messpunkte dar. Dieser ist erwartungsgemäß zu Beginn des Experimentes am größten.

Da sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur größer werden, sollte die Relaxation bei höheren Temperaturen schneller verlaufen. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch die Experimente sowohl für den Sauerstoffeinbau als auch für den Ausbau bestätigt. Die Leitfähigkeitskurven bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 10.4 dargestellt.

Aus den Experimenten ergibt sich, dass der Sauerstoffeinbau in allen durchgeführten Experimenten etwas schneller ist als der Sauerstoffausbau. Dieses Verhalten findet sich auch in Anwesenheit eines Plasmas. In Abb. 10.5 sind die Relaxationskurven für Sauerstoffausbau und Sauerstoffeinbau jeweils mit und ohne einem Plasma vergleichend gegenübergestellt. Die modifizierte Form der

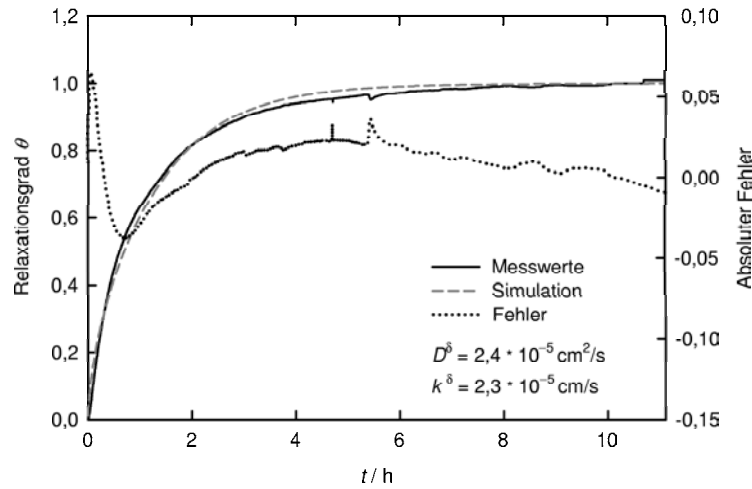


Abb. 10.3: Leitfähigkeitsrelaxation nach einem Partialdrucksprung von 20 Pa O₂ / 80 Pa N₂ nach 80 Pa O₂ / 20 Pa N₂, $T_R = 820$ °C. Bei der Messung war kein Plasma gezündet. Aufgetragen ist die gemessene Kurve, die Kurve aus der Anpassungsrechnung und die Fehlerkurve, die sich aus der Abweichung der Messwerte zur simulierten Kurve ergibt.

Relaxationskurve für den Sauerstoffausbau in Anwesenheit von molekularem Stickstoff und Sauerstoff ist deutlich zu erkennen.

In Anwesenheit eines Sauerstoff/Stickstoff-Plasmas wird der Relaxationsvorgang sowohl für die Einbau- als auch die Ausbaureaktion langsamer. Eine höhere Radiofrequenzleistung führt zu größeren Relaxationszeiten. In Abb. 10.6 sind Relaxationskurven bei unterschiedlichen RF-Leistungen für den Sauerstoffeinbau in Abb. 10.7 für den Sauerstoffausbau dargestellt.

In Abb. 10.8 ist eine Auftragung der Diffusionskoeffizienten sowie der Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffeinbau nach Arrhenius abgebildet. Die Diffusionskoeffizienten verändern sich mit der Temperatur. Die aus der Steigung der zugehörigen Ausgleichsgeraden ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 0,3 eV. Bei den Geschwindigkeitskonstanten ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Einbau im Plasma und mit molekularem Stickstoff/Sauerstoff zu erkennen. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau in Anwesenheit eines Plasmas sind deutlich kleiner. Die Aktivierungsenergien der Geschwindigkeitskonstanten mit und ohne Plasma sind annähernd gleich und betragen ca. 0,8 eV.

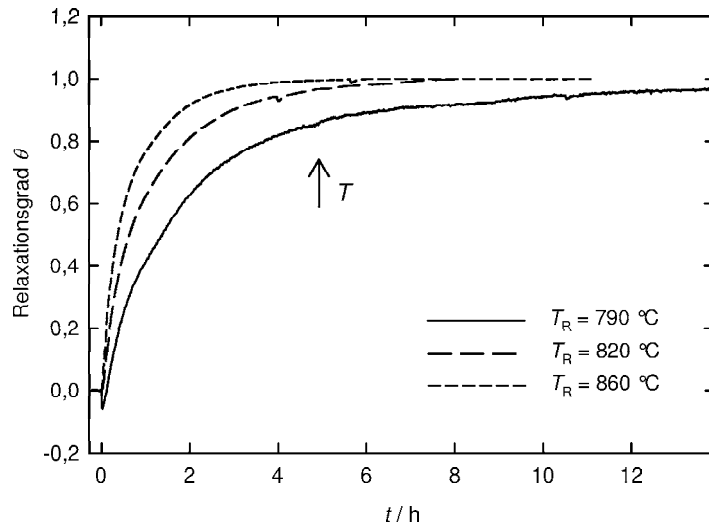


Abb. 10.4: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten zum Sauerstoffeinbau bei drei verschiedenen Temperaturen, $p_{\text{Gesamt}} = 100 \text{ Pa}$. Die Partialdrucksprünge erfolgten von 20 Pa O₂ / 80 Pa N₂ nach 80 Pa O₂ / 20 Pa N₂.

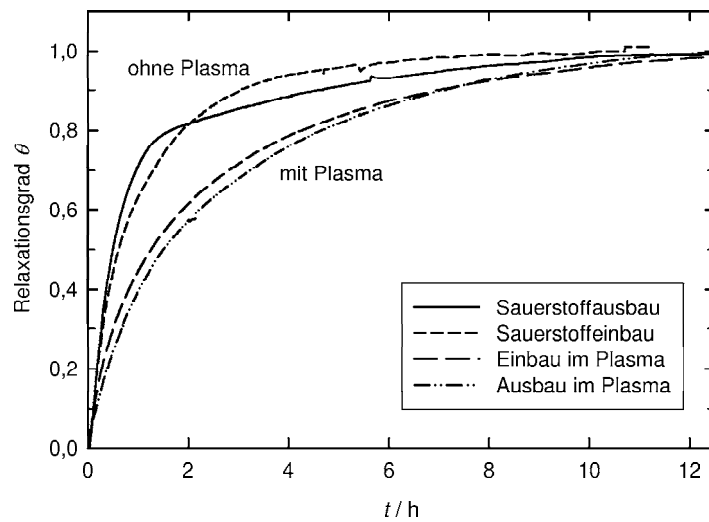


Abb. 10.5: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten mit und ohne Plasma bei $T_R = 820 \text{ °C}$ und $p_{\text{Gesamt}} = 100 \text{ Pa}$. Dargestellt ist jeweils der Sauerstoffeinbau sowie der -ausbau. Die Partialdrucksprünge erfolgten von 20 Pa O₂ / 80 Pa N₂ nach 80 Pa O₂ / 20 Pa N₂ und zurück.

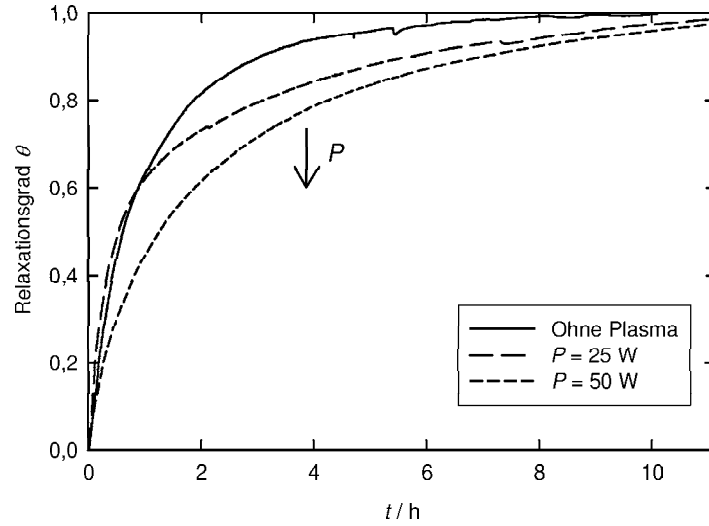


Abb. 10.6: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten zum Sauerstoffeinbau bei unterschiedlichen RF-Leistungen, $T_R = 820 \text{ °C}$, $p_{\text{Gesamt}} = 100 \text{ Pa}$. Die Partialdrucksprünge erfolgten von $20 \text{ Pa O}_2 / 80 \text{ Pa N}_2$ nach $80 \text{ Pa O}_2 / 20 \text{ Pa N}_2$.

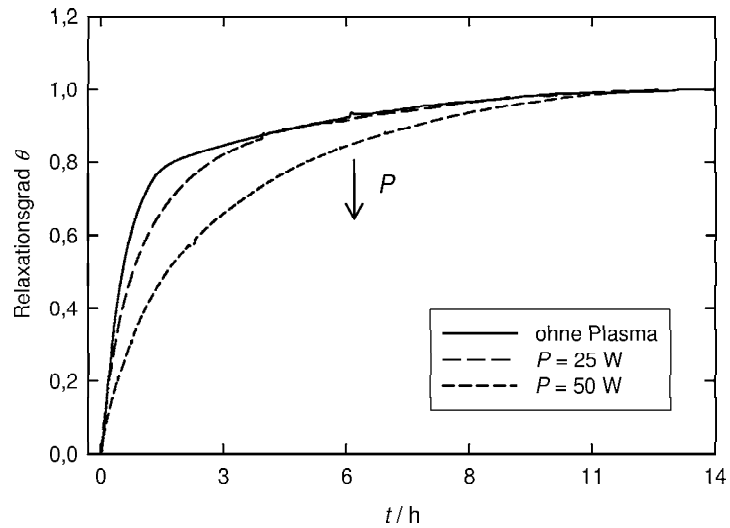


Abb. 10.7: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten zum Sauerstoffausbau bei unterschiedlichen RF-Leistungen, $T_R = 820 \text{ °C}$, $p_{\text{Gesamt}} = 100 \text{ Pa}$. Die Partialdrucksprünge erfolgten von $80 \text{ Pa O}_2 / 20 \text{ Pa N}_2$ nach $20 \text{ Pa O}_2 / 80 \text{ Pa N}_2$.

In Abb. 10.9 ist die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit der RF-Leistung dargestellt. Mit ansteigender RF-Leistung verändern sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht wesentlich.

10.3 Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an Fe-dotiertem SrTiO₃

Bei allen an mit Eisen dotiertem SrTiO₃ durchgeführten Experimenten wurde der Aktivitätssprung durch eine Variation der Partialdrücke von 10 Pa O₂ / 90 Pa N₂ nach 90 Pa O₂ / 10 Pa N₂ erzielt. Die Relaxation verläuft im Vergleich mit dem mit Scandium dotierten Material langsamer, weshalb bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde. Da sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Geschwindigkeitskonstanten temperaturabhängig sind, führen höhere Temperaturen zu einer kürzeren Relaxationszeit. Dennoch betragen die Relaxationszeiten bis zu 2,5 Tage. Dünnere Proben und damit kürzere Relaxationszeiten sind mit dem vorhandenen Aufbau nicht zu realisieren. Relaxationskurven für drei verschiedene Temperaturen sind in Abb. 10.10 abgebildet.

In der darauf folgenden Abb. 10.11 sind Relaxationskurven bei einer Temperatur von T_R für den Sauerstoffein- und -ausbau jeweils mit und ohne Plasma zu sehen. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass der Sauerstoffausbau grundsätzlich langsamer verläuft als der Einbau. Sowohl der Einbau als auch der Ausbau sind im Plasma gegenüber dem Experiment mit molekularem Stickstoff/Sauerstoff beschleunigt.

Die aus den Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffeinbau sind in Abb. 10.12 und für den Sauerstoffausbau in Abb. 10.13 dargestellt. Der Diffusionskoeffizient wird in beiden Fällen mit zunehmender Temperatur größer. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt in beiden Fällen 0,3 eV. Im Fall des Sauerstoffeinbaus sind die Geschwindigkeitskonstanten bei Verwendung eines Plasmas bei niedrigen Temperaturen größer als die Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff/Stickstoff. Die Aktivierungsenergie für den Einbauprozess unter letzteren Bedingungen beträgt 1,6 eV,

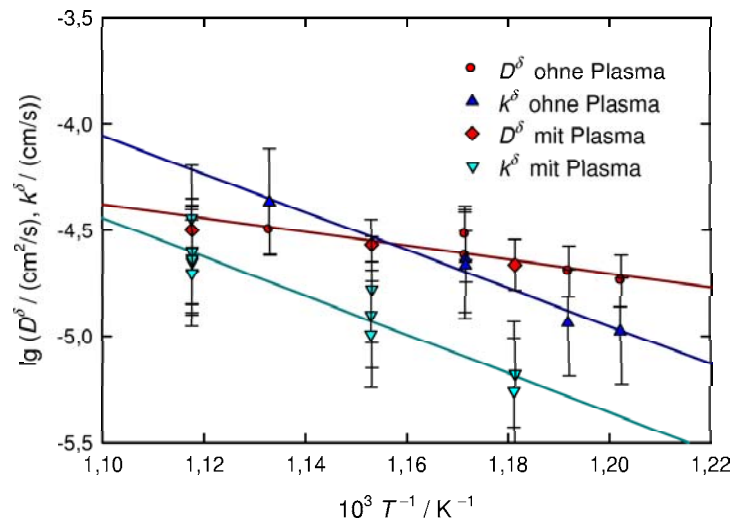


Abb. 10.8: Auftragung der Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius für den Sauerstoffeinbau. Die Werte wurden aus den Leitfähigkeitsrelaxationskurven ermittelt. Die Plasmaexperimente wurden bei einer Radiofrequenzleistung von 25 W und 50 W durchgeführt.

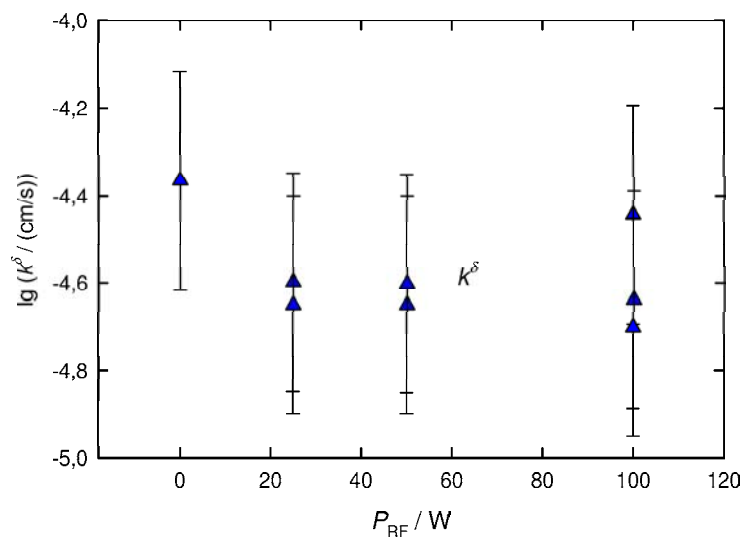


Abb. 10.9: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die Einbaureaktion bei $T_R = 860 \text{ }^\circ\text{C}$ gegen die Radiofrequenzleistung P_{RF} .

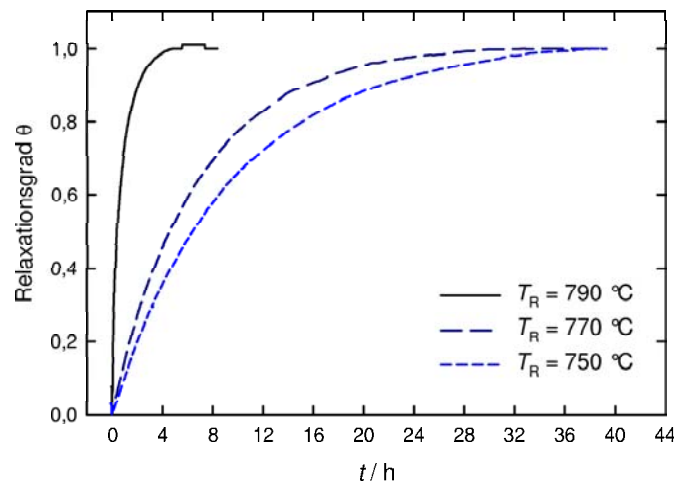


Abb. 10.10: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten zum Sauerstoffeinbau bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Partialdrucksprünge erfolgten von 10 Pa O₂ / 90 Pa N₂ nach 90 Pa O₂ / 10 Pa N₂.

wobei alle ermittelten Aktivierungsenergien aufgrund von nur drei vermessenen Temperaturen mit einem hohen Fehler von bis zu 0,7 eV behaftet sind. Für die Geschwindigkeitskonstanten bei Anwesenheit eines Plasmas wurde keine Aktivierungsenergie ermittelt, da die Geschwindigkeitskonstanten keinen erkennbaren linearen Verlauf in der logarithmischen Darstellung haben. Es existiert offensichtlich ein Maximum bei einer Temperatur von 630 °C.

Im Fall des Sauerstoffausbaus sind die Geschwindigkeitskonstanten in Anwesenheit eines Plasmas deutlich größer. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess beträgt 1,2 eV und ist im Rahmen des Fehlers von 0,2 eV identisch mit der Aktivierungsenergie für den Ausbau in molekularem Sauerstoff/Stickstoff von 1,0 eV.

Mit steigender Radiofrequenzleistung werden die Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffein- und Ausbau offensichtlich größer. In Abb. 10.14 ist exemplarisch die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit steigender RF-Leistung für den Sauerstoffeinbau bei $T = 627\text{ °C}$ aufgetragen.

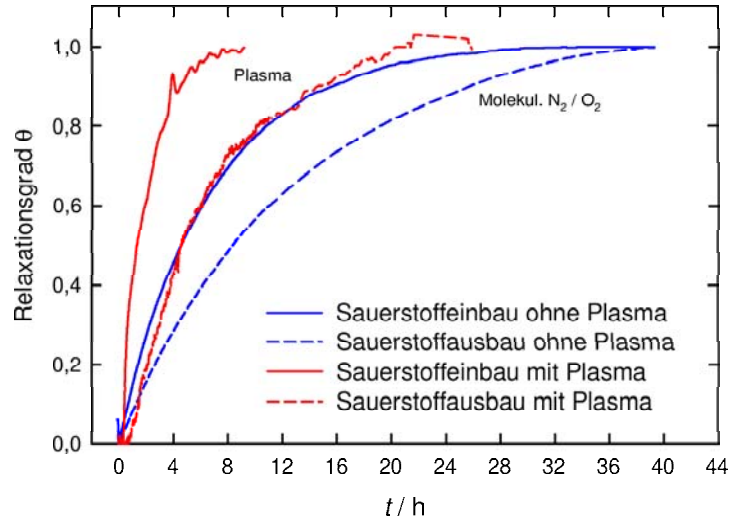


Abb. 10.11: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen zum Sauerstoffeinbau und Ausbau mit und ohne Plasma. Die Partialdrucksprünge erfolgten von 10 Pa O_2 / 90 Pa N_2 nach 90 Pa O_2 / 10 Pa N_2 . $T_R = 770$ °C.

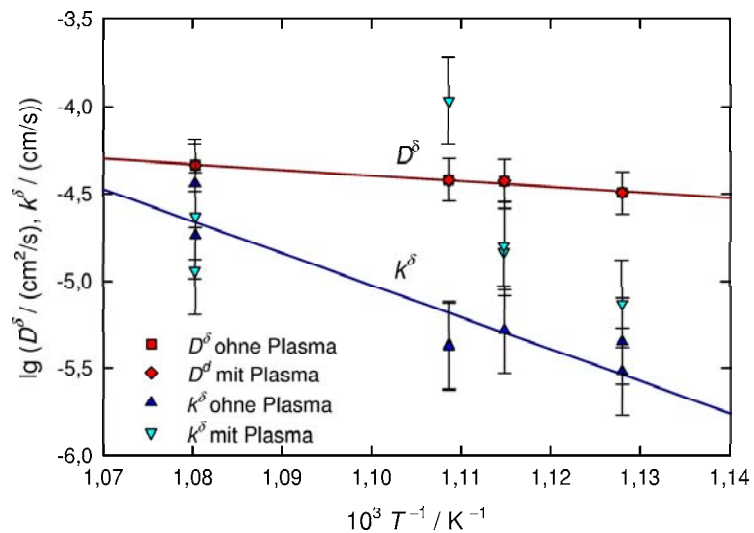


Abb. 10.12: Auftragung der Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffeinbaureaktionen nach Arrhenius.

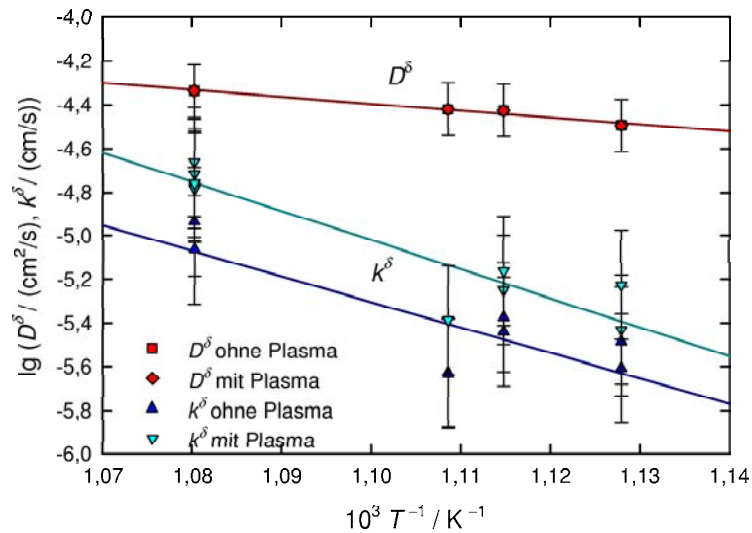


Abb. 10.13: Auftragung der Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffausbaureaktionen nach Arrhenius.

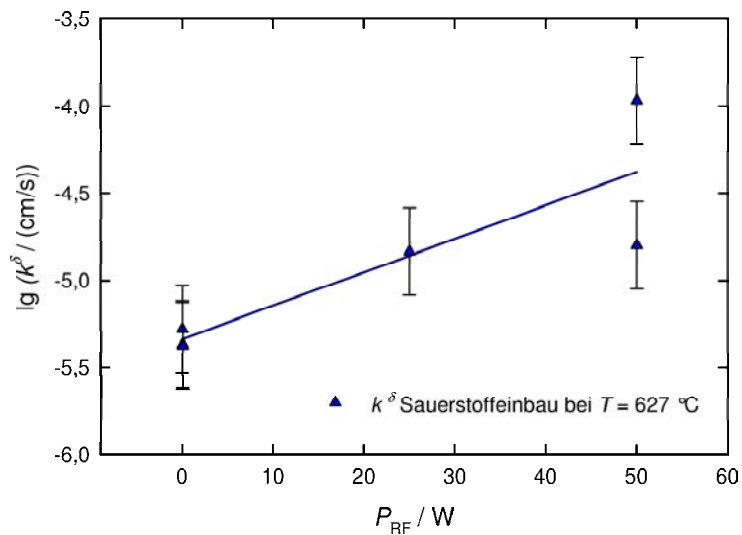


Abb. 10.14: Veränderung der Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffeinbau bei $T = 627 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Radiofrequenzleistung P_{RF} .

10.4 Diskussion der Ergebnisse

Die in den beiden letzten Abschnitten vorgestellten Messergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die kinetische Methode der Leitfähigkeitsrelaxationsmessung ist auch in Niedertemperatur-Plasmen anwendbar, sofern der Widerstand des Plasmas deutlich größer ist als der Probenwiderstand und sich die Leitfähigkeit des Plasmas beim Partialdrucksprung nicht wesentlich ändert.
- Beim mit Scandium dotierten SrTiO₃ ist die Ein- und Ausbaugeschwindigkeit im Plasma langsamer als mit molekularem Sauerstoff.
- Beim Eisen-dotierten SrTiO₃ ist unterhalb von ca. 650 °C sowohl die Einbau- als auch die Ausbaugeschwindigkeit von Sauerstoff im Plasma schneller als unter konventionellen Bedingungen.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffeinbau in Eisen-dotiertes SrTiO₃ sind zur besseren Einordnung in der Abb. 10.15 aus der Literatur entnommenen gemittelten Geschwindigkeitskonstanten gegenübergestellt. Die eigenen Messwerte sind gegenüber Werten für ebenfalls (100)-orientierte Oberflächen leicht erhöht. Bei dem Vergleich der Werte ist zu berücksichtigen, dass die Austauschraten stark von der Oberflächenpräparation abhängen. Die Austauschraten an einer frisch gebrochenen Oberfläche sind, wie ebenfalls der Abb. 10.15 zu entnehmen ist, deutlich höher. Ein Aufbringen von Platin oder Silber bewirkt ebenfalls eine Beschleunigung der Grenzflächenreaktion. Es ist nicht auszuschließen, dass im Plasma neben einem Reinigungseffekt die Oberfläche mit der Zeit durch Eisen oder andere im Plasmareaktor verbaute Materialien kontaminiert wird. Eine Erhöhung der Eisenkonzentration an der Grenzfläche könnte ebenfalls die Grenzflächenreaktion katalysieren. Außerdem sind die Geschwindigkeitskonstanten natürlich vom Sauerstoffpartialdruck und der Dotierkonzentration abhängig.

Ein systematischer Fehler tritt in den durchgeführten Experimenten durch die Verwendung von Platinelektroden auf. Im Bereich der Platinelektroden wird der Sauerstoffein- und -ausbau durch die Elektroden selbst katalysiert. Für die

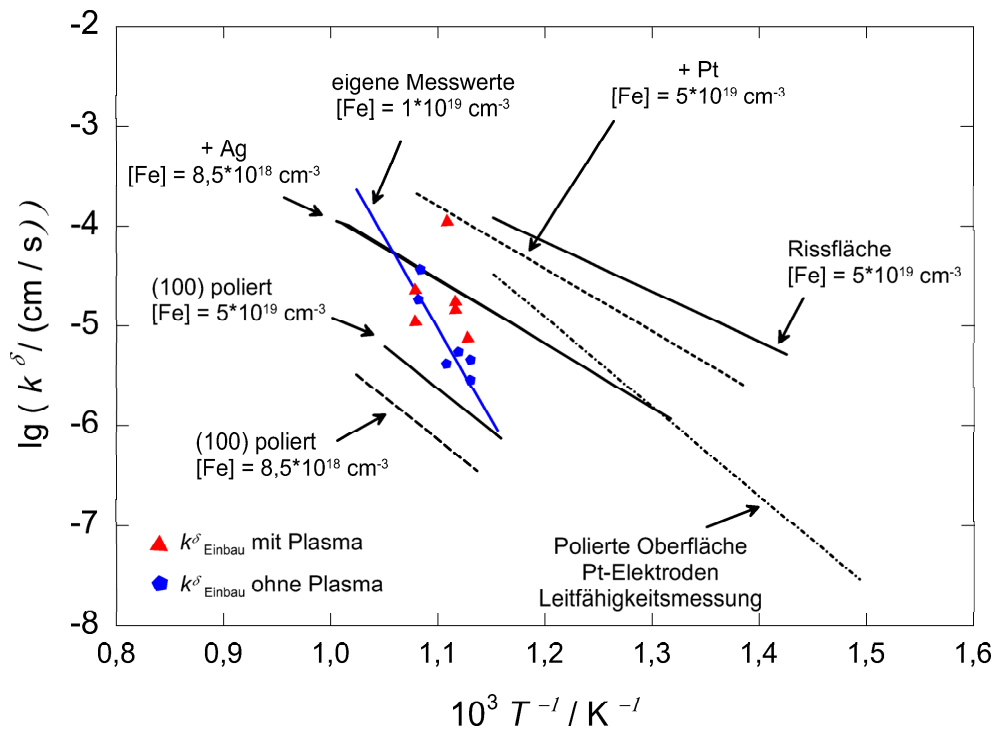


Abb. 10.15: Aus der Literatur [112, 113] entnommene gemittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Grenzflächenreaktion an dotiertem SrTiO_3 . Zum Vergleich sind die aus eigenen Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstoffeinbau mit Plasma (Dreiecke) und ohne Plasma (Fünfecke) eingezeichnet.

Auswertung des Experiments wird dieser katalytische Schritt vernachlässigt. Er sollte aber grundsätzlich zu einer systematischen Erhöhung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten führen. Die aus der Literatur entnommenen Geschwindigkeitskonstanten aus Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen sind z. B. deutlich erhöht gegenüber den elektrodenlosen Messergebnissen.

Wie bereits der Abb. 10.15 zu entnehmen ist, sind die in dieser Arbeit gefundenen Aktivierungsenergien für das Eisen-dotierte SrTiO_3 größer als die Aktivierungsenergien der Literaturwerte. Dieses ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass nur bei drei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurde und damit ein relativ hoher Fehler in der Aktivierungsenergie verbunden ist. Zudem kann die Proben temperatur, wie bereits geschildert wurde, im vorhandenen Aufbau nur unzureichend bestimmt werden.

Eine Erklärung, warum die Grenzflächenreaktion beim Scandium-dotierten Material im Plasma langsamer und beim Eisen-dotierten Material schneller abläuft, kann hier nicht gegeben werden. Hierzu ist eine Reihe von weiteren Untersuchungen notwendig. Hierbei müsste insbesondere die mögliche Veränderung der Oberfläche im Plasma sowie die Auswirkung unterschiedlicher Prozessgasgemische auf die Grenzflächenkinetik untersucht werden. Da in einer Sauerstoff/Stickstoff-Entladung auch in geringem Maße Stickoxide gebildet werden, könnte die Grenzflächenreaktion unter Umständen z. B. durch auf der Oberfläche adsorbierte Radikale blockiert werden.

Grundsätzlich können alle in Kapitel 8.4 zur Grenzflächenkinetik von YSZ gemachten Überlegungen qualitativ auf die SrTiO_3 /Plasma Grenzfläche übertragen werden. Es muss jedoch bedacht werden, dass die Bandlücke von SrTiO_3 mit 2,7 eV deutlich kleiner ist als die von YSZ. Der Übergang von einem Fe^{3+} -Akzeptorniveau ins Leitungsband erfordert sogar nur eine Energie von 1,9 eV. Diese Übergänge können von der Plasmastrahlung angeregt werden und dadurch kann, wie von MERKLE gezeigt wurde, die Einbaugeschwindigkeit beschleunigt werden. Aufgrund der im Vergleich mit dem von MERKLE durchgeführten Experimenten geringen Strahlungsleistung des Plasmas sollte die Auswirkung relativ unbedeutend sein.

Ein weiterer Aspekt, der in Anbetracht der durchgeführten langen Experimente eine Rolle spielen könnte, aber hier nicht weiter untersucht wurde, ist die Segregation von SrO an der Oberfläche. Diese wird in der Literatur von einigen Autoren beobachtet und hat einen Einfluss auf die Grenzflächenkinetik [190].

Abschließend kann festgehalten werden, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt für die langsamere Grenzflächenkinetik beim Scandium-dotierten SrTiO_3 keine Begründung gegeben werden kann. Die Beschleunigung des Sauerstoffein- und -ausbaus beim Eisen-dotierten SrTiO_3 kann, wie auch beim YSZ, mehrere Gründe haben, zu denen z. B. die Anwesenheit von Elektronen an der Phasengrenze zählt. Um die Auswirkungen eines Plasmas auf die Grenzflächenkinetik eindeutig klären zu können, bedarf es weiterer Experimente.

11 Vergleich der Grenzflächen Plasma/Ionenleiter und O₂/Ionenleiter

Nachdem in Kapitel 2 bereits ausführlich auf die Wechselwirkung eines Plasmas mit einem Festkörper eingegangen wurde, soll in diesem Kapitel noch einmal gezielt die Grenzfläche zwischen einem Niedertemperaturplasma und einem Sauerstoffionenleiter mit der Grenzfläche molekularer Sauerstoff/Sauerstoffionenleiter verglichen werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Ausbildung von Raumladungszonen und die unterschiedliche Sauerstoffaustauschkinetik an den Phasengrenzen gelegt.

11.1 Die Ausbildung von Raumladungszonen

Die Oberflächeneigenschaften von Sauerstoffionenleitern sind im Fall von Einkristallen grundsätzlich von deren Orientierung abhängig. Je nach Orientierung ergeben sich unterschiedliche Ladungsverteilungen an der Oberfläche, wodurch die Oberflächenenergie, die Austrittsarbeit sowie weitere physikalische Größen variieren. Die Oberflächen können sowohl negativ als auch positiv aufgeladen sein. Die Ladung wird im Wesentlichen durch den Charakter der auf der Kristalloberfläche adsorbierten Teilchen bestimmt. Sowohl n-Halbleiter als auch p-Halbleiter haben in Gegenwart von ionosorbiertem Sauerstoff eine negative Oberflächenladung. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien YSZ und akzeptordotiertes Strontiumtitanat sind bei den gewählten Versuchsbedingungen p-Leiter.

Die negative Aufladung, die in der Regel Potentialdifferenzen zum Festkörpervolumen von wenigen 100 mV bewirkt, führt zur Ausbildung einer positiven Raumladungszone im oberflächennahen Bereich des Ionenleiters [191]. Der Verlauf des elektrischen Potentials ist in Abb. 11.1 dargestellt.

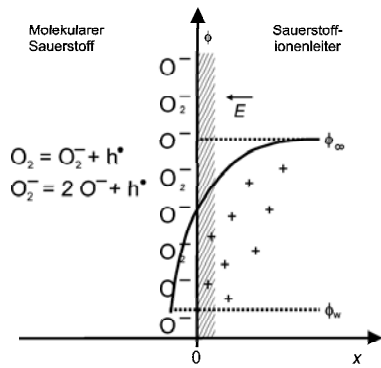


Abb. 11.1: Verlauf des elektrischen Potentials an der Phasengrenze zwischen einem Sauerstoffionenleiter und molekularem Sauerstoff. Die auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffmoleküle werden reduziert. Dabei entsteht im Festkörper ein Elektronenloch. Es bildet sich im Festkörper eine positive Raumladungszone aus.

Durch Lösen der Poisson-Boltzmann-Beziehung können der Potentialverlauf sowie die Konzentrationsprofile der beweglichen Ladungsträger berechnet werden. Das elektrische Potential wird zur Oberfläche hin kleiner. Die Konzentrationsverläufe sind in Abb. 11.2 (links) dargestellt. Alle positiven Ladungsträger reichern sich in der Raumladungszone an, alle negativen Ladungsträger ab. Da sowohl der Tracer- als auch der chemische Diffusionskoeffizient an die Leerstellenkonzentration gekoppelt sind, werden beide Diffusionskoeffizienten in Oberflächennähe größer.

Beim Strontiumtitanat sind, wie bereits in Kapitel 5.4.1 geschildert wurde, Hinweise darauf vorhanden, dass sich vermehrt Kationen an der Oberfläche ansammeln, was zu einer vom Sauerstoffpartialdruck unabhängigen positiven Aufladung der Oberfläche führt. Dieses Phänomen wird bei höheren Temperaturen ($T > 600 \text{ °C}$) ebenfalls beim YSZ beobachtet und als Segregationseffekt bezeichnet.

In einem derartigen Fall kehren sich die Potential- und Konzentrationsverläufe an der Phasengrenze mit molekularem Sauerstoff um. D. h. es kommt zu einer Abreicherung von Sauerstoffleerstellen in der Raumladungszone und folglich zu einer Verkleinerung der Diffusionskoeffizienten. Die Konzentrations- und Potentialverläufe sind in Abb. 11.2 (rechts) dargestellt.

Im Plasma ist der Ionenleiter zusätzlich zum Fluss von molekularem Sau-

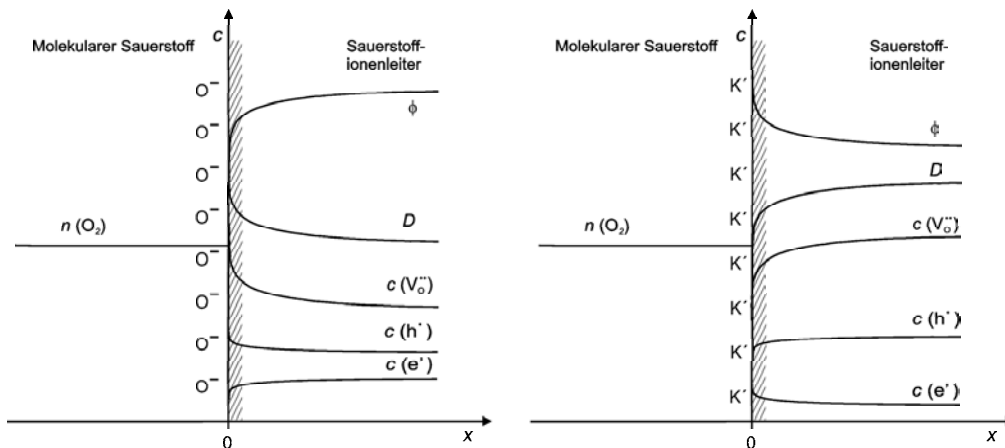


Abb. 11.2: Links: Grenzfläche zwischen molekularem Sauerstoff und einem Ionenleiter, auf dem Sauerstoff ionosorbiert ist. Rechts: Grenzflächen zwischen molekularem Sauerstoff und einem Ionenleiter mit starker Kationensegregation an der Oberfläche. Der Segregationseffekt sei derart stark, dass es zu einer Umpolung der Oberflächenladung kommt.

erstoff den Flüßen von Elektronen, Photonen, Sauerstoffkationen, atomarem Sauerstoff, Ozon und wenigen Sauerstoffanionen auf die Oberfläche ausgesetzt. Aufgrund ihrer geringen Energie können die meisten Teilchen, mit Ausnahme der Elektronen und der Photonen, nicht in den Festkörper eindringen [192]. Die Elektronen gelangen teilweise bis zu 10 - 20 Atomlagen in den Festkörper, bevor sie durch die Wechselwirkung mit den Plasmonen des Festkörpers abgebremst werden, die Photonen können in der Regel einige Mikrometer in den Ionenleiter eindringen.

An der Grenzfläche zwischen einem Sauerstoffplasma und einem Sauerstoffionenleiter ist durch den Elektronenfluss auf die Oberfläche zusätzliche negative Ladung in Form von Elektronen auf der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich vorhanden. Diese negative Ladung wird über eine sich in das Plasma hinein erstreckende Raumladungszone abgeschirmt. Dabei ist die Debye-Länge im Plasma aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen in der Regel deutlich größer als im Festkörper.

Je nach Festkörper und Plasmapotential sowie der damit auf die Oberfläche aufbrachten negativen Ladungsmenge könnte es im Plasma zu einer Umpolung der Raumladungszone im Festkörper kommen. Dieses ist in Abb. 11.3 dar-

gestellt. Eine Umpolung sollte umso wahrscheinlicher sein, je kleiner die Grenzflächenladung an der Phasengrenze molekularer Sauerstoff / Ionenleiter ist. Bei einer Grenzfläche mit Kationensegregation ist die Grenzflächenladung in der Regel derart hoch, dass eine Umpolung auszuschließen ist. Da jedoch Elektronendichte in den Festkörper hinein verschoben wird, sollte die Elektronenkonzentration in Oberflächennähe leicht erhöht sein. Bei ausreichend hohem Potential der Elektronen ist es auch denkbar, dass eine Reduktion der segregierten Kationen stattfindet. Sollte dieses der Fall sein, so könnte die Raumladungszone durch das Plasma umgepolt werden. Zudem kann die Grenzflächenreaktion durch die nun auf der Oberfläche vorhandenen Metallatome katalysiert werden. Ein Beweis für eine mögliche Umpolung der Raumladungszone durch das Plasma kann nicht gegeben werden.

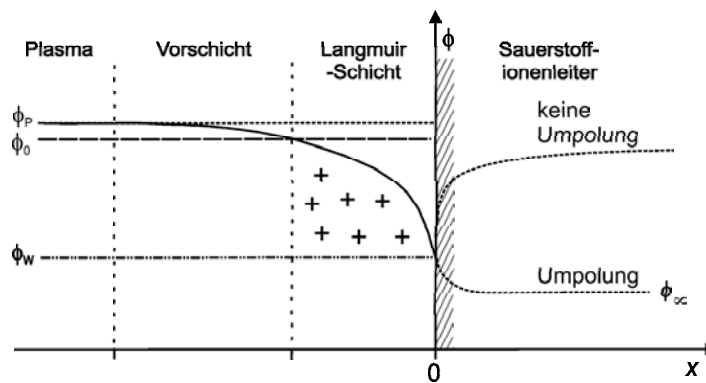


Abb. 11.3: Verlauf des elektrischen Potentials an der Grenzfläche Sauerstoffplasma / Ionenleiter. Je nach Oberflächenladung durch Adsorbate auf der Oberfläche, kann die Raumladungszone im Ionenleiter eventuell durch das Plasma umgepolt werden oder auch nicht.

Die Konzentrationsverläufe an der Grenzfläche eines Sauerstoffionenleiters mit einem Plasma sind in Abb. 11.4 dargestellt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass keine Sauerstoffanionen und mehrwertige Kationen im Plasma vorhanden sind. Ist dies der Fall, so wird die Situation komplizierter. Die Summe aller Sauerstoffkationen ist im quasineutralen Plasma gleich der Summe der Anionen und der Elektronen, wobei zusätzlich die Ladungszahlen berücksichtigt werden müssen.

$$n_e + n_{O^-} + 2 \cdot n_{O^{2-}} + \dots = n_{O^+} + 2 \cdot n_{O^{2+}} + \dots \quad (11.1)$$

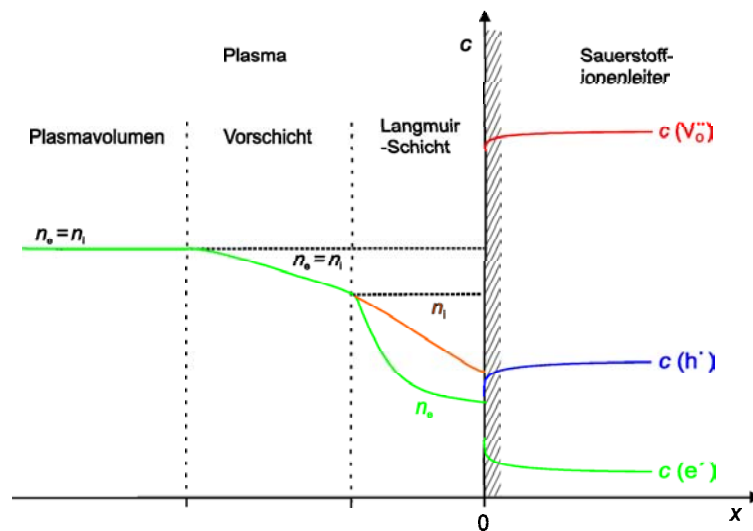


Abb. 11.4: Verlauf der Teilchenkonzentrationen an der Grenzfläche zwischen einem Sauerstoffplasma und einem Sauerstoffionenleiter, der an der Grenzfläche mit molekularem Sauerstoff keine Oberflächenladung besitzt.

Sowohl die Elektronen- als auch die Ionen- und die atomare Sauerstoffkonzentration fallen zu den Plasmawänden hin ab, da die Plasmawände aufgrund der hohen Rekombinationsrate dieser Teilchen auf der Oberfläche eine Senke darstellen.

Die Elektronenkonzentration im Festkörper hängt von den Größen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ab, da die Lage der Defektgleichgewichte von diesen Größen bestimmt wird. Im vorliegenden Fall wird zur besseren Veranschaulichung des Plasmaeffektes davon ausgegangen, dass die Grenzfläche des betrachteten Ionenleiters mit molekularem Sauerstoff nicht geladen ist. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen sei deutlich größer als die Elektronenlochkonzentration und diese wiederum größer als die Elektronenkonzentration. Durch das Plasma wird die Elektronenkonzentration in Grenzflächennähe erhöht, wodurch es zu einem Absinken der Elektronenloch- und der Leerstellenkonzentration kommt. Da die Aufladung der Oberfläche, wie im Abschnitt 8.4.6 gezeigt wurde, durch das Plasma relativ gering ist, ist die An- bzw. Abreicherung von mobilen Defekten in der Raumladungszone beim YSZ relativ gering. Die Raumladungszone gleicht aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration im YSZ mehr einer einfachen elektrostatischen Doppelschicht. Dieses sollte bei Mate-

rialien mit einer geringeren Dotierkonzentration und einer damit verbundenen größeren Debye-Länge und Raumladungszone anders sein.

Als Folge der An- bzw. Abreicherung der Ladungsträger in der Raumladungszone an der Plasma/Festelektrolyt-Grenzfläche verändern sich auch die Diffusionskoeffizienten. Sowohl der Selbst- als auch der Tracer- und chemische Diffusionskoeffizient sind an die Sauerstoffleerstellenkonzentration gekoppelt.

In der Raumladungszone eines Ionenleiters, der in Kontakt mit molekularem Sauerstoff steht, sollten sich der Tracer- als auch der Selbstdiffusionskoeffizient mit zunehmender Annäherung an die Grenzfläche aufgrund der zunehmenden Sauerstoffleerstellenkonzentration im Vergleich zum Volumenwert erhöhen. Im Fall des umgekehrten elektrischen Potentialverlaufs an der Plasma/Ionenleiter-Phasengrenze sollten sich der Tracer- und der Selbstdiffusionskoeffizient entsprechend leicht erniedrigen. Sollte es nicht möglich sein, die Raumladungszone im Plasma umzupolen, müssten die Diffusionskoeffizienten des Festkörpers im Plasma geringfügig kleiner sein als an der Phasengrenze mit molekularem Sauerstoff.

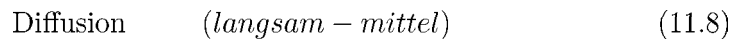
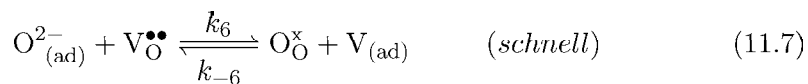
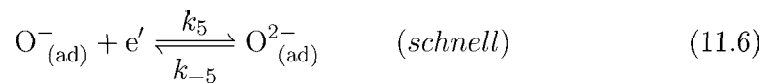
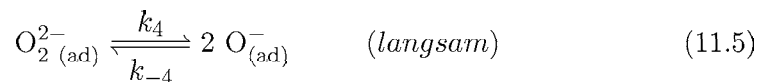
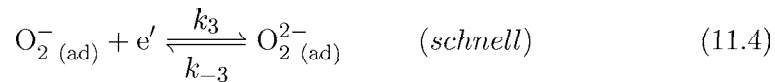
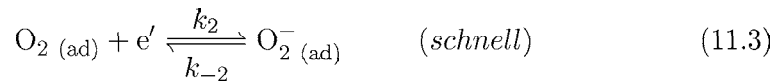
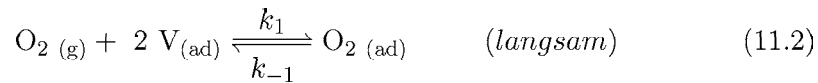
Da der chemische Diffusionskoeffizient einen ambipolaren Teilchenfluss beschreibt, müssen bei einer Betrachtung des chemischen Diffusionskoeffizienten zusätzlich die Elektronen- sowie die Elektronenlochleitfähigkeit berücksichtigt werden. Je nach Verhältnis der einzelnen Teilleitfähigkeiten zueinander, ergibt sich ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten und dem Potentialverlauf.

Ein weiterer Unterschied der beiden Phasengrenzen findet sich in der Energiebilanz. Während der Energieübertrag vom Gas auf die Festkörperoberfläche hauptsächlich durch den Impulsübertrag der Neutralteilchen erfolgt, findet der Energieaustrag über Wärmestrahlung statt. An der Grenzfläche mit dem Plasma wird zusätzlich die Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Plasmastrahlung (Photonen) auf diese übertragen. Zudem sind die auf die Grenzfläche auftreffenden Kationen aufgrund der erfahrenen Beschleunigung in der Raumladungszone wesentlich energiereicher als die neutralen Teilchen. Der Energieeintrag der Elektronen kann wegen ihres geringen Impulses vernachlässigt werden.

11.2 Betrachtungen zur Grenzflächenkinetik

In allen drei durchgeführten kinetischen Experimenten wird stets eine makroskopische Geschwindigkeitskonstante für die Gesamtkinetik der Phasengrenzreaktionen ermittelt. Dabei nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Grenzflächenkinetik eine Kinetik 1. Ordnung ist. Betrachtet man die Vorgänge an der Phasengrenze genauer, so stellt man fest, dass bei der Sauerstoffein- und -ausbaureaktion eine Reihe von Einzelreaktionen ablaufen. Für die kinetische Untersuchung der mikroskopischen Vorgänge auf einer oxidischen Festkörperoberfläche existieren zur Zeit keine geeigneten Methoden. Daher kann experimentell nur die Gesamtkinetik verfolgt werden und durch geschickte Wahl der experimentellen Bedingungen versucht werden, indirekt Informationen über die Teilprozesse zu erhalten.

Im Detail aufgeschlüsselt laufen an einer oxidischen Festkörperoberfläche vermutlich folgende Reaktionen ab:



Es ist nicht auszuschließen, dass die Gesamtreaktion auf einem anderen Reaktionspfad verläuft und eventuell weitere Teilreaktionen zwischen den auf der Oberfläche vorhandenen Teilchen ablaufen. Zu jeder Reaktion ist für den Einbauprozess eine vermutete relative Geschwindigkeit angegeben, die eine bessere Beurteilung der Gesamtkinetik ermöglichen soll. Hierbei wird angenommen,

dass die Elektronentransferschritte grundsätzlich schnell sind. Die Adsorption bzw. Desorption von der Oberfläche wird mit einer Adsorptionskinetik nach LANGMUIR beschrieben. Den Geschwindigkeitsabschätzungen liegt ein Sauerstoffdruck von $p = 100$ Pa und eine Temperatur von $T = 600$ °C zugrunde, da dieses die typischen in den Experimenten gewählten Bedingungen sind. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird aufgrund des bei 600 °C bereits relativ niedrigen Haftkoeffizienten in Relation zu den weiteren ablaufenden Prozessen als „langsam“ eingestuft. Da der Sauerstoff auf der Oberfläche ionosorbiert, ist der Adsorptionsschritt vermutlich mit dem nachfolgenden Reduktionsschritt gekoppelt. D.h. beide Teilschritte laufen unmittelbar nacheinander ab. Die Spaltungsreaktion des Sauerstoffmoleküls wird aufgrund der hohen Bindungsenergie als „langsam“ eingeordnet.

Die in den Experimenten verwendeten Sauerstoffionenleiter sind elektronenarme Materialien. Daher ist davon auszugehen, dass insbesondere die Einbaureaktion von Sauerstoff durch folgende vier Bedingungen bestimmt wird:

1. Vorhandensein von Elektronen an der Festkörperoberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung stehen.
2. Spaltung / Dissoziation des molekularen Sauerstoffs
3. Anzahl der Sauerstoffleerstellen in der Raumladungszone (Phasengrenze)
4. Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der Oberfläche

In der Literaturübersicht in Kapitel 5 zu den einzelnen kinetischen Experimenten werden Experimente beschrieben, die gezielt eine oder mehrere der vier genannten Größen variieren. Diese sind zusammen mit dem Sauerstoffplasma in Tab. 11.1 aufgeführt. Hier wird jeweils eine Aussage zur Auswirkung der Experimente in Bezug auf die vier relevanten Größen getroffen. Sich positiv (im Sinne einer Beschleunigung) auf die Einbaureaktion auswirkende Bedingungen sind mit einem „+“ gekennzeichnet, negative mit einem „–“. Bei dem Experiment mit metallischen Elektroden liegt grundsätzlich ein anderer Reaktionsmechanismus vor, da Sauerstoff bevorzugt atomar auf Metalloberflächen chemisorbiert. Zudem ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf Metall deutlich höher als auf

	Ionenleiter (ohne Segregation)	Ionenleiter mit Metall- elektrode	Sauerstoff- plasma	Ionenleiter mit implan- tiertem Metall [165]	Ionenleiter mit UV- Bestrah- lung [151]
Sauerstoffleer- stellenkonzent- ration in der Raumladungszone	leicht angereichert +	leicht angereichert +	leicht verarmt –	leicht angereichert +	sind verarmt –
Spaltung des Sauerstoffmoleküls	erfordert viel Energie –	wird katalysiert +	ist bereits atomar vorhanden ++	erfordert viel Energie –	erfordert viel Energie –
Elektronen an der Grenzfläche	material- abhängig	ausreichend +	viele ++	ausreichend +	ausreichend +
Haftkoeffizient	niedrig –	auf Metall hoch ++	von atomaren Spezies besser +	auf Metall hoch +	gering –

Tabelle 11.1: Vergleich verschiedener Sauerstoffaustauschexperimente in Bezug auf Parameter, die die Grenzflächenkinetik (Einbau) limitieren können. Die Kinetik beschleunigende Bedingungen sind mit einem +, verlangsamende mit einem – gekennzeichnet.

einer oxidischen Oberfläche. Aus einem allgemeineren Blickwinkel betrachtet, ist das Metall lediglich ein Katalysator für den Spaltungsprozess des Sauerstoffmoleküls, der zusätzlich Elektronen bereitstellt und die Adsorptionswahrscheinlichkeit erhöht.

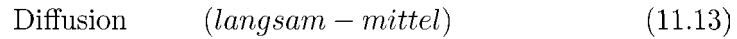
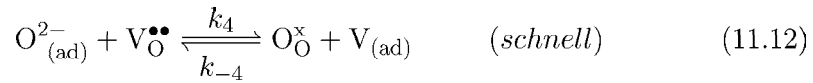
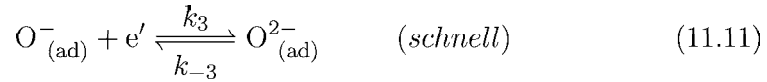
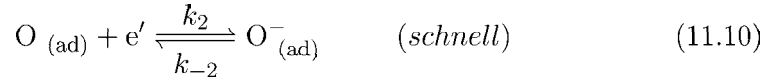
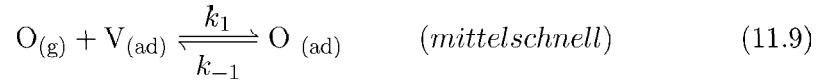
Die Auswirkung der einzelnen Bedingungen auf die Ausbaureaktion ist gesondert von der Einbaureaktion zu betrachten, da sich eine zu hohe Elektronenkonzentration an der Oberfläche nachteilig auf die Geschwindigkeit der Ausbaureaktion auswirken sollte. Eine erhöhte Leerstellenkonzentration sowie das Vorhandensein atomarer Sauerstoffspezies sollten die Ausbaureaktion nur wenig beeinflussen, da hierbei weder eine Teilgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion noch eine Teilchenkonzentration wesentlich verändert wird.

Für die Beschreibung der Grenzflächenreaktion eines Sauerstoffionenleiters in Kontakt mit einem Plasma werden folgende Annahmen getroffen:

1. Der Hauptreaktionsweg läuft über atomaren Sauerstoff O.
2. Der Fluss von O₂ auf die Oberfläche ist vernachlässigbar klein.

3. Die Adsorption bzw. Desorption von atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche folgt einer Kinetik nach LANGMUIR.
4. Elektronen sind auf der Oberfläche durch das Plasma in hinreichender Zahl vorhanden.

Durch die getroffenen Annahmen lassen sich für die Austauschkinetik im Plasma die nachfolgenden Reaktionsgleichungen aufstellen. Die Adsorption von atomarem Sauerstoff wird hierbei als „mittelschnell“ eingestuft. Über den Haftkoeffizienten von atomarem Sauerstoff auf YSZ oder SrTiO₃ liegen keinerlei Informationen vor. Dieser könnte aber deutlich größer sein als der von molekularem Sauerstoff, falls in den Haftkoeffizient die Reduktion des Sauerstoffs eingeht. Die Elektronenaffinität von atomarem Sauerstoff beträgt -777 kJ/mol und die von molekularem Sauerstoff $+41,6$ kJ/mol [193, 194]. Bei der Reduktion von atomarem Sauerstoff wird folglich Energie frei, während beim molekularen Sauerstoff Energie aufgewendet werden muss. Dies sollte die Ionosorption von atomarem Sauerstoff begünstigen.



Bei den Tracer-Austauschexperimenten wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten eine negative Aktivierungsenergie ermittelt. Diese kann mit einer durch die Adsorption/Desorption bestimmten Kinetik begründet werden. Die Gleichungen 11.9 bis 11.12 beschreiben ebenfalls eine durch die Adsorption/Desorption bestimmte Grenzflächenreaktion. Ausgehend von den Gleichungen 11.9 bis 11.12 lassen sich folgende Differentialgleichungen aufstellen:

$$-\frac{dp(\text{O})}{dt} = k_1 \cdot p(\text{O}) \cdot (1 - \Theta) - k_{-1} \cdot \Theta \quad (11.14)$$

$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{O}] \cdot [e'] - k_{-2} \cdot [\text{O}^-] \quad (11.15)$$

$$-\frac{d[\text{O}^-]}{dt} = k_3 \cdot [\text{O}^-] \cdot [e'] - k_{-3} \cdot [\text{O}^{2-}] \quad (11.16)$$

$$-\frac{d[\text{O}^{2-}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] - k_{-4} \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot (1 - \Theta) \quad (11.17)$$

Der Bedeckungsgrad der Oberfläche wird mit Θ bezeichnet und ergibt sich unter Berücksichtigung einer zusätzlich auf der Oberfläche adsorbierten Menge an molekularem Sauerstoff $[\text{D}]$ zu:

$$\Theta = \frac{[\text{O}] + [\text{O}^-] + [\text{O}^{2-}] + [\text{D}]}{[\text{V}_{\text{ad}}^0]} \quad (11.18)$$

$[\text{V}_{\text{ad}}^0]$ ist die Gesamtzahl der auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze. Da angenommen wird, dass die Reaktionen 11.10 bis 11.12 im Vergleich zur Reaktion 11.9 schnell sind, können die Konzentrationen der Teilchen $\text{O}_{(\text{ad})}$, $\text{O}_{(\text{ad})}^-$ und $\text{O}_{(\text{ad})}^{2-}$ im Sinne des BODENSTEINSCHEN Quasistationaritätsprinzips als konstant angesehen werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gl. 11.15 bis 11.17 gleich null gesetzt werden können. Die Lösung des Gleichungssystems, bestehend aus Gl. 11.15 bis Gl. 11.17, ergibt nach Einsetzen in die Gl. 11.18 für den Bedeckungsgrad:

$$\Theta = \frac{k_{-2}k_{-3}k_{-4}[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_{-3}k_{-4}[e'][\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_3k_{-4}[e']^2[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_3k_4[e']^2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{D}]}{k_{-2}k_{-3}k_{-4}[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_{-3}k_{-4}[e'][\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_3k_{-4}[e']^2[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + k_2k_3k_4[e']^2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{V}_{\text{ad}}^0]} \quad (11.19)$$

Das Zusammenfassen der Teilgeschwindigkeitskonstanten zu den Konstanten A_1 bis A_4 und Einsetzen in Gl. 11.14 ergibt für die Gesamtgeschwindigkeit v den Zusammenhang:

$$v = k_1 \cdot p(\text{O}) - (k_1 \cdot p(\text{O}) + k_{-1}) \cdot \frac{A_1[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_2[e'][\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_3[e']^2[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_4[e']^2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{D}]}{A_1[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_2[e'][\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_3[e']^2[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + A_4[e']^2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{V}_{\text{ad}}^0]} \quad (11.20)$$

mit

$$-\frac{dp(\text{O})}{dt} = v \quad (11.21)$$

Folgende qualitative Aussagen lassen sich der Gl. 11.20, unter Berücksichtigung, dass $[\text{D}] < [\text{V}_{\text{ad}}^0]$ gilt, entnehmen:

1. Der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit wird umso größer, je mehr Elektronen vorhanden sind.

2. Der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit wird umso größer, je mehr Sauerstoffleerstellen vorhanden sind.
3. Der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit wird umso größer, je mehr Adsorptionsplätze auf der Oberfläche [V_{ad}^0] vorhanden sind.

Nimmt man an, dass die Einbaukinetik für die Gesamtkinetik limitierend ist, so kann die schnellere Austauschgeschwindigkeit im Plasma mit dem aufgestellten Modell erklärt werden. Die Elektronenkonzentration ist im Plasma an der Grenzfläche erhöht, was den gemachten Ausführungen entsprechend zu einer schnelleren Einbaugeschwindigkeit führt. Zudem wird durch das Anbieten von atomarem Sauerstoff der energiereiche, möglicherweise die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Dissoziation, umgangen. Die Leerstellenkonzentration ist im Plasma vermutlich nur unwesentlich abgesenkt, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig ändern sollte.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass der genaue Mechanismus für den Sauerstoffein- und -ausbau in einen Sauerstoffionenleiter nicht eindeutig bestimmt werden kann. Mögliche Mechanismen für die Kinetik mit molekularem Sauerstoff und mit einem Sauerstoffplasma wurden vorgeschlagen. Der vorgeschlagene Mechanismus für den Sauerstoffaustausch im Plasma stimmt unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen mit den experimentellen Befunden beim YSZ und Fe-dotiertem SrTiO₃ überein. Die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilreaktionen sind unbekannt. Neben den thermodynamischen Parametern Druck und Temperatur scheint die Gesamtkinetik im Wesentlichen von den Faktoren Elektronenkonzentration an der Oberfläche, Sauerstoffleerstellenkonzentration in der Raumladungszone, Haftkoeffizient und Dissoziation des Sauerstoffmoleküls bestimmt zu werden. Da geeignete Methoden zur Untersuchung einzelner Teilschritte der Grenzflächenkinetik fehlen, steht die endgültige Klärung der Grenzflächenkinetik weiterhin aus.

12 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Nachdem die erzielten Ergebnisse in den einzelnen experimentellen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert wurden, sollen hier noch einmal die wichtigsten Aspekte und Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst werden. Abschließend werden mögliche Ansätze für die Weiterarbeit an dem behandelten Thema gegeben.

Die vorliegende Arbeit lässt sich inhaltlich und zeitlich in drei Abschnitte aufteilen: Konzeption und Aufbau einer geeigneten Plasmaapparatur, Charakterisierung der Apparatur und Durchführung von kinetischen Experimenten.

Die ursprünglichen Zielsetzung dieser Arbeit war die Beantwortung der Fragen, ob die ausgewählten kinetischen Experimente auch in einem Niedertemperaturplasma verwendbar sind und ob im Plasma eine Veränderung der jeweiligen Grenzflächenkinetik auftritt.

Die selbst entwickelte Radiofrequenz-Plasmaapparatur ermöglicht die Durchführung verschiedener festkörperkinetischer Experimente im Niedertemperaturplasma. Es können in ihr Plasmen im Druckbereich von 10 Pa bis 800 Pa mit verschiedenen Gasmischungen gezündet werden. Die Radiofrequenz wird dabei induktiv an den Reaktor angekoppelt, wobei die maximale RF-Leistung 300 W beträgt. Für die Durchführung der kinetischen Experimente sind drei speziell für die jeweilige Messaufgabe optimierte Probenhalter entwickelt und gebaut worden. Die Probenhalter sind heizbar und können je nach Experiment bis auf 800 °C Proben temperatur geheizt werden. Des Weiteren ist es mit der aufgebauten Apparatur möglich, Isotopenaustauschexperimente mit einem Sauerstofftracer durchzuführen.

Zur Charakterisierung der Plasmaapparatur steht die optische Emissions-

spektroskopie zur Verfügung. Zudem wurde eine Doppelsonde zur Aufnahme von Strom-/Spannungskennlinien gebaut, aus denen die Parameter Elektronentemperatur, Ionisationsgrad und Ionendichte bestimmt wurden. Über die optische Emissionsspektroskopie erfolgte eine Analyse der Plasmastrahlung. Aus den aufgenommenen Spektren konnten zum einen Plasmateilchen, die Licht mit ausreichender Intensität im Wellenlängenbereich von 200 - 1000 nm emittieren, qualitativ nachgewiesen werden. Zum anderen wurde aus dem verbotenen Rotationsübergang des Sauerstoffs eine Rotationstemperatur ermittelt. Aktinometrische Messungen mit dem Aktinometergas Argon, die in der Literatur oft zur Quantifizierung der atomaren Sauerstoffkonzentration genutzt werden, wurden ebenfalls durchgeführt. Allerdings ergeben diese, dass die Aktinometrie aufgrund der nicht erfüllten Ausgangsbedingungen als Methode zur Bestimmung der atomaren Sauerstoffkonzentration zu falschen Ergebnissen führt.

Im Anschluss an den Aufbau und die Charakterisierung der Plasmaapparatur wurden drei Arten von Experimenten zur Grenzflächenkinetik an der Phasengrenze Sauerstoffionenleiter/Sauerstoffplasma durchgeführt: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenaustauschexperimente an YSZ, Impedanzspektroskopie an der Zelle Pt/YSZ/Pt und Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an akzeptordotiertem SrTiO_3 .

Bei den Isotopenaustauschexperimenten an YSZ im Sauerstoffplasma ist die Geschwindigkeitskonstante für den Sauerstoffaustausch im untersuchten Temperaturbereich von 500 °C bis 600 °C um bis zu einem Faktor 100 erhöht. Die Diffusionskoeffizienten hingegen bleiben bei steigender Radiofrequenzleistung nahezu unverändert. Ebenso wird eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante bei einer UV-Bestrahlung der YSZ-Proben beobachtet. Auch die Reinheit der Probenoberfläche hat Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante. Zur Erklärung der erhöhten Geschwindigkeitskonstanten im Sauerstoffplasma können zwei Gründe angeführt werden, von denen einer oder beide zutreffend sein können. Die erhöhte Geschwindigkeitskonstante kann auf die im Plasma vorhandene Elektronenkonzentration an der Oberfläche oder auf das unmittelbare Angebot an atomarem Sauerstoff aus dem Plasma zurückgeführt werden. Jeder der beiden Gründe wäre ausreichend, um zu einer Veränderung des bisher unbekanntes geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes an der Phasengrenze zwischen molekularem Sauerstoff und YSZ zu führen. Eine wesentliche Beeinflussung der

Leerstellenkonzentration durch den elektrischen Potentialabfall in Oberflächennähe wird beim YSZ ausgeschlossen, da die Oberflächenladung vergleichsweise gering ist. Die Leerstellenkonzentration ist durch die Dotierung bereits derart hoch, dass eine mögliche Raumladungszone im Festkörper nur sehr schwach ausgeprägt ist. Wollte man die höheren Diffusionskoeffizienten bzw. die Erhöhung der Austauschkonstanten über eine höhere Leerstellenkonzentration erklären, müsste diese unrealistische Werte annehmen.

In den impedanzspektroskopischen Experimenten wird in Anwesenheit eines Plasmas eine schnellere Austauschreaktion an der Phasengrenze gemessen. Diese lässt sich jedoch durch eine Erhöhung der Oberflächentemperatur im Plasma erklären. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an der Dreiphasengrenze Sauerstoff/Platin/YSZ durch das Plasma nicht beeinflusst werden kann.

Bei den Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen ergibt sich für Scandium-dotiertes SrTiO_3 im Plasma eine kleinere Geschwindigkeitskonstante sowohl für den Sauerstoffein- als auch den -ausbau. Hingegen sind beim Eisen-dotierten SrTiO_3 die Grenzflächenreaktionen beschleunigt. Um diesen Unterschied zu erklären, reichen die bisher durchgeführten Experimente nicht aus. Hierzu sind weitere Experimente erforderlich.

Die Grenzflächenkinetik der Phasengrenze zwischen einem Sauerstoffionenleiter und Sauerstoff ist seit über 50 Jahren Gegenstand der Forschung. Aufgrund der nur unzureichenden kinetischen Untersuchungsmethoden ist es bisher nicht gelungen, die Grenzflächenkinetik an einem dieser Systeme vollständig aufzuklären. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind als eine wichtige Ergänzung zu den bisher in der Literatur vorhandenen Ergebnissen zu sehen.

In der Literatur wurde für YSZ gezeigt, dass eine Erhöhung der Elektrodendichte im Oberflächenbereich zu einer Beschleunigung der Austauschkinetik führt. Wird Platin in Form von Elektroden auf das YSZ aufgebracht, so wird die Austauschkinetik im Vergleich zur Phasengrenze Sauerstoff/YSZ ebenfalls modifiziert. Vernachlässigt man einmal den mit Sicherheit unterschiedlichen Austauschmechanismus, so kann das Platin als Katalysator für die Dissoziation und den Adsorptionsvorgang des Sauerstoffmoleküls betrachtet werden. Zusätzlich

werden durch das Platin an der Dreiphasengrenze Elektronen zur Verfügung gestellt. Für den Fall, dass an einer reinen YSZ-Oberfläche entweder die Reduktion, die Adsorption oder die Dissoziation des Sauerstoffs den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wird dieser geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt nun katalysiert. In der Literatur wurde außerdem nachgewiesen, dass die Leerstellenkonzentration in Oberflächennähe für die Austauschrate im Tracerexperiment relevant ist.

Das Sauerstoffplasma vereinigt, abgesehen von der Leerstellenkonzentration, alle der bisher genannten, sich günstig auf die Grenzflächenkinetik auswirkenden Eigenschaften. Es werden Elektronen auf der Oberfläche zur Verfügung gestellt und der Sauerstoff wird atomar angeboten. Da der Haftkoeffizient von atomarem Sauerstoff vermutlich größer ist als der von molekularem Sauerstoff, könnte die Einbaugeschwindigkeit zusätzlich beschleunigt werden. Gemäß dem hier angewandten Modell zur Beschreibung der Phasengrenze, wird die Leerstellenkonzentration durch das Plasma leicht herabgesetzt. Dieses sollte nach KILNER zu einer Herabsetzung der Geschwindigkeitskonstanten führen. Hierzu durchgeführte Abschätzungen ergeben jedoch einen vernachlässigbar kleinen Effekt.

Die weitere Untersuchung der Phasengrenze Ionenleiter/Plasma ist in jedem Fall sehr lohnend. Sie könnte dazu beitragen, die Vorgänge an der Phasengrenze Ionenleiter/Sauerstoff durch eine Art Ausschlussverfahren (Einfluss von Elektronen, Dissoziation, etc.) zu klären. Im Folgenden werden Ansätze zur Weiterarbeit an dem Thema aufgezeigt.

Alle drei durchgeführten kinetischen Experimente sind grundsätzlich im Plasma anwendbar. Große Probleme hat bei allen Experimenten jedoch die genaue Temperaturmessung an den Proben bereitet. Die Entwicklung von Probenhaltern mit einem homogeneren Temperaturprofil wäre daher sehr lohnend. Dabei ist zu überlegen, ob eine Strahlungsheizung der Proben nicht sinnvoller ist als die verwendete Widerstandsheizung.

Eine gute Methode, um die kinetische Temperatur der Neutralteilchen in der Nähe der Probenoberfläche zu messen, ist die Ermittlung der Rotationstemperatur von Sauerstoff. Hier könnte die Plasmastrahlung relativ einfach direkt

oberhalb der Probenmitte mit einer entsprechenden Optik gesammelt und im Spektrometer analysiert werden. Zudem könnte bei einer Verkleinerung des Reaktorvolumens durch eine Titrationstechnik mit Stickstoffmonoxid eventuell die atomare Sauerstoffkonzentration im Reaktor bestimmt werden.

Bei der unmittelbaren Weiterarbeit am Thema der vorliegenden Arbeit sollte insbesondere die Oberfläche der Ionenleiter in Bezug auf Verunreinigungen, Plasmareinigungseffekte, Sputtereffekte und Segregationseffekte intensiver studiert werden.

Bei der Weiterarbeit an der Leitfähigkeitsrelaxation sollten dünnere Proben zum Einsatz kommen, um die Dauer der einzelnen Experimente deutlich zu verkürzen. Dadurch könnten zum einen in kürzerer Zeit deutlich mehr experimentelle Parameter variiert werden und zum anderen mögliche Veränderungen der Proben durch das lange Einwirken des Plasmas minimiert werden.

Insbesondere die Raumladungszone des sich im Plasma befindenden Festkörpers erweist sich als sehr interessant. Wählt man ein Material mit einer wesentlich kleineren Dotierkonzentration aus, sollten die Flächenladungsdichten ausreichend sein, um die Raumladungszone mit dem Plasma deutlich zu manipulieren. Die experimentelle Überprüfung könnte in einer Serie von Isotopenaustauschexperimenten erfolgen, bei denen die Oberfläche durch das Erzeugen verschiedener Plasmapotentiale unterschiedlich stark aufgeladen wird. Diese Aufladung sollte sich auf das Diffusionsprofil in der Probe auswirken. Die bei diesen Untersuchungen erzielten Ergebnisse könnten eventuell das hier aufgestellte Modell für die Potentialverläufe an der Phasengrenze bestätigen oder das Modell korrigieren. Nimmt man beispielsweise an, dass die negative Ladung an der Oberfläche bleibt und nicht in den Festkörper übergeht, so ergäbe sich eine positive Raumladungszone mit einer Anreicherung von Sauerstoffleerstellen.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass Plasmen ein sehr innovativer und vielversprechender Forschungszweig sind. Hierbei wurde bisher vergleichsweise wenig Grundlagenforschung zur Plasma-Wand-Wechselwirkung betrieben. Gerade im Bereich der Plasmawand könnten sehr interessante Phänomene auftreten. Da in der Langmuir-Schicht sehr starke elektrische Felder in der Größenordnung 5.000 V/cm auftreten, könnten z. B. apolare reaktionsträge Moleküle wie

Stickstoff durch Ladungsverschiebung isoelektronisch zum sehr reaktiven Kohlenmonoxid werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Konuma, *Film deposition by plasma techniques*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [2] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. Schoenbach, *Low temperature plasma physics*, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [3] J. Huba, *NRL plasma formulary*, Office of Naval Research, Washington DC, 2002.
- [4] M. Liebermann, A. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [5] G. Janzen, *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1992.
- [6] B. Chapman, *Glow discharge processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [7] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1987.
- [8] P. J. und J. Davis, *Cascade and radiation trapping effects on atmospheric atomic oxygen emission excited by electron impact*, J. Geophys. Res. **81** (1976) 1397–1403.
- [9] J. Keller, *Inductive plasmas for plasma processing*, Plasma Sources Sci. T. **5** (1996) 166–172.
- [10] J. Hopwood, *Review of inductively coupled plasmas for plasma processing*, Plasma Sources Sci. T. **1** (1992) 109–116.
- [11] W. Hittorf, *Über die Elektrizitätsleitung der Gase*, Ann. Physik **21** (1884) 90–139.

- [12] M. Lieberman, R. Gottscho, *Design of high-density plasma sources for materials processing*, Vol. 18, Academic Press, San Diego, 1994, 1–119.
- [13] J. Gudmundson, M. Lieberman, *Model and measurements for a planar inductive oxygen discharge*, Plasma Sources Sci. T. **7** (1998) 1–12.
- [14] J. Gudmundson, T. Kimura, M. Lieberman, *Experimental studies of O₂/Ar plasma in a planar inductive discharge*, Plasma Sources Sci. T. **8** (1999) 22–30.
- [15] G. Lister, M. Cox, *Modelling of inductively coupled discharges with internal and external coils*, Plasma Sources Sci. T. **1** (1992) 67–73.
- [16] M. Turner, *Collisionless electron heating in an inductively coupled discharge*, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1844–1847.
- [17] V. Godyak, R. Piejak, B. Alexandrovich, *Electrical characteristics and electron heating mechanism of an inductively coupled argon discharge*, Plasma Sources Sci. T. **3** (1994) 169–176.
- [18] R. Piejak, V. Godyak, B. Alexandrovich, *A simple analysis of an inductive RF-discharge*, Plasma Source Sci. T. **1** (1992) 179–186.
- [19] V. Vahedi, M. Lieberman, G. D. Peso, T. Rognlien, D. Hewett, *Analytic model of power deposition in inductively coupled plasma sources*, J. Appl. Phys. **78** (1995) 1446–58.
- [20] K.-U. Riemann, *The bohm criterion and sheath formation*, J. Phys. D **24** (1991) 493–518.
- [21] I. Donnelly, P. Watterson, *Ion-matrix sheath structure around cathodes of complex shape*, J. Phys. D **22** (1989) 90–93.
- [22] C. Lee, M. Lieberman, *Global model for Ar, O₂, Cl₂ and Ar/O₂ high-density plasma discharges*, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 368–380.
- [23] C. Lee, D. Graves, M. Lieberman, D. Hess, *Global model of plasma chemistry in a high density oxygen discharge*, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 1546–1555.
- [24] I. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. Matveyev, V. Silakov, *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*, Plasma Sources Sci. T. **1** (1992) 207–220.

- [25] T. Kawetzki, *Nachweis von reaktiven Atomen in einem RF-Plasma mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Essen (1997).
- [26] A. Tserepi, T. Miller, *Spatially and temporally resolved absolute O-atom concentrations in etching plasmas*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 505–511.
- [27] J. Booth, O. Joubert, J. Pelletier, N. Sadeghi, *Oxygen atom actinometry reinvestigated*, J. Appl. Phys. **69** (1991) 618–626.
- [28] D. Pagnon, J. Amorim, J. Nahorny, M. Touzeau, M. Vialle, *On the use of actinometry to measure the dissociation in O₂ DC-glow discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28** (1995) 1856–68.
- [29] S. Gomez, P. Steen, W. Graham, *Atomic oxygen surface loss coefficient measurements in a capacitive/inductive radio-frequency plasma*, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 19–21.
- [30] C. Guyon, S. Cavadias, J. Amouroux, *Heat and mass transfer phenomenon from an oxygen plasma to a semiconductor surface*, Surf. Coat. Techn. **142-144** (2001) 959–963.
- [31] P. Cauquot, *Rôle des propriétés semi-conductrices des matériaux sur le transfert de chaleur résultant des interactions oxygène atomique/paroi*, Doktorarbeit, Université Paris VI (1999).
- [32] M. Rohnke, S. Peters, J. Meichsner, J. Janek, *Laserinduzierte Fluoreszenzmessungen über YSZ-Proben im Sauerstoffplasma*, unveröffentlichte Ergebnisse (2003).
- [33] E. Stoffels-Adamowicz, W. Stoffels, *Electrons, ions and dust in a RF-discharge*, Doktorarbeit, Universität Eindhoven (1994).
- [34] A. Lichtenberg, V. Vahedi, M. Lieberman, T. Rognlien, *Modeling electro-negative plasma discharges*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 2339–47.
- [35] R. Kelly, *Thermal effects in sputtering*, Surf. Sci. **90** (1979) 280–318.
- [36] P. Sigmund, *Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids*, Appl. Phys. Lett. **25** (1974) 169–171.
- [37] R. Kelly, *Theory of thermal sputtering*, Radiat. Eff. **32** (1977) 91–100.

- [38] R. Piejak, V. Godyak, B. Alexandrovich, N. Tishchenko, *Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma*, Plasma Sources Sci. T. **7** (1998) 590–598.
- [39] A. Anders, *Handbook of plasma immersion, ion implantation and deposition*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [40] B. Szapiro, J. Rocca, *Electron emission from glow-discharge cathode materials due to neon and argon ion bombardment*, J. Appl. Phys. **65** (1989) 3713–16.
- [41] M. Lieberman, *Model of plasma immersion ion implantation*, J. Appl. Phys. **66** (1989) 2926–29.
- [42] D. Swift-Hook, *Industrial applications of plasmas*, Vol. 20, 1974, 295–310.
- [43] D. Caruana, S. McCormack, *Electrochemistry in flames: A preliminary communication*, Electrochem. Comm. **2** (2000) 816–821.
- [44] D. Caruana, *Electrochemical diffusion potential in the gas phase*, Electrochem. Comm. **3** (2001) 675–681.
- [45] D. Caruana, S. McCormack, *Electrochemical redox potential in flame plasma*, Electrochem. Comm. **4** (2002) 780–786.
- [46] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Z. Takehara, *Electrochemistry using plasma*, Advanced Materials **7** (1995) 323–25.
- [47] M. Vennekamp, J. Janek, *Plasma electrochemistry in RF-discharges: Oxidation of silver in a chlorine plasma*, J. Electrochem. Soc. (2002) zur Veröffentlichung eingereicht.
- [48] M. Vennekamp, *Elektrochemie mit Gasplasmen: Zur Kinetik der anodischen Oxidation von Silber in Chlorgas-Plasmen und zur Bildung der Produktschichten*, Doktorarbeit, Universität Gießen (2002).
- [49] H. Reinshagen, J. Janek, *Unveröffentlichte Ergebnisse* (2003).
- [50] H. Reinshagen, J. Janek, F. Schneider, *Unveröffentlichte Ergebnisse* (2002).
- [51] J. Janek, *Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern*, Habilitationsschrift, Universität Hannover (1997).

- [52] R. Gottscho, T. Miller, *Optical techniques in plasma diagnostics*, Pure Appl. Chem. **56** (1984) 189–208.
- [53] J. Swift, M. Schwar, *Electrical probes for plasma diagnostics*, ILLIFE Books, London, 1970.
- [54] F. Chen, *In: Plasma diagnostic techniques*, Academic Press, New York, 1965, 177–183.
- [55] E. Collart, J. Baggerman, R. Visser, *Excitation mechanisms of oxygen atoms in a low pressure O₂ radio-frequency plasma*, J. Appl. Phys. **70** (1991) 5278–81.
- [56] E. Johnson, L. Malter, *A floating double probe method for measurements in gas discharge*, Phys. Rev. **80** (1950) 58–68.
- [57] *NIST atomic spectra database*, <http://www.nist.gov> (12.03.2002) .
- [58] M. Touzeau, M. Vialle, A. Zellagui, G. Gousset, M. Lefebvre, M. Pealat, *Spectroscopic temperature measurements in oxygen discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 41–47.
- [59] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, K. Barucki, *Plasma diagnostics for surface modification of polymers*, Surf. Coat. Techn. **98** (1998) 1565–71.
- [60] J. Coburn, M. Chen, *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density*, J. Appl. Phys. **51** (1980) 3134–3136.
- [61] R. D’Agostino, V. Colaprico, F. Cramarossa, *The use of actinometer gases in optical diagnostics of plasma etching mixtures*, Plas. Chem. Plas. Proces. **1** (1981) 365–375.
- [62] R. Walkup, K. Saenger, G. Selwyn, *Studies of atomic oxygen in O₂+CF₄ RF discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy*, J. Chem. Phys. **84** (1986) 2668–74.
- [63] A. Granier, D. Chereau, K. Henda, R. Safari, P. Leprince, *Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwave discharges created by surface wave in O₂ – N₂ mixtures*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 104–114.

- [64] V. Stubican, R. Hink, S. Ray, *Phase equilibria and ordering in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **61** (1978) 17–21.
- [65] Y. Suzuki, *Phase transition temperature of fluorite-type $ZrO_2 - Y_2O_3$ solid solutions containing 8–44 mol-% Y_2O_3* , Solid State Ionics **81** (1995) 211–216.
- [66] H. Rickert, *Elektrochemie fester Stoffe*, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- [67] L. D. Burke, H. Rickert, R. Steiner, *Elektrochemische Untersuchungen zur Teilleitfähigkeit, Beweglichkeit und Konzentration der Elektronen und Defektelektronen in dotiertem Zirkondioxid und Thoriumdioxid*, Z. Phys. Chem. N.F. **74** (1971) 146–167.
- [68] J.-H. Park, N. Blumenthal, *Electronic transport in 8 mole percent $Y_2O_3 - ZrO_2$* , J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2867–2876.
- [69] W. Weppner, *Electrochemical transient investigations of the diffusion and concentration of electrons in yttria stabilised zirconia-solid electrolytes*, Z. Naturforsch. **31a** (1976) 1336–1343.
- [70] J. Maier, *Festkörper Fehler und Funktion*, Teubner Verlag, New York, 2000.
- [71] H. Schmalzried, *Über Zirkondioxyd als Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen bei höheren Temperaturen*, Z. Elektrochem. **66** (1962) 572–576.
- [72] P. Manning, J. Sirman, R. D. Souza, J. Kilner, *The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol-% single crystalline yttria stabilised zirconia*, Solid State Ionics **100** (1997) 1–10.
- [73] S. Badwal, *Comment on low temperature ionic conductivity of 9.4-mol%-yttria-stabilised zirconia single crystals*, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 3718–19.
- [74] S. Badwal, *Stability of solid oxide fuel cell components*, Solid State Ionics **143** (2001) 39–46.
- [75] M. Filial, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J. L. Carpentier, *Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect*, Solid State Ionics **80** (1995) 27–35.

- [76] I. Gibson, J. Irvine, *Study of the order-disorder transition in yttria-stabilised zirconia by neutron diffraction*, J. Mater. Chem. **6** (1996) 895–898.
- [77] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Weber, S. Scherrer, *Tracer diffusion of Y, Zr and Sc in yttria-stabilised zirconia at temperatures between 1800 K and 2000 K*, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik/Energy Technology **15** (2000) 533–536.
- [78] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, S. Scherrer, M. Martin, M. Schroeder, *Zr and stabilizer tracer diffusion in calcia- and yttria-stabilized zirconia*, Electrochemical Soc. Proc. **16** (2001) 275–283.
- [79] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Y. Tsuji, Z. Takehara, *Preparation of thin yttria-stabilized zirconia films by vapor-phase electrolytic deposition*, Solid State Ionics **58** (1992) 345–350.
- [80] M. F. Carolan, J. Michaelis, *Morphology of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia thin films*, Solid State Ionics **37** (1990) 197–202.
- [81] A. P. Santos, R. Z. Dominguez, M. Kleitz, *Grain boundary blocking effect in tetragonal yttria stabilized zirconia*, J. Europ. Cer. Soc. **18** (1998) 1571–1578.
- [82] X. Guo, J. Maier, *Grain boundary blocking effect in zirconia: A Schottky barrier analysis*, J. Electrochem. Soc. **148** (2001) E121–E126.
- [83] J. Kondoh, T. Kawashima, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito, *Effect of aging on yttria-stabilized zirconia part I.*, J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 1527–36.
- [84] J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito, *Effect of aging on yttria-stabilized zirconia part II.*, J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 1536–60.
- [85] Y. Chen, J. Sellar, *Systematic study of dielectric and conductivity relaxations in yttria-stabilised zirconia alloys at lower temperatures*, Solid State Ionics **86-88** (1996) 207–211.
- [86] F. Henn, R. Buchanan, N. Jiang, D. Stevenson, *Permittivity and AC conductivity in yttria-stabilised zirconia*, Appl. Phys. A **60** (1995) 515–519.

- [87] G. Samara, *Low-temperature dielectric properties of candidate substrates for high-temperature superconductors: LaAlO₃ and ZrO₂:9.5 mol-% Y₂O₃*, J. Appl. Phys. **68** (1990) 4214–19.
- [88] P. Abelard, J. Baumard, *Study of DC and AC electrical properties of an yttria-stabilised zirconia single crystal*, Phys. Rev. B **26** (1982) 1005–1017.
- [89] M. Hendriks, W. V. Zyl, J. T. Elshof, H. Verweij, *Capacitance at ambient temperature and microstructure of platinum/yttria-stabilised zirconia composites*, Mat. Res. Bull. **36** (2001) 2395–2406.
- [90] M. Hendriks, J. T. Elshof, H. Bouwmeester, H. Verweij, *The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia*, Solid State Ionics **146** (2002) 211–217.
- [91] M. de Ridder, R. G. V. Welzenis, H. H. Brongersma, *Surface cleaning and characterisation of yttria stabilised zirconia*, Surf. Interface Anal. **33** (2002) 309.
- [92] M. de Ridder, *The rate-limiting factor of the solid oxide fuel cell*, Doktorarbeit, TU Eindhoven (2002).
- [93] A. Hughes, S. Badwal, *Impurity and yttrium segregation in yttria-tetragonal zirconia*, Solid State Ionics **46** (1991) 265–274.
- [94] A. Hughes, *Segregation in single-crystal fully stabilised yttria-zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 369–378.
- [95] J. Nowotny, M. Sloma, W. Weppner, *Surface relaxation of Y₂O₃-stabilized ZrO₂*, Solid State Ionics **28-30** (1988) 1445–50.
- [96] C. A. Fisher, H. Matsubara, *Molecular dynamics simulations of surfaces and grain boundaries in yttria-stabilized zirconia*, Ceramic Trans. **118** (2000) 49–56.
- [97] C. Fisher, H. Matsubara, *Ionic conductivity at interfaces in yttria-stabilized zirconia*, Trans. Mat. Res. Soc. Japan **25** (2000) 601–604.
- [98] T. Nishimura, H. Toi, Y. Hoshino, E. Toyoda, Y. Kido, *Surface structure of Y₂O₃ (9.5 mol %)-stabilized ZrO₂ (001) determined by high-resolution medium-energy ion scattering*, Phys. Rev. B **65** (2001) 073404/1–4.

- [99] R. Meyer, *Modellierung transients Vorgänge in donatordotiertem Strontiumtitanat*, VDI Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [100] R. Merkle, J. Maier, *Oxygen incorporation into Fe-Doped SrTiO₃: Mechanistic interpretation of the surface reaction*, Phys. Chem Chem. Phys. **4** (2002) 4140–4148.
- [101] K. Müller, H. Burkard, *SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below*, Phys. Rev. B **19** (1979) 3593–3602.
- [102] C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Dielectric spectra and electrical conduction in Fe-doped SrTiO₃*, Phys. Rev. B **61** (2000) 3922–3926.
- [103] Z. Chen, Y. Chen, Y. Jiang, *Comparative study of ABO₃ perovskite compounds*, J. Phys. Chem. **106** (2002) 9986–9992.
- [104] T. V. Waldkirch, K. Mueller, W. Berlinger, *Fluctuations near the antiferrodistortive phase transition in strontium titanate. Investigation by EPR*, in: V. Hovi (Ed.), Magn. Resonance Relat. Phenomena, North-Holland, Amsterdam, 1972, 191–195.
- [105] R. Rodrigues, H. Chang, D. Ellis, V. Dravid, *Electronic structure of pristine and solute-incorporated SrTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 2373–84.
- [106] K. Sasaki, J. Claus, J. Maier, *Defect chemistry of oxides in partially frozen-in states*, Solid State Ionics **121** (1999) 51–60.
- [107] X. Guo, J. Maier, *On the Hebb-Wagner polarisation of SrTiO₃ doped with redox-active ions*, Solid State Ionics **130** (2000) 267–280.
- [108] J. Claus, M. Leonhardt, J. Maier, *Tracer diffusion and chemical diffusion of oxygen in acceptor doped SrTiO₃*, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 1199–1207.
- [109] I. Denk, W. Münch, J. Maier, *Partial conductivities in SrTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 3265–72.
- [110] F. Noll, W. Münch, I. Denk, J. Maier, *SrTiO₃ as a prototype of a mixed conductor*, Solid State Ionics **86-88** (1996) 711–717.

- [111] A. Müller, K. Härdtl, *Ambipolar diffusion phenomena in BaTiO₃ and SrTiO₃*, Appl. Phys. A **49** (1989) 75–82.
- [112] J. Claus, I. Denk, M. Leonhardt, J. Maier, *Influence of internal reactions on chemical diffusion*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101** (1997) 1386–1392.
- [113] M. Leonhardt, K. Sasaki, J. Claus, J. Maier, *Volumenkinetik und Grenzflächeneffekte in oxidischen Funktionskeramiken*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **15** (2000) 319–329.
- [114] I. Denk, F. Noll, J. Maier, *In situ profiles of oxygen diffusion in SrTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 279–85.
- [115] I. Denk, U. Traub, F. Noll, J. Maier, *In-situ optical investigation of oxygen diffusion profiles in SrTiO₃*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 798–801.
- [116] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *An optical in-situ method to study redox-kinetics in SrTiO₃*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 1098–1104.
- [117] K. Sasaki, J. Maier, *In situ EPR studies of chemical diffusion in oxides*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 3055–3061.
- [118] H.-J. Schlüter, M. Barsoum, J. Maier, *Kinetic studies of oxygen incorporation in SrTiO₃ by permeation experiments*, Solid State Ionics **101-103** (1997) 509–515.
- [119] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, *Hole-state and defect structure of proton conductor SrTiO₃ observed by high resolution x-ray absorption spectroscopy*, Solid State Ionics **136-137** (2000) 261–264.
- [120] T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Ishiwata, N. Sata, *Direct evidence of p-type SrTiO₃ by high-resolution x-ray absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B **65** (2001) 033201–4.
- [121] J. Kilner, *Isotopic exchange in mixed and ionically conducting oxides*, in: T. Ramanarayanan, W. Worrell, H. Tuller (Eds.), Proc. of the 2nd Intern. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Electrochem. Soc. Proc., 1994, 174–190.

- [122] B. Boukamp, I. Vinke, K. D. Vries, A. Burggraaf, *Surface oxygen exchange properties of bismuth oxide-based solid electrolytes and electrode materials*, Solid State Ionics **32/33** (1989) 918–923.
- [123] B. Boukamp, H. Bouwmeester, H. Verweij, A. Burggraaf, *Surface oxygen exchange kinetics in oxide-ion conducting solids*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **293** (1993) 361–366.
- [124] J. Maier, *On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry*, Solid State Ionics **112** (1998) 197–228.
- [125] J. Maier, *Interaction of oxygen with oxides: How to interpret measures effective rate constants?*, Solid State Ionics **135** (2000) 575–588.
- [126] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford Science Publications, Oxford, 1975.
- [127] E. Winter, *Reactivity of oxides surfaces*, Adv. Catalysis **10** (1958) 196–241.
- [128] G. Boreskov, *The catalysis of isotopic exchange in molecular oxygen*, Adv. Catalysis **15** (1964) 285–339.
- [129] K. Klier, J. Nováková, P. Jírů, *Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides*, J. Cat. **2** (1963) 479–484.
- [130] V. Muzykantov, V. Popovskii, G. Boreskov, *Kinetics for the isotope exchange in a molecular oxygen - solid oxide system*, Kinet. Katal. **5** (1964) 624–629.
- [131] E. Winter, *Exchange reactions of oxides*, J. Chem. Soc. A (1968) 2889–2902.
- [132] A. J. Tench, P. Holroyd, *The identification of O_2^- adsorbed on magnesium oxide*, Chem. Com. (1968) 471–473.
- [133] A. Davydov, M. Komarova, V. Anufrienko, N. Maksimov, *Study of the adsorption of oxygen on reduced titanium dioxide by methods of IR spectroscopy and ESR*, Kinetics and Katalysis **14** (1973) 1342–1347.
- [134] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Dioxygen adsorption on well-outgassed and partially reduced cerium oxide studied by FT-IR*, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 7683–7687.

- [135] G. K. Boreskov, *Catalytic activation of dioxygen*, Vol. 3, Springer-Verlag, 1982, 39–137.
- [136] T. Bak, M. Rekas, J. Nowotny, C. C. Sorrell, A. Adamski, K. Dyrek, Z. Sojka, *Interactions of oxygen with yttria-stabilised zirconia at room temperature*, *Ionics* **7** (2001) 332–338.
- [137] T. Bak, X. Li, J. Nowotny, C. Sorell, *Reactivity at the oxygen/zirconia interface*, *J. Aust. Ceramic. Soc.* **34** (1998) 46–50.
- [138] C. Descorme, Y. Madier, D. Dupres, *Infrared study of oxygen adsorption and activation on cerium-zirconium mixed oxides*, *J. Catal.* **196** (2000) 167–173.
- [139] Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, *Emission of O^- radical anions from a solid electrolyte surface into the gas phase*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L238–L240.
- [140] Y. Torimoto, K. Shimada, T. Nishioka, M. Sadakanta, *J. Chem. Eng. Jpn.* **33** (2000) 914.
- [141] K. Hayashi, M. Hirano, Q.-X. Li, M. Nishioka, M. Sadakata, Y. Torimoto, S. Matsuishi, H. Hosono, *Electric field emission of high density O^- ions*, *Electrochem. Solid State Letters* **5** (2002) J13–J16.
- [142] Y. Fujiwara, A. Kaimai, J.-O. Hong, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *Emission characteristics of O^- ions from a bare surface of yttria-stabilized zirconia (YSZ) at elevated temperatures*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L657–L659.
- [143] Y. Fujiwara, A. Kaimai, J.-O. Hong, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *An oxygen negative ion source of a new concept using solid oxide electrolytes*, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E117–E124.
- [144] M. W. D. Otter, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, *Theory of oxygen isotope exchange*, *Solid State Ionics* **139** (2001) 89–94.
- [145] B. Boukamp, B. V. Hassel, I. Vinke, K. de Vries, A. Burggraaf, *The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes*, *Electrochimica Acta* **38** (1993) 1817–1825.

-
- [146] U. Vohrer, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Electronic properties of ion-implanted yttria-stabilized zirconia*, Solid State Ionics **59** (1993) 141–149.
- [147] B. Steele, *Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes*, Solid State Ionics **75** (1995) 157–165.
- [148] P. Manning, J. Sirman, J. Kilner, *Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure*, Solid State Ionics **93** (1997) 125–132.
- [149] J. Kilner, R. D. Souza, I. Fullarton, *Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides*, Solid State Ionics **86-88** (1996) 703–709.
- [150] J. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics **129** (2000) 13–23.
- [151] R. Merkle, R. A. D. Souza, J. Maier, *Optically tuning the rate of stoichiometry changes: Surface-controlled oxygen incorporation into oxides under UV-irradiation*, Angew. Chem. **113** (2001) 2184–87.
- [152] M. Madou, S. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [153] J. C. Vickermann, A. J. Swift, *In surface analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 135–214.
- [154] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1999.
- [155] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [156] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [157] J. Bauerle, *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*, J. Phys. Chem. Solids **30** (1969) 2657–70.
- [158] C. Schwandt, W. Weppner, *Electrode reactions at oxygen, noble metal / stabilized zirconia interfaces*, Ionics **2** (1996) 113–122.
- [159] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism*

- of the Pt, O₂(g)/yttria-stabilised zirconia system, part I*, Solid State Ionics **117** (1999) 187–202.
- [160] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Reaction kinetics of the Pt, O₂(g)/c-ZrO₂ system: Precursor mediated adsorption*, Solid State Ionics **120** (1999) 211–225.
- [161] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)/yttria-stabilised zirconia system, part II*, Solid State Ionics **117** (1999) 203–217.
- [162] G. Petot-Ervas, A. Rizea, C. Petot, *Electrode materials, interface processes and transport properties of yttria-doped zirconia*, Ionics **3** (1997) 405–411.
- [163] N. Robertson, J. Michaels, *Oxygen exchange on platinum electrodes in zirconia cells*, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 129–135.
- [164] B. Luerßen, J. Janek, H. Fischer, S. Günter, *XPS-Messungen an der Zelle Pt/YSZ/Pt mit einer dichten Pt-Elektrode*, zur Veröffentlichung .
- [165] B. V. Hassel, B. Boukamp, A. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O₂(g)/Fe implanted yttria-stabilised zirconia interface*, Solid State Ionics **51** (1992) 161–174.
- [166] M. Leonhardt, R. D. Souza, J. Claus, J. Maier, *Surface kinetics of oxygen incorporation into SrTiO₃*, J. Electrochem. Soc. **149** (2002) J19–J26.
- [167] K. Sasaki, J. Maier, *Low temperature defect chemistry of oxides*, J. Europ. Ceram. Soc. **19** (1999) 741–745.
- [168] M. Che, A. Tench, *Characterization and reactivity of molecular oxygen species on oxide surfaces*, Adv. Catal. **32** (1983) 1–148.
- [169] Y. Nakano, M. Watanabe, T. Takahashi, *Investigation of interface states in (Sr, Ca)TiO_{3-δ}-based ceramics*, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1539.
- [170] V. Bermudez, V. Ritz, *Adsorption of diatomic oxygen on the strontium titanate(IV) (100)-surface*, Chem. Phys. Lett. **73** (1980) 160–166.
- [171] M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M. Paganini, *Generation of superoxide ions at oxide surfaces*, Top. Catal. **8** (1999) 189–198.

- [172] S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *Measurement of conductivity profiles in acceptor-doped strontium titanate*, J. Europ. Ceram. Soc. **19** (1999) 797–801.
- [173] J. Fleig, S. Rodewald, J. Maier, *Microcontact impedance measurements of individual highly resistive grain boundaries*, J. Appl. Phys. **87** (2000) 2372–2381.
- [174] T. Hölbling, R. Waser, *Simulation of the charge transport across grain boundaries in p-type SrTiO₃ ceramics under DC load*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 3037–3043.
- [175] H. Carslaw, J. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, Oxford, 1959.
- [176] *Oriel Instruments Katalog 2000*, LOT-Oriel, Darmstadt, 2000.
- [177] H. Löb, J. Freisinger, *Einführung in die Plasmaphysik*, 1. Physikalisches Institut, Giessen, 1994.
- [178] J. Kilner, R. D. Souza, *Measurement of oxygen transport in ceramics by SIMS*, in: S. L. F.W. Poulsen, N. Bonanos (Ed.), Proceedings of the 17th Riso International Symposium on Materials Science, Riso National Laboratory, Roskilde, 1996, 41–54.
- [179] L. Soriano, M. Abbate, J. Faber, C. Morant, J. Sanz, *The electronic structure of ZrO₂: Band structure calculations compared to electron and x-ray spectra*, Solid State Comm. **93** (1995) 659–665.
- [180] R. French, S. Glass, F. Ohuchi, *Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂*, Phys. Rev. B **49** (1994) 5133–42.
- [181] J. Kilner, L. Ilkov, *Observations of electron stimulated desorption during SIMS profiling of insulators*, Vacuum **34** (1984) 139–143.
- [182] R. Kelly, *Ion bombardment modification of surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [183] R. Merckle, *Persönliche Mitteilungen* (2002).
- [184] A. Tschöpe, *Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide*, Solid State Ionics **139** (2001) 267–280.

- [185] K. Sasaki, J. Maier, *Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y_2O_3 -stabilised ZrO_2 using EPR and optical relaxation*, Solid State Ionics **134** (2000) 303–321.
- [186] U. Vohrer, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Mixed oxides for low-temperature oxygen sensors*, Sensors and Actuators B **B4** (1991) 411–416.
- [187] R. Merkle, K. Sasaki, J. Maier, *Defektchemie und Transporteigenschaften von YSZ*, Vortrag auf der Bunsentagung, 2002.
- [188] M. Rohnke, *Elektrochemische Untersuchungen zur nichtlinearen Kinetik von Elektroden in Festelektrolytsystemen*, Diplomarbeit, Universität Hannover (1999).
- [189] M. D. Otter, L. V. der Haar, H. Bouwmeester, *Numerical evaluation of eigenvalues of the sheet diffusion problem in the surface / diffusion mixed regime*, Solid State Ionics **134** (2000) 259–264.
- [190] K. Szot, M. Pawelczyk, J. Herion, C. Freiburg, J. Albers, R. Waser, J. Hüliger, J. Kwapulinski, J. Dec, *Nature of the surface layer in ABO_3 -type perovskites at evaluated temperatures*, Appl. Phys. A **62** (1996) 335–343.
- [191] J. Jamnik, J. Maier, *Charge transport and chemical diffusion involving boundaries*, Solid State Ionics **94** (1997) 189–198.
- [192] K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1991.
- [193] G. Aylward, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, Physik-Verlag, Weinheim, 1986.
- [194] O. Parisel, Y. Ellinger, C. Giessner-Prettre, *The electroaffinity of O_2 by DFT and coupled MCSCF/perturbation approaches. A computational experiment*, Chem. Phys. Lett. **250** (1996) 178–186.

A Erweitertes Modell für den Traceraustausch

Für den Sauerstoffaustausch einer Gasphase mit einem Festkörper wird angenommen, dass die Grenzflächenkinetik 1. Ordnung ist (mit der Geschwindigkeitskonstante k). Im oberflächennahen Bereich $x = -s$ bis $x = 0$ (Region 1) hat der Diffusionskoeffizient den Wert D_1 . Im sich daran anschließenden Bereich $x > 0$ (Region 2) beträgt er D_2 . In der Region 2 findet Diffusion in den halbunendlichen Raum statt. Zu Beginn des Experiments beträgt die ^{18}O -Konzentration im gesamten System c_{bg} . Die Konzentrationen in den Regionen 1 und 2 werden mit $c_1(x, t)$ bzw. $c_2(x, t)$, die Konzentration in der Gasphase mit c_g bezeichnet. Die geschilderte Situation ist in Abb. A.1 dargestellt.

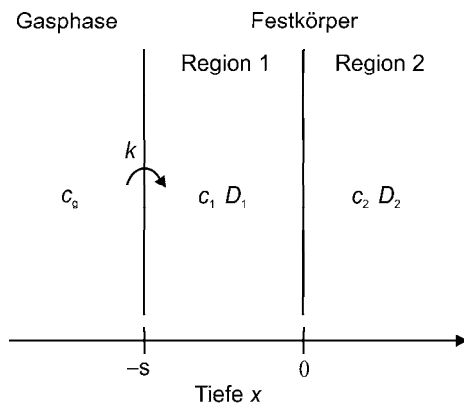


Abb. A.1: Skizze einer Sauerstoffeinbaureaktion in einem Festkörper. Es findet Diffusion in den halbunendlichen Raum mit einer linearen Einbaureaktion und einem sich daran anschließenden Bereich der Dicke s sowie einem Diffusionskoeffizienten D_1 , der ungleich dem Volumendiffusionskoeffizienten D_2 ist, statt.

An der Phasengrenze Gas/Festkörper gilt für die einzelnen Isotopenflüsse

$$k[c_g - c_1(-s, t)] = -D_1 \left. \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \right|_s \quad (\text{A.1})$$

Desweiteren gilt an der Grenze von Region 1 mit Region 2

$$c_1(0, t) = c_2(0, t) \quad \text{und} \quad D_1 \left. \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = D_2 \left. \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (\text{A.2})$$

Für $x = \infty$ ist c_2 gleich c_{bg} . Für eindimensionale Diffusion in die Regionen 1 und 2 ist eine Lösung des Differentialgleichungssystems gegeben durch [175]:

$$c_1(x, t) = c_{bg} + (c_g - c_{bg}) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \cdot \{G(x + (2n+1) \cdot s, t) - \alpha \cdot F(-x + (2n+1) \cdot s, t)\} \quad (\text{A.3})$$

und

$$c_2(x, t) = c_{bg} + \frac{2 \cdot (c_g - c_{bg})}{1 + \sqrt{D}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \cdot G\left(\frac{x}{\sqrt{D}} + (2n+1) \cdot s, t\right) \quad (\text{A.4})$$

mit

$$G(z, t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_1 \cdot t}}\right) - \exp(K \cdot z + D_1 \cdot t \cdot K^2) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_1 \cdot t}} + K\sqrt{D_1 \cdot t}\right) \quad (\text{A.5})$$

und

$$\alpha = \frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1}, \quad D = \frac{D_2}{D_1}, \quad K = \frac{k}{D_1} \quad (\text{A.6})$$

In Abb. A.2 ist die normierte Isotopenfraktion $c'(x, t)$ unter Verwendung der Gleichungen A.3 bis A.6 in Abhängigkeit vom Ort (Tiefe) und der Zeit dreidimensional aufgetragen. Die Oberfläche befindet sich bei $x = -1 \mu\text{m}$.

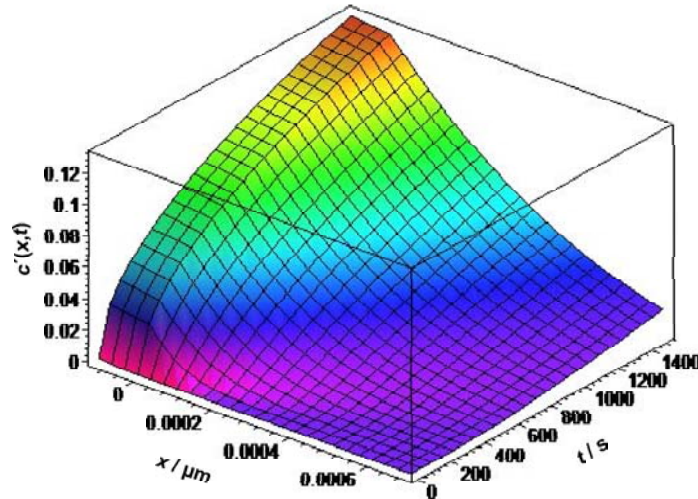


Abb. A.2: Dreidimensionale Auftragung der Funktion $c(x, t)$. $D_1 = 9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_2 = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$. Die Oberfläche ist bei $x = -1 \mu\text{m}$.

B Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Konstanten

ϵ_0	Elektrische Feldkonstante, $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$
π	Pi, 3,14159
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
e	Elementarladung, $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday-Konstante, 96485 C mol^{-1}
h	Plancksche Konstante, $6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Boltzmann-Konstante, $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_A	Loschmidtsche Konstante, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Allgemeine Gaskonstante, $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Allgemein verwendete Symbole

α	Ionisationsgrad eines Plasmas
ϵ	Dielektrizitätskonstante [$\text{A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$]
ϵ_i	Beschleunigungsenergie der Ionen [V]
ϵ_r	Permittivitätszahl
ε	Energie [J] oder [eV]
θ	Relaxationsgrad
ϑ	Dehnungskonstante [m^{-1}]
λ	Wellenlänge [m]
λ^*	Dicke der Raumladungszone im Mott-Schottky-Modell [m]
$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Weglänge [m]

λ_D	Debye-Länge [m]
μ	Reduzierte Masse [kg]
ν	Frequenz [Hz]
τ	Eindringtiefe eines Ions [m]
σ	Leitfähigkeit eines Stoffes oder Plasmas [S]
σ_A	Stoßquerschnitt des Teilchens A [m ²]
ς	Beeinflussungsgrad
v	Steigung der Korrekturfunktion zur Beschreibung der Doppelsondenkennlinie [1/Ω]
ϕ	Elektrisches Potential [V]
ϕ_P	Elektrisches Potential des Plasmas [V]
ϕ_W	Elektrisches Potential der Wand [V]
ϕ_F	<i>Floating</i> -Potential [V]
χ	Trappingfaktor
ω_P	Plasmafrequenz [Hz]
A	Fläche [m ²]
B	Magnetische Feldstärke [T]
B	Rotationskonstante [m ⁻¹]
C	Ladung [F]
c_g	¹⁸ O-Konzentration in der Gasphase
c_O	¹⁸ O-Konzentration der adsorbierten Spezies an der Oberfläche
c_s	¹⁸ O-Konzentration im Festkörper in Oberflächennähe
c_{bg}	Natürliche ¹⁸ O-Konzentration
c	Teilchenkonzentration [1/m ³]
D	Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
D^*	Tracer-Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
D^δ	Chemischer Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
D^s	Selbstdiffusionskoeffizient [cm ² /s]
D^Q	Diffusionskoeffizient aus Leitfähigkeitsmessungen [cm ² /s]
D_V	Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen [cm ² /s]
d	Abstand zweier Kondensatorplatten [m]
E_A	Aktivierungsenergie [eV]

E_g	Energie der Bandlücke [eV]
F_J	Termenergie [m^{-1}]
f	Korrelationsfaktor
$f_e(v)$	Elektronenverteilungsfunktion
H	Haven-Verhältnis = D^Q/D^*
h	Verhältnis der Austauschrate zum Diffusionskoeffizient
I	Elektrischer Strom [A]
I	Intensität [w.E.]
j	Stromdichte [A/m^2]
J	Gesamtdrehimpuls
J	Fluss von Teilchen oder Photonen [$1/(m^2s)$]
k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
k^*	Geschwindigkeitskonstante für den Traceraustausch
k^δ	Chemische Geschwindigkeitskonstante
k^s	Geschwindigkeitskonstante des Selbstdiffusionsexperiments
l	Dicke / Länge [m]
l_L	Ausdehnung der Langmuir-Schicht [m]
m	Masse [kg]
n	Teilchendichte [m^{-3}]
n_e	Dichte der Elektronen [m^{-3}]
n_i	Dichte der Ionen [m^{-3}]
n_o	Dichte der Neutralteilchen [m^{-3}]
x	Ortskoordinate
P	Leistung [W]
p	Druck [Pa]
Q	Ladung [As]
R	Elektrischer Widerstand [Ω]
R_a	Mittlere Rauigkeit [m]
S	Höln-London-Faktor
T	Temperatur [K]
T_E	Einfriertemperatur der Grenzflächenreaktion [K]
T_e	Elektronentemperatur [eV]
T_i	Ionentemperatur [eV]

T_n	Neutralteilchentemperatur [eV]
t	Zeit [s]
U	Spannung [V]
u	Beweglichkeit
\dot{V}	Gasfluss [m^3/s]
\bar{v}	Mittlere Geschwindigkeit [m/s]
v_B	Bohm-Geschwindigkeit [m/s]
v_s	Geschwindigkeit der in die Langmuir-Schicht eintretenden Ionen [m/s]
Z	Impedanz [Ω]
Z_{AB}	Stoßzahl zwischen zwei Teilchen A und B [1/s]
Z_W	Anzahl von Stößen auf eine Wand [$1/(\text{m}^2\text{s})$]
z	Ladungszahl eines Teilchens

Verwendete Abkürzungen von Fachbegriffen

AC	Wechselspannung
AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
CE	Counter Electrode = Gegenelektrode
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Gleichspannung
EELS	Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
ESD	Elektronen stimulierte Desorption
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
FAB	Fast Atom Bombardment
HT	Hochtemperatur
ICP	Inductively Coupled Plasma
IEDP	Isotopic Exchange Depth Profiling
IR	Infrarot
LEIS	Low Energy Ion Scattering
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz Spektroskopie

MEIS	Medium-Energy Ion Scattering
MFC	Mass Flow Controller
PID	Proportional Integral Differential
RE	Reference Electrode = Referenzelektrode
RF	Radiofrequenz
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TE	Thermoelement
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett Photonenspektroskopie
UV	Ultraviolett
WE	Working Electrode = Arbeitselektrode
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid

Lebenslauf

Name: Marcus Rohnke

Adresse: Friedrich-Ebert-Straße 30
35452 Heuchelheim

Geburtsdatum: 15. November 1973

Geburtsort: Hildesheim

Familienstand: verheiratet

Eltern: Rudi Rohnke und
Rita Rohnke geb. Werner

Schulbildung: 1980 - 1984 Grundschule Almstedt
1984 - 1986 Orientierungsstufe Lamspringe
1986 - 1993 Scharnhorstgymnasium Hildesheim

Schulabschluss: 12. Mai 1993 allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr: 1993 - 94 Nachschubkompanie 10, Hildesheim

Studium: 10/94 - 09/96 Grundstudium Chemie,
Universität Hannover
Sept. 1996 Vordiplomprüfung
10/96 - 11/98 Hauptstudium Chemie,
Universität Hannover
Nov. 1998 Diplomprüfung
12/98 - 06/99 Diplomarbeit am Institut für Physikalische
Chemie und Elektrochemie der Universität
Hannover zum Thema: „Elektrochemische
Untersuchungen zur nichtlinearen Kinetik
von Elektroden in Festelektrolytsystemen“

Dissertation: 07/99 - 05/03 Arbeiten für die Dissertation

Beruf: 07/99 - 09/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Physikalische Chemie der Universität Hannover
seit Okt. 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalisch-
Chemischen Institut der JLU Gießen