

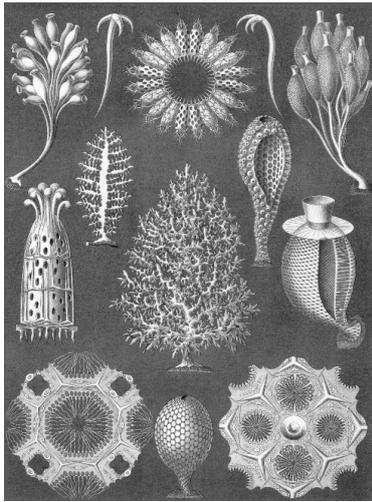
Elektrochemie mit Gasplasmen: Zur Kinetik der anodischen Oxidation von Silber in Chlorgas-Plasmen und zur Morphologie der Produktschichten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —
der Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

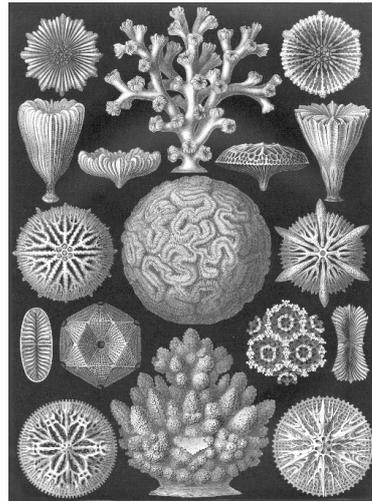
vorgelegt von
Martin Vennekamp
aus Lingen (Ems)

Gießen 2002

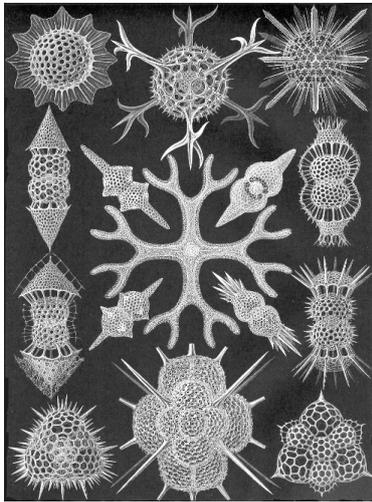
Rechts: Illustrationstafeln aus „Kunstformen der Natur“ von Ernst Haeckel, Leipzig und Wien, Bibliographisches Institut 1904.



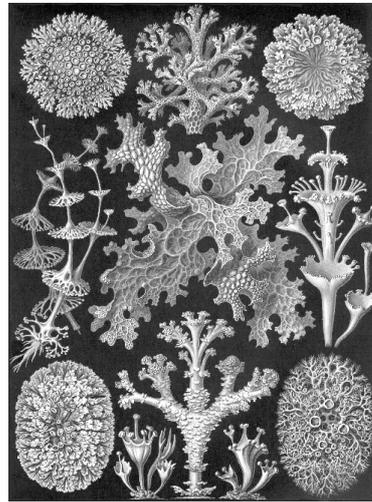
Kalkschwämme



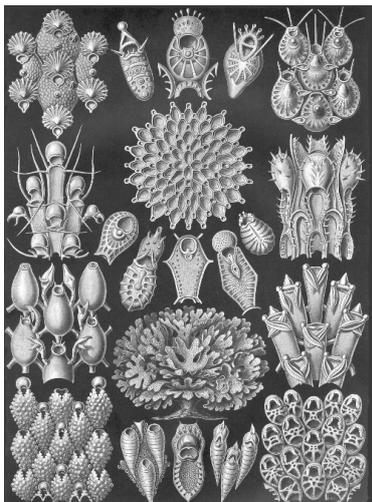
Sternkorallen



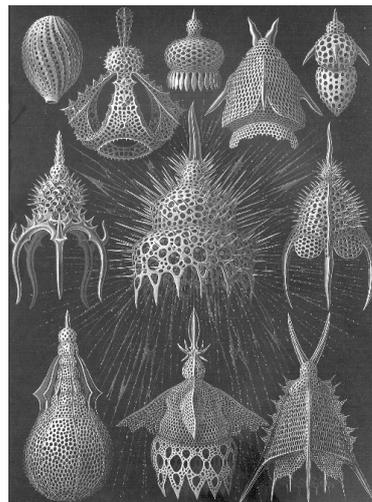
Schaumstrahllinge



Flechten



Moostiere



Flaschenstrahllinge

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Jürgen Janek

2. Berichterstatter: Prof. em. Dr. Hermann Schmalzried

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.02

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Janek angefertigt. Die praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von August 1997 bis September 1999 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover begonnen. Nach dem Wechsel der Arbeitsgruppe von Prof. Janek nach Gießen wurden die Arbeiten zur Promotion am Physikalisch Chemischen Institut der Universität Gießen von Oktober 1999 bis Mai 2002 fortgesetzt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. Janek für die interessante Themenstellung und seine Einführung in die tiefgehende Festkörperelektrochemie. Ich möchte ihm danken für das große Vertrauen, dass er mir entgegen gebracht hat und die Möglichkeit, die er mir zur freien wissenschaftlichen Entfaltung geboten hat.

Herrn Prof. Dr. H. Schmalzried danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme des Korreferates und für sein Interesse an der Plasma-Elektrochemie.

Herrn Dr. Herr vom Laboratorium für Experimentelle Unfallchirurgie des Universitätsklinikums Gießen danke ich für die Möglichkeit zur Benutzung eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme und insgesamt fruchtbare Arbeitsklima. Herrn Dr. C. Korte danke ich für so manchen wertvollen Rat, die ständige Pflege des Elektronenmikroskops und seine Gesprächsbereitschaft.

Der Gießener „Plasmagruppe“, weiterhin bestehend aus Holger Reinshagen und Marcus Rohnke, danke ich für zahlreiche Diskussionen. Durch diese Zusammenarbeit sind wertvolle Anregungen für diese Arbeit entstanden. Holger bin ich zu Dank für das „vorletzte“ Korrekturlesen dieser Arbeit verpflichtet.

Zu besonderem Dank bin ich auch den nicht-wissenschaftlichen Angestellten der Institute, an denen ich meine Arbeiten durchgeführt habe, verpflichtet. Stellvertretend erwähnen möchte ich Herrn Buchwald und Herrn Heidt, die mir bei der Konstruktion, dem Bau und bei dem Betrieb meiner Versuchsapparatur unschätzbare Hilfe geleistet haben. Für die Hilfestellung bei Glasbruch bzw. im Umgang mit der Elektronik danke ich Herrn Düngefeld und Herrn Ribbe vom hannoverschen Institut. Für die Elektronik stand an der Universität Gießen Herr Weigand immer mit Rat und Tat bereit.

Frau Majoni aus Hannover und Frau Majdandzic, die unserem Arbeitskreis seit kurzem in Gießen zur Seite steht, danke ich für die Mithilfe bei der Probenpräparation.

Anja hat mir gezeigt, dass man eine Juristin benötigt, nicht nur um eine wirklich exakte Ausdrucksweise zu erzielen. Ihr danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, ohne diesen wertvollen Beistand wären in dieser Arbeit wahrscheinlich noch mehr recht-schreiberische Fehler zu finden.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich für die finanzielle und moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Zusammenfassung

Gasplasmen besitzen elektrische Leitfähigkeit und werden in der Technik bereits seit langer Zeit als elektrische Leiter eingesetzt. Industriell werden Plasmen heute häufig zur chemischen Modifikation von Festkörpern eingesetzt. Hingegen ist die Verwendung von Gasplasmen in der Elektrochemie bisher noch nicht ausreichend untersucht worden.

In dieser Arbeit wurden plasma-elektrochemische Experimente zur Oxidation von Silberelektroden in einem Chlorgasplasma durchgeführt. Hierzu wurde ein elektrodenlos erzeugtes Radiofrequenzplasma eingesetzt. Die plasma-anodischen Oxidationen wurden im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 180 °C, mit Stromdichten im Bereich von einem Milliampere pro Quadratcentimeter, bei Gasdrücken von ca. 100 Pascal durchgeführt.

Zur Durchführung der Versuche wurde vom Autor eine Vakuumkammer für den Durchflussbetrieb mit korrosiven Gasen konstruiert. Hiermit konnten die Eigenschaften der erzeugten Gasplasmen als stromleitendes Medium experimentell untersucht werden. Die formale Beschreibung der Ströme durch ein Plasma erfolgt mit Hilfe von Gleichungen, die für elektrostatische Sondenmethoden (Langmuir-Sonde) entwickelt worden sind.

Bei der Oxidation von Silber im Chlorgasplasma findet sich auch ohne äußeren Nettostromfluss eine starke Erhöhung der Wachstumsrate gegenüber einem thermischen Experiment. Vermutlich wird sie durch Elektronen verursacht, die auf die Substratoberfläche gelangen. Eine darüber hinaus gehende Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur geflossenen Ladungsmenge, das Wachstum erfolgt jedoch langsamer als gemäß des Faraday-Gesetzes zu erwarten ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls die morphologische Entwicklung eines kationenleitenden Produkts während einer plasma-elektrochemischen Oxidation formal und experimentell untersucht. Dabei konnten Oberflächenmorphologien mit einer sehr großen lateralen Uniformität sehr gut reproduzierbar erzeugt werden. Die Erscheinungsformen der erzeugten Strukturen wurden mit einem Elektronenmikroskop untersucht und eine Vielzahl verschiedener Morphologien wurde gefunden.

Die Experimente wurden genutzt, um das folgende selbst abgeleitete formale Stabilitätskriterium zu überprüfen: Es sollte ein morphologisch stabiles Wachstum vorliegen, wenn die Plasmaphase eine größere Leitfähigkeit als die wachsende Festkörperphase besitzt. Dieses Stabilitätskriterium konnte sowohl durch die Variation der Leitfähigkeit des Silberchlorids (mittels Substrattemperatur) als auch durch die Variation der Leitfähigkeit des Plasmas (mittels RF-Leistung) bestätigt werden.

Der mittlere Abstand von Mustern, die sich bei der Reaktion bilden, sollte antiproportional zur Wurzel der Stromdichte sein. Diese Vorhersage konnte ebenfalls experimentell bestätigt werden. Außerdem konnte theoretisch abgeleitet werden, dass der mittlere Strukturabstand mit steigender Temperatur sinkt und dass die Wachstumsrate einer morphologischen Instabilität (Auswölbung auf der Oberfläche) mit steigender Temperatur zunimmt. Auch diese Vorhersagen konnten experimentell bestätigt werden.

abstract

Gaseous low temperature plasmas exhibit electrical conductivity, and they are used as conductors in technical applications. Important industrial applications are also related to the chemical modification of solids. Regarding the character of a plasma as ionized fluid systems, applications in electrochemistry are rare, and the use of gaseous plasmas in electrochemistry is yet not well investigated.

In this study plasma–electrochemical experiments on the oxidation of silver electrodes in a chlorine plasma have been realized. An electrodeless radiofrequency excitation was used. The plasma–anodic oxidations were performed in temperature range between 50 °C and 180 °C, using current densities of about one milliamperere per square centimeter and gas pressures of about one millibar.

The author constructed a vacuum chamber to realize experiments in a continuous flow of a corrosive gas. Thus an experimental study of the conductivity of the plasma under the given conditions has been performed. The formal description of the currents through the plasma is obtained from equations, that are applied on electrostatic probe methods (Langmuir probes).

The growth rate of the films produced by oxidation of silver in a plasma is strongly enhanced, even without an external electrical current. It is suspected that this is caused by electrons reaching the outer surface of the product. The further decrease or increase of the growth rate is proportional to the flown electrical charge, measured in an external circuit. The enhancement of the growth rate, however, is smaller than predicted by Faraday's law.

The morphological development of the cation–conducting product layer is studied experimentally and theoretically. Different surface morphologies are prepared with a very high uniformity, and good reproducibility. The aspect of the grown structures was investigated with an scanning electron microscope and a great number of different morphologies is found.

The experiments are used to prove a formal stability criterion: The growth of the product surface should be morphologically stable, if the plasma exhibits a higher conductivity than the growing solid. This stability criterion was confirmed not only by varying the conductivity of the silver chloride (by means of substrate temperature) but also by varying the conductivity of the plasma (by means of RF–power).

The mean distance between elements of the surface patterns, that were formed by the reaction, should be proportional to the reciprocal root of the current. This theoretical prediction is also confirmed by the experiments. Furthermore it is theoretically predicted, that the mean distance decreases when the temperature is increased, while the growth rate of a surface instability should grow at higher temperatures. These predictions could also be confirmed by the experiments.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Festkörper AgCl und Ag	5
2.1	Silberchlorid	5
2.1.1	Ionische Fehlordnung	6
2.1.2	Elektronische Fehlordnung	10
2.1.3	Assoziate und Phasenbreite	13
2.2	Silber	17
3	Plasmen	19
3.1	Plasmen im Teilchenmodell	19
3.1.1	Grundbegriffe der kinetischen Gastheorie	19
3.1.2	Ionisationsprozesse	22
3.1.3	Stoßprozesse	23
3.1.4	Stöße mit Elektronen	23
3.1.5	Stöße mit Ionen, angeregten Spezies und Molekülen	24
3.1.6	Stoßreaktionen im Chlorgasplasma	25
3.2	Plasmen im Feldmodell	28
3.2.1	Elektrostatische Grundgleichungen und Bilanzgleichung	28
3.2.2	Elektrische Potentialverläufe in Radiofrequenz-Plasmen	29
3.2.3	Elektrische und chemische Potentiale im Chlorgasplasma	33
3.3	Plasma–Wand–Wechselwirkungen	35
4	Oxidation von Metallen in elektronegativen Plasmen	37
4.1	Oxidationskinetik in elektronegativen Gasen	37
4.1.1	Thermische Oxidation — Die Wagner–Theorie der Metalloxydation	39
4.1.2	Elektrochemisches Wachstum — Das Faraday–Gesetz	43
4.2	Reaktionen zwischen einem Festkörper und einem Gasplasma	45
4.2.1	Thermodynamische Aspekte von Reaktionen mit Gasplasmen	48
4.2.2	Die elektrisch geladene Grenzfläche	50
4.3	Morphologische Entwicklung der wachsenden Schichten	52
4.3.1	Ein qualitatives morphologisches Stabilitätskriterium	52

4.3.2	Lineare morphologische Stabilitätsanalyse	54
5	Experimenteller Aufbau und Methoden	61
5.1	Plasmaexperimente: mögliche praktische Realisierung	61
5.2	Experimentelle Idee und Prozessparameter	65
5.3	Aufbau des verwendeten Plasmareaktors	67
5.3.1	Verwendete Materialien	67
5.3.2	Der Rezipient	68
5.3.3	Probenköpfe	73
5.3.4	Aufbau der peripheren Baugruppen	73
5.4	Plasmadiagnostik – Emissionsspektroskopie	77
5.4.1	Der Spektrograph	80
5.5	Emissionsspektrum des Chlorgasplasmas	81
5.6	Durchführung der Experimente	83
5.6.1	Kinetische Messungen	85
5.6.2	Morphologische Untersuchungen	86
5.6.3	Messungen der U–I Charakteristik und von Emissionsspektren	86
5.7	Nebenreaktionen und mögliche Prozessparameter	86
6	Gasplasmen in der Elektrochemie	91
6.1	Beispiele experimenteller Vorarbeiten	91
6.2	Das Plasma als elektrischer Leiter	94
6.2.1	Stromfluss durch eine Plasmarandschicht	95
6.2.2	Plasmarandschichten an zwei Elektroden: U–I Charakteristik einer Langmuir–Doppelsonde	98
6.2.3	Leitfähigkeit des Plasmavolumens	103
6.2.4	Elektrochemische Eigenschaften eines Plasmaelektrolyten	104
6.3	Gemessene U–I Charakteristik und optische Emissionsmessungen	108
6.3.1	Debye–Abschirmung	108
6.3.2	Druck	108
6.3.3	Plasmaleistung	111
6.3.4	Elektrodenfläche	114
6.3.5	Elektrodenabstand	114
6.3.6	Einfluss des DC–Bias auf die „Plasmaintensität“	116
6.3.7	Epilog: RF–Gasplasmen als Elektrolyt	119
6.4	Festkörperelektrochemie mit Gasplasmen — experimentelle Ergebnisse	121
6.4.1	Plasma–elektrochemische Oxidation im potentiostatischen Aufbau	121
6.4.2	Plasma–elektrochemische Oxidation im galvanostatischen Aufbau	124
6.5	Diskussion der Ergebnisse	127
7	Morphologische Entwicklung von plasma–elektrochemisch erzeugtem AgCl	131

7.1	Änderung der Oberflächenmorphologie im zeitlichen Verlauf	132
7.2	Morphologische Entwicklung: thermische Oxidation	139
7.3	Einfluss der Stromdichte bzw. des DC-Bias auf die Morphologie	141
7.4	Einfluss der Substrattemperatur auf die Oberflächenmorphologie	150
7.4.1	Potentiostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1 mbar	150
7.4.2	Potentiostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1,5 mbar	153
7.4.3	Galvanostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1,5 mbar	159
7.5	Einfluss der eingesetzten RF-Leistung auf die Oberflächenmorphologie	165
7.6	Diskussion der Ergebnisse	169
8	Zusammenfassung und Ausblick	175
	Anhang	179
	A. Chemische Potentiale in Gasplasmen	179
	Literaturverzeichnis	181
	Liste der verwendeten Symbole	191
	Lebenslauf	195

1 Einleitung

Schon zu Beginn der neuzeitlichen naturwissenschaftlichen Forschung wurde die Entdeckung gemacht, dass auch Gase elektrische Leitfähigkeit besitzen können. Das dafür nötige ionisierte Gas wurde 1929 erstmals von TONKS und LANGMUIR als Plasma (griechisch für *geformtes, gebildetes*) bezeichnet. Aus dieser Entdeckung sind im Laufe der Zeit alltägliche Gebrauchsgüter entstanden, beispielsweise die Leuchtstoffröhre.

Vor allem von der Halbleiterindustrie werden Niederdruckplasmen auch zur Modifikation von Festkörpern und Festkörperoberflächen eingesetzt. Motiviert durch die Miniaturisierung der integrierten Schaltungen und der damit einher gehenden Verdrängung nasschemischer durch trockene Ätzverfahren wurden ionisierte Gase in den 80-iger und 90-iger Jahren des 20. Jahrhunderts erneut intensiv untersucht. Diese Forschung fand hauptsächlich innerhalb der Physik statt und führte zum weitgehenden Verständnis des vierten Aggregatzustands vieler verschiedener Gase.

Die Plasmaphysik kann heutzutage die Vorgänge im Plasmainneren sehr genau beschreiben. Darüber hinaus stellt sie Arbeitsmittel für die mittlerweile exakt mögliche mikroskopische Bearbeitung von Werkstücken bereit (Plasmaätzen). Neben diesem größtenteils auf Silicium und Aluminium beschränkten Prozess ist auch die Oberflächenmodifikation von Stählen (Plasmanitridierung) und die Abscheidung von dünnen Schichten mit Hilfe von Plasmen (PECVD) gut untersucht.

Das grundlegende Verständnis der Vorgänge, die unter dem Begriff „Plasma-Wand-Wechselwirkungen“ zusammengefasst werden, ist jedoch noch nicht so weit voran geschritten wie das Verständnis der Physik und der Chemie des Plasmavolumens. Hierin liegt ein Ansatzpunkt für diese Arbeit: an einer Modellreaktion wird die Rolle festkörperchemischer Prozesse demonstriert.

Im Rahmen der Festkörperelektrochemie ist es ebenfalls gelungen, eine weitgehende Klärung der für die chemischen Reaktionen verantwortlichen mikroskopischen Prozesse im Festkörperinneren zu erreichen. Zur formalen Beschreibung werden allerdings im Gegensatz zur Plasmachemie fast ausschließlich lineare Zusammenhänge zwischen einem Fluss und einer thermodynamischen Kraft benötigt.

Die Vorgänge an den Phasengrenzen fester Stoffe sind auch in der Festkörperelektrochemie bei weitem noch nicht so gut verstanden wie die Volumenprozesse. Die formale Analyse wird dadurch erschwert, dass die zugrunde liegenden mathematischen Beziehungen wiederum nicht linear sind. So wurde beispielsweise in der Arbeitsgruppe des Autors

bei der Untersuchung der elektrochemischen Auflösung eines Metalls in einen Ionenkristall eine oszillierende Kinetik für den Ionenstrom durch eine fest|fest-Phasengrenze beobachtet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist einerseits die Erweiterung der Untersuchung an Phasengrenzen von den fest|fest-Phasengrenzreaktionen zu den fest|gas-Phasengrenzreaktionen. Da auch diese Phasengrenzreaktion elektrochemisch angetrieben werden soll, kann folgerichtig nur eine ionisierte Gasphase für die Reaktion verwendet werden.

Somit sollen andererseits in dieser Arbeit elektrochemische Ketten realisiert werden, in denen Gasplasmen als Elektrolyt fungieren. Durch die Kombination von plasmaphysikalischen mit festkörper-elektrochemischen Konzepten¹ soll auch die Grundlage für eine „Plasma-Elektrochemie“ gelegt werden. Neuartig ist dabei die systematische Untersuchung der Verwendung von Gasplasmen in der Elektrochemie.

Die vorliegende Arbeit hat in vielen Teilen einen explorativen Charakter, und eine ganze Reihe von Aspekten wurde bisher nicht in der Literatur behandelt. Um sie zu diskutieren werden daher auch die Grundlagen der etwas konträren Themenbereiche „Festkörperelektrochemie“ und „Plasmachemie“ ausführlich erläutert. Der fortgeschrittene Leser möge darüber hinweg schauen oder nur die experimentellen Beweise für die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen betrachten.

Die für diese Arbeit ausgewählte Modellreaktion ist die elektrochemische Oxidation einer Metallelektrode. Die Metalloxidation stellt eine der wichtigsten festkörperchemischen Stoffumwandlungen dar und ist entsprechend gut untersucht. Die anodische Oxidation ist darüber hinaus eine typische Reaktion in der Elektrochemie. Primär werden die Kinetik der plasma-elektrochemischen Reaktion und die Morphologie der gebildeten Produktschichten untersucht.

Die makroskopische Kinetik einer elektrochemisch getriebenen Reaktion muss dem Faraday-Gesetz folgen. In dieser Arbeit wird daher auch untersucht, in wie weit dieses physikalische Gesetz zur Beschreibung der plasma-anodischen Oxidationskinetik geeignet ist. Darüber hinaus wird die zusätzliche Beeinflussung der Kinetik durch die Plasmaphase diskutiert.

Aufgrund der Nichtlinearität der Feldverläufe an der Oberfläche des Ionenkristalls kann es zur spontanen Bildung von Mustern während der Oxidationsreaktion kommen. Die Fähigkeit des Systems zur Selbstorganisation ist sicher der beeindruckendste und wissenschaftlich herausforderndste Aspekt der vorliegenden Arbeit. Spontane Musterbildungen finden sich bei vielen Vorgängen in der Natur, allerdings sind sie in vielen Fällen noch nicht vollständig verstanden. Die Selbstorganisation einer Struktur kann nur durch den ständigen Zufluss von Energie oder Materie erreicht werden (Nichtgleichgewicht).

¹Wie sich in den folgenden Kapiteln zeigen wird, decken sich die formalen Beschreibungen innerhalb beider Forschungsgebiete erstaunlich häufig. Dies ist die natürliche Folge der Beschreibung auf der Grundlage der selben Physik.

Diese morphologische Instabilität von bewegten Phasengrenzen ist zwar schon längere Zeit Gegenstand umfassender Untersuchungen. Jedoch kann in dieser Arbeit erstmals die morphologische Entwicklung einer festen Phasengrenze, die durch einen elektrischen Potentialgradienten bewegt wird und nicht unter der mechanischen Verspannung durch eine Nachbarphase steht, untersucht werden. Dazu wird das Gasplasma als „kontaktfreie Elektrode“ verwendet.

Die formale Analyse der morphologischen Stabilität einer bewegten Phasengrenze ist als Mullins–Sekerka–Stabilitätsanalyse bekannt. Sie wurde bereits erfolgreich bei einer Vielzahl von Systemen angewendet. Ihre Durchführungen sind dabei oft sehr ähnlich, für die untersuchte Problematik kann sie weitgehend aus voran gegangenen Arbeiten zur Stabilität und Morphologie von fest|fest–Phasengrenzen übernommen werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden Kapitel:

Um die formale Beschreibung der Festkörperreaktion zu ermöglichen, wird in Kapitel 2 ausführlich auf das als Festelektrolyt ausgewählte Silberchlorid eingegangen. Dabei wird insbesondere die Defektstruktur beschrieben, die zur Ableitung der Wachstumskonstante aus den Transporteigenschaften benötigt wird.

Komplementär dazu wird in Kapitel 3 die Plasmaphase behandelt. Zunächst wird die Plasmachemie von elektropositiven Gasen vorgestellt, anschließend wird die komplexere Chemie des verwendeten Chlorgasplasmas genau erläutert. Daraufhin wird der elektrische Potentialverlauf in elektropositiven und elektronegativen Plasmen charakterisiert.

Logisch anschließend erfolgt in Kapitel 4 zuerst die Beschreibung der Reaktion zwischen einem elektronegativen Neutralgas und einem Metall. Dann wird die elektrochemische Reaktion zwischen einem elektronegativen Gasplasma und einer Metallelektrode besprochen. Dabei wird insbesondere auf die Stabilität und die Morphologie der nach außen wachsenden Phasengrenze eingegangen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit beginnt mit der Beschreibung des vom Autor konstruierten experimentellen Aufbaus in Kapitel 5. Da die experimentellen Randbedingungen für die benutzten plasma–galvanischen Zellen überaus bedeutend sind, wird auf die experimentellen Details entsprechend ausführlich eingegangen.

In Kapitel 6 erfolgt zunächst eine theoretische Analyse der elektrolytischen Eigenschaften eines Plasmas. Die abgeleiteten Vorhersagen zur Strom–Spannungskennlinie eines Plasmas werden durch eigene spektroskopische und elektrische Messungen überprüft und bestätigt.

Die durchgeführte Bestimmung der U–I Charakteristik der Chlorgasentladung ist die Grundlage für die Untersuchung der Kinetik einer plasma–elektrochemischen Oxidation. Die Ergebnisse der eigenen Experimente zur Kinetik der Silberoxidation in einem RF–Chlorgasplasma werden am Ende des 6. Kapitels dargestellt.

In Kapitel 7 werden die Untersuchungen zur Morphologie der gebildeten Produktschicht anhand von elektronenmikroskopischen Bildern illustriert. Die durchgeführte formale Behandlung des Problems führt zu einigen Vorhersagen über die Morphologie und

die Stabilität der Produktoberfläche, wobei die eigenen Experimente die Richtigkeit der Überlegungen zeigen.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet die erweiterte Zusammenfassung und der Ausblick in Kapitel 8.

2 Die Festkörper AgCl und Ag

Dieses Kapitel soll hauptsächlich einen Überblick über die aus der Literatur bekannten Daten zu dem als ionenleitende Substanz ausgewählten Silberchlorid bieten. Dabei stehen die Transporteigenschaften und die Defektstruktur im Vordergrund. Diese bilden die Grundlage zur Beschreibung der Vorgänge bei der Oxidation von Silber mit Chlor. Die Oxidationsgeschwindigkeit von Silber in Chlorgas wird durch die geringe elektronische Leitfähigkeit des AgCl kontrolliert. Die Minoritätsladungsträger des Silberchlorids werden daher ausführlich besprochen. Am Ende dieses Kapitels wird kurz auf die Eigenschaften von elementarem Silber eingegangen.

2.1 Silberchlorid

Die Defektstruktur und die Eigenschaften dieses Materials sind gut bekannt. So sind die Diffusionskoeffizienten von etwa 20 Elementen im AgCl gemessen worden. Industriell relevant war AgCl wegen seiner Verwendung in der Schwarz-Weiß-Photographie. Entsprechend viele Veröffentlichungen existieren zum Thema Silberchlorid (siehe z.B.: [Laskar]). Es ist als Modellsystem allerdings immer noch Gegenstand der Forschung: So hat MAIER die Randschichtleitfähigkeit von AgCl intensiv untersucht [Maier(1985)], die Beeinflussung der Thermokraft in diesem Material durch dispergierte keramische Zusätze wird zur Zeit ebenfalls untersucht [M. Vennekamp(1999)].

Silberchlorid hat einen Schmelzpunkt von 455 °C und siedet bei 1550 °C. Bei Raumtemperatur ist es ein farbloses Pulver mit einer Dichte von 5,56 g/cm³ (Molvolumen $V_m = 25,77 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [Gme(1971a)].

Das Silberchlorid kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (Raumgruppe 225, Fm $\bar{3}$ m; Gitterkonstante $a = 0,555 \text{ nm}$) und besitzt damit die in Abbildung (2.1) dargestellte Kochsalzstruktur. Die Gitterstruktur und die hohe Polarisierbarkeit des Ag⁺-Ions verursachen im Kationenuntergitter eine Frenkel-Fehlordnung, die zur ionischen Leitfähigkeit führt.

AgCl ist mit einer Bandlücke von etwa 3,25 eV ein elektronischer Isolator [Osten(1984)]. Die elektronische Leitfähigkeit ist etwa 10⁴-mal kleiner als die ionische Leitfähigkeit, die temperaturabhängig bis zu 0,1 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ betragen kann. Die gute ionische Leitfähigkeit zusammen mit der geringen elektronischen Überföhrungszahl machen dieses Material zu einem Lehrbuchbeispiel eines festen Ionenleiters.

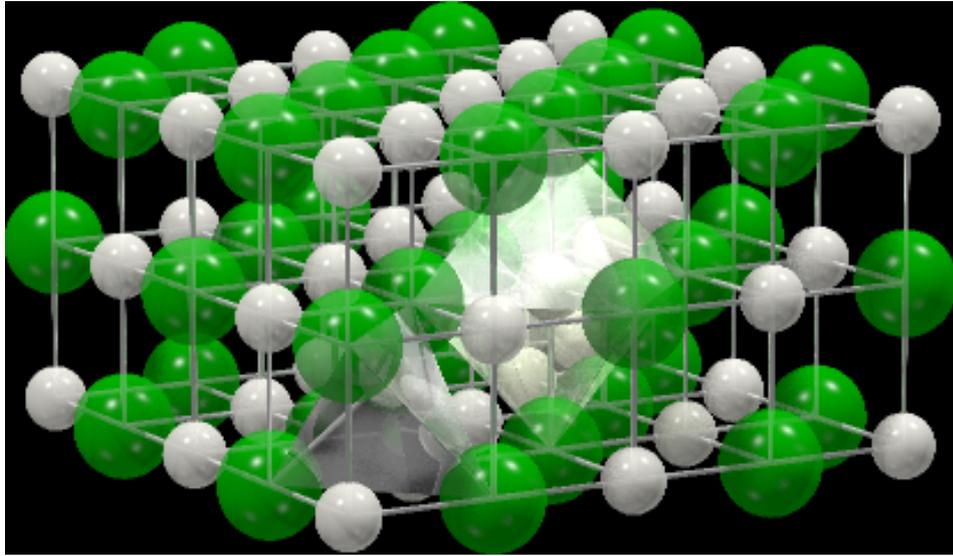


Abb. 2.1: Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur von AgCl. Die weißen Kugeln stellen Silberionen dar. In der kubisch dichtesten Kugelpackung der Chloridionen sind alle Oktaederlücken durch Silberionen besetzt, die Tetraederlücken sind im Idealkristall unbesetzt und bilden das Zwischengitter.

2.1.1 Ionische Fehlordnung

Die Kationenfehlordnung wird durch Silberionen verursacht, die ihre regulären Gitterplätze auf Oktaederlücken des Chloruntergitters verlassen und Tetraederlücken besetzen. Die Gitterfehlstellen Zwischengitterion und Leerstelle sind in Abbildung (2.2 und 2.3) schematisch dargestellt. Die Frenkel-Reaktion lässt sich mit der Kröger-Vink-Notation [Kröger(1973-1974)] folgendermaßen formulieren:



Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ergibt sich zu:

$$K_F = [\text{Ag}_{\text{i}}^{\bullet}] \cdot [\text{V}'_{\text{Ag}}] = \exp\left(\frac{\Delta_F S^{\circ}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_F H^{\circ}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

mit den Molenbrüchen $[x_j]$ in [mol Defekte/mol AgCl], die aufgrund der kleinen Defektkonzentration gleich den thermodynamischen Aktivitäten sind. Bei der Anwendung dieser Gleichung wird häufig angenommen, dass die Frenkel-Reaktionsenthalpie unabhängig von der Temperatur ist. Genau genommen ist diese Näherung beim Silberchlorid nicht erfüllt. Ab etwa 300 °C steigt die ionische Leitfähigkeit stärker als exponentiell mit der Temperatur [Friauf(1984)], die Zunahme wird durch die Abnahme

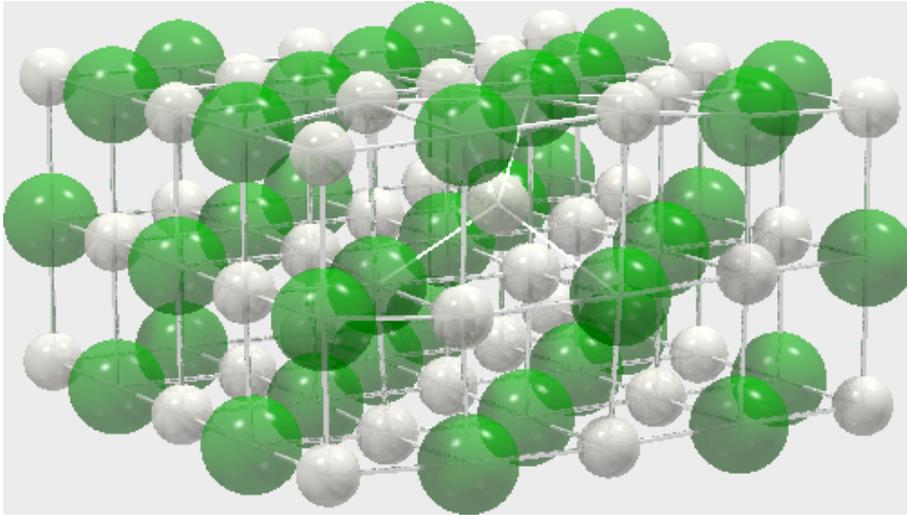


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Zwischengitterteilchens Ag_i^\bullet im AgCl -Gitter: Es befindet sich in einer Tetraederlücke der Chlorpackung. Das Gitter ist in der Umgebung des Zwischengitterions verzerrt. Hierbei ist das Kationenuntergitter stärker relaxiert dargestellt, wie es auch im Kristallgitter zu erwarten ist.

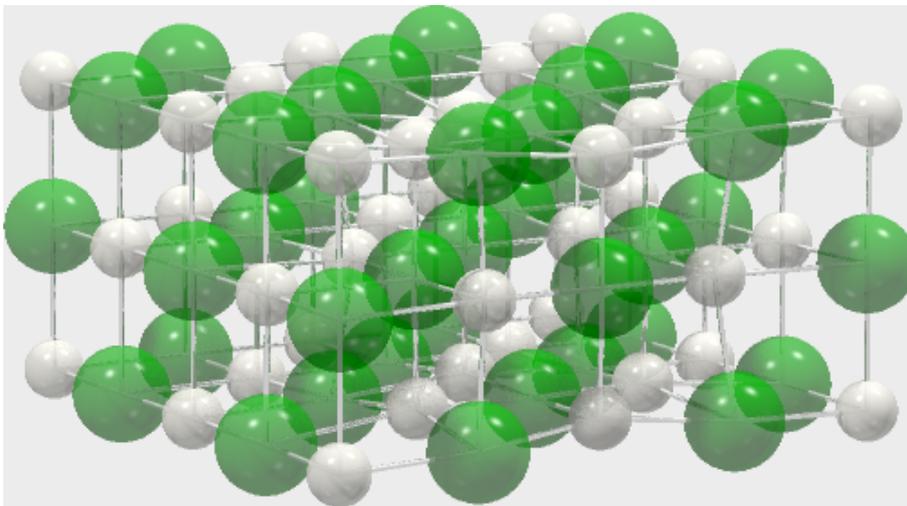
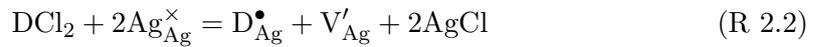


Abb. 2.3: Schematische Darstellung einer Leerstelle V'_{Ag} im AgCl -Gitter. Durch das Fehlen eines Silberions muss das Gitter in Richtung der Leerstelle relaxieren. Mikroskopisch wird so die Druckabhängigkeit der Frenkel-Konstanten — nach dem Prinzip von Le Chatelier — verständlich.

der freien Frenkel-Reaktionsenthalpie erklärt. SCHMALZRIED erklärt dieses Phänomen mit einer Abhängigkeit der Frenkel-Reaktionsenthalpie vom Molvolumen der Substanz [Schmalzried(1959), Schmalzried(1980)].

Die Gleichung (2.1) beschreibt die exponentielle Abnahme der Defektkonzentrationen mit sinkender Temperatur. Die Defektkonzentrationen werden bei tiefen Temperaturen so klein, dass in Spuren im Material vorhandene Verunreinigungen als Dotierung wirksam werden. Die Hauptverunreinigungen stammen aus der Herstellung des Silbers und sind die Metalle Cadmium, Blei, Kupfer und Eisen. Diese aliovalente Dotierung („DCl₂“) führt aufgrund der notwendigen Elektroneutralität zu einer Vergrößerung der Leerstellkonzentration im AgCl:



Dieser extrinsische Effekt greift in das Frenkel-Gleichgewicht (Gl. (2.1)) ein und führt entsprechend zu einer verringerten Konzentration der Zwischengitterteilchen [Maier(2000), S. 185]:

$$[\text{Ag}_i^{\bullet}] = [\text{V}'_{\text{Ag}}] - [\text{D}] = -\frac{[\text{D}]}{2} + \sqrt{\frac{[\text{D}]^2}{4} + K_{\text{F}}} \quad (2.2)$$

Bei hohen Temperaturen liegen hohe Defektkonzentrationen vor, und die Punktdefekte lassen sich nicht mehr mit dem Modell der idealen Lösung im Kristallgitter behandeln. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Defekten können dann aber mit der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden (siehe [Lidiard(1957)]). Alternativ ist eine Beschreibung möglich, die auf kurzreichweitigen Wechselwirkungen und der Annahme von Bindungen zwischen einzelnen Punktdefekten beruht. Die Konzentration dieser Defektassoziate lässt sich phänomenologisch durch weiter unten beschriebene Massenwirkungsgleichungen berechnen.

Die ionischen Punktdefekte, Zwischengitterteilchen (Ag_i^{\bullet}) und Leerstellen (V'_{Ag}), bewegen sich — unter Wechselwirkung mit den thermischen Gitterschwingungen — durch das Kristallgitter. Die durch thermisch aktivierte Sprünge verursachte elektrische Beweglichkeit lässt sich wiederum durch einen Boltzmann-Ansatz beschreiben:

$$\begin{aligned} u_j &= \frac{1}{6} \frac{d_j^2 z_j F \nu_j}{R} \exp\left(-\frac{\Delta S_{m,j}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,j}}{RT}\right) \\ &\approx \frac{u_{0,j}}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,j}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet $\Delta H_{m,j}$ und $\Delta S_{m,j}$ die Migrationsenthalpie bzw. -entropie für den Sprung. ν_j ist eine mittlere Schwingungsfrequenz und d_j ist die Sprungweite des Defekts.

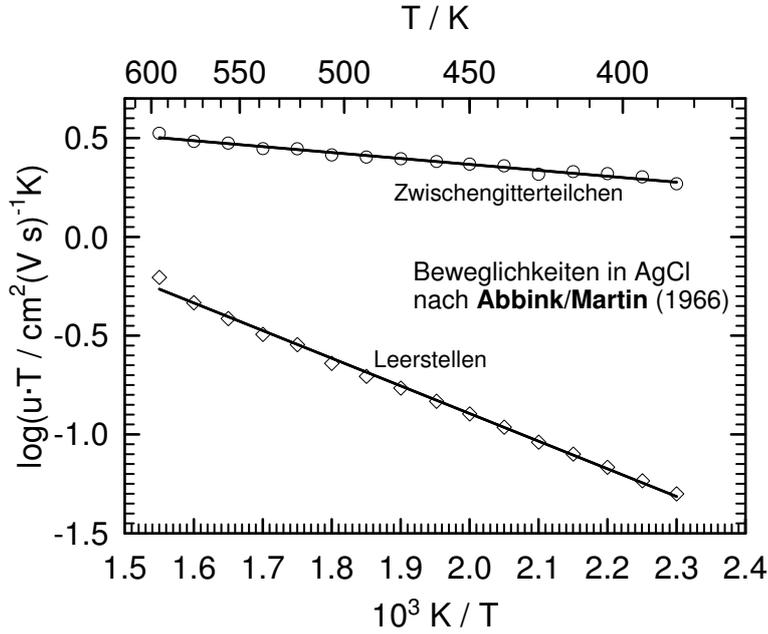


Abb. 2.4: Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Beweglichkeit von ionischen Defekten im AgCl. Sie wurde aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt [Abbink(1966)].

Durch einen Vergleich von ionischen Leitfähigkeitsmessungen mit Tracerdiffusionsmessungen können Aussagen über den Diffusionsmechanismus gemacht werden. Im Silberchlorid bewegen sich die Silberionen über drei verschiedene Sprungprozesse: Leerstellen-Sprünge, direkte (kollineare) interstitielle und indirekte (nicht-kollineare) interstitielle Sprünge. Werte für alle Parameter der unterschiedlichen Sprünge wurden bestimmt und finden sich zum Beispiel in [Friauf(1984)].

In einem elektrischen Feld führt die Beweglichkeit der Teilchen zu einer gerichteten Drift der Ladungsträger. Die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{F}{V_m} \sum_j z_j [x_j] u_j \quad (2.4)$$

wird im AgCl fast ausschließlich durch die Ionen verursacht. Sie ist in Abbildung (2.5) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und praktisch vollständig verstanden. Aus den erhaltenen Defektparametern kann die Leitfähigkeit problemlos berechnet werden.

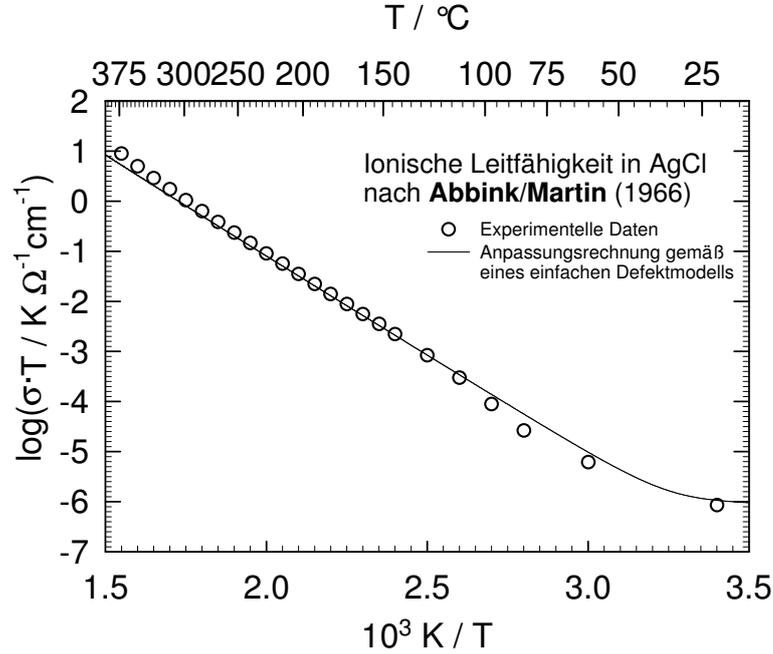


Abb. 2.5: Die ionische Leitfähigkeit des Silberchlorids dargestellt anhand von experimentellen Daten nach [Abbink(1966)]. Die angepasste Kurve berücksichtigt nur die intrinsischen Frenkel-Defekte und zweiwertige Verunreinigungen (Gl. (2.2), $[\text{DCl}_2] = 3 \cdot 10^{-10}$).

2.1.2 Elektronische Fehlordnung

Durch den Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in ein Leitungsband entstehen elektronische Defekte. Die Elektron-Loch-Reaktion wird mit der Kröger-Vink Notation durch die Gleichung

$$\text{Null} = e' + h^\bullet \quad (\text{R 2.3})$$

beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante K_B des Bandübergangs lässt sich mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnen. Das Ergebnis (hier als Teilchendichten in cm^{-6}) ist hauptsächlich von der Größe der Bandlücke E_g abhängig und beinhaltet daneben die statistischen Gewichte des Valenz- und des Leitungsbands ($g_c = 1$; $g_v = 12$) und die effektive Masse der Elektronen $m_e^* \approx 0.3 \cdot m_{e^-}^0$ und der Elektronenlöcher $m_h^* \approx m_{e^-}^0$ [Kröger(1970)]:

$$\begin{aligned} {}^1K_B &= {}^1N_{e'} \cdot {}^1N_{h^\bullet} \\ &= g_c g_v 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Analog zur Frenkel-Reaktionskonstante (2.1) lässt sich die Gleichung (2.5) als phänomenologisches Massenwirkungsgesetz formulieren:

$$K_B = [e'] \cdot [h^\bullet] = \exp\left(\frac{\Delta_B S^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_B H^\ominus}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Die elektronischen Eigenschaften des Materials können aus der Bandstruktur (Abb. 2.6) abgeleitet werden. AgCl besitzt eine indirekte Bandlücke von 3,248 eV zwischen dem L- und dem Γ -Punkt der ersten Brillouin-Zone. Am Γ -Punkt besitzt es eine direkte Bandlücke von 5,13 eV [Osten(1984)].

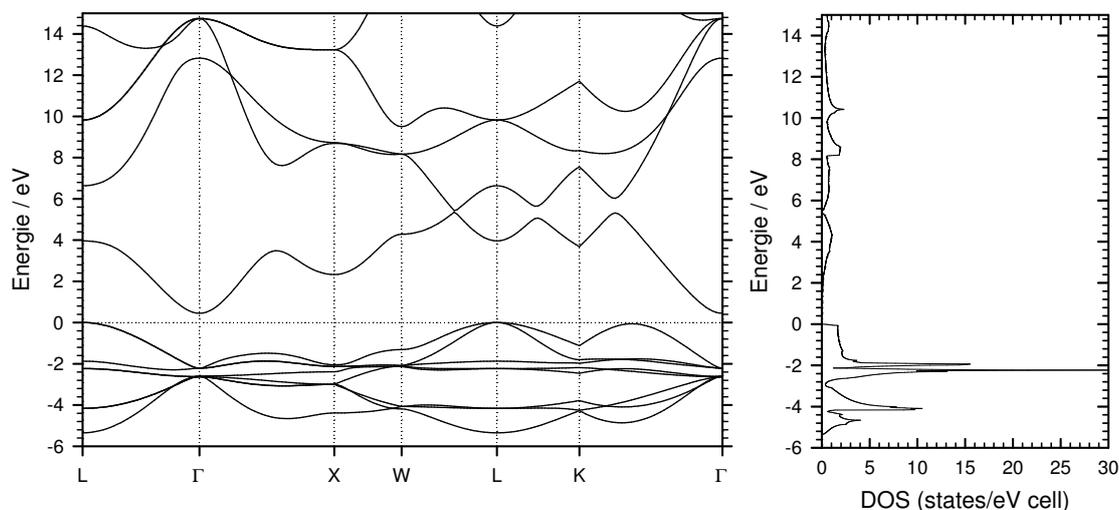


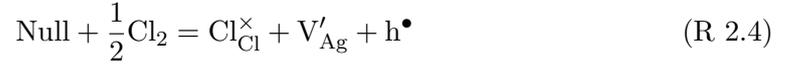
Abb. 2.6: Die Bandstruktur und die DOS von Silberchlorid nach eigenen Berechnungen mit dem TB-LMTO-ASA Programm. Diese Ab-Initio-Methode liefert leider nicht ohne weiteres korrekte Werte für die Größe der Bandlücke. Dagegen ist die Bandstruktur grundsätzlich richtig wiedergegeben, wie ein Vergleich mit semiempirischen Rechnungen [Glaus(1999)] zeigt.

Für die Größe der elektronischen Leitfähigkeit spielt die „Eigendotierung“¹ durch die Elemente des Kristalls eine Rolle. Wie leicht aus der Gibbsschen Phasenregel² abgeleitet werden kann, muss die Phase $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$ eine ausgedehnte Phasenbreite $\Delta\delta$ haben. Im

¹Die Eigendotierung kommt durch den überstöchiometrischen Einbau einer Verbindungskomponente in einen Kristall mit geringer Stöchiometriebreite zustande. Sie kann als intrinsische oder extrinsische Reaktion aufgefasst werden. Einerseits ist es ein äußerer Einfluss, der diese Reaktion treibt, andererseits existieren Stoffe, in denen der „stöchiometrische Punkt“ ($\delta = 0$) nicht im Phasengebiet der Substanz enthalten ist, d.h. von denen man nach strenger Definition niemals einen intrinsischen Kristall erhalten kann.

²Die Gibbssche Phasenregel lautet $P + F = K + 2$. Festes AgCl existiert nur in einer Phase mit

Silberchlorid ist die Phasenbreite klein, sie ist aber größer als die Konzentration der elektronischen Defekte. Die elektronische Leitfähigkeit ist dadurch abhängig von der genauen Zusammensetzung der Verbindung. Durch den Einbau von Chlor wird die Konzentration der Elektronenlöcher erhöht:



Die Aktivität bzw. Konzentration der elektronischen Defekte kann als Funktion des Chlorpartialdrucks angegeben werden:

$$\begin{aligned} K_{\text{Cl}} &= \frac{[\text{V}'_{\text{Ag}}] \cdot [\text{h}^{\bullet}]}{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}/p^{\ominus}}} \\ &= \exp\left(\frac{\Delta_{\text{Cl}}S^{\ominus}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{Cl}}H^{\ominus}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die elektrische Beweglichkeit der Elektronen wurde durch Hall- und Magnetowiderstandsmessungen bestimmt. Im Silberchlorid tendiert ein elektronischer Defekt dazu, seine Kristallumgebung zu polarisieren und dabei eine Gitterverzerrung zu erzeugen. Dadurch entsteht ein *Polaron* [Evrard(1984)], das sich nicht frei in den Bändern bewegt, sondern durch thermisch aktivierte Sprünge wandert.

Im Gegensatz zur Elektronenbeweglichkeit ist die Beweglichkeit der Elektronenlöcher kaum untersucht. Die in der Literatur abgeschätzten Werte sind allerdings um Größenordnungen kleiner als die Werte der Elektronenbeweglichkeit, ein Literaturwert ist in Tabelle (2.1) enthalten.

Die elektronische Leitfähigkeit als Funktion des Chlorpartialdrucks ist bei weitem nicht so gut untersucht wie die ionische Leitfähigkeit. Sie ist im Silberchlorid nur mit einigem experimentellen Aufwand zu messen, da die hohe ionische Leitfähigkeit vollständig blockiert werden muss. Die geringe elektronische Leitfähigkeit führt dann zu einem sehr hohen Innenwiderstand. Weiterhin werden die Messwerte stark von der Reinheit und der Vorbehandlung des Materials beeinflusst. Die experimentellen Daten zur elektronischen Defektstruktur stammen daher teilweise aus spektroskopischen Untersuchungen am AgCl [Kröger(1970)]. Mittels der Wagner-Hebb-Polarisation [Rosenkranz(1995)] können die Defekteigenschaften elegant in Abhängigkeit von den Komponentenaktivitäten untersucht werden. Die einzigen dem Autor bekannten Messungen sind in Abbildung (2.7) wiedergegeben, aus den Defekteigenschaften berechnete Werte sind in Abbildung

zwei Komponenten: Silber und Chlor. Daraus ergeben sich drei Freiheitsgrade, also z.B.: (1) der hydrostatische Druck, (2) die Temperatur, (3) ein Partialdruck p_X bzw. eine Komponentenaktivität $a_X = p_X/p^{\ominus}$. Die Aktivität $a_{p,T=const.}$ lässt sich nur durch eine Variation der Zusammensetzung δ des $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$ ändern. Alternativ lässt sich die Gibbsche Phasenregel formulieren als: $P + F = K - R + 2$. Mit R als Anzahl der unabhängigen chemischen Reaktionen, die zwischen den Komponenten (Edukte und Produkte sind dabei zu zählen) möglich sind.

(2.8) dargestellt. Die theoretische Leitfähigkeit ist für einen reinen Kristall ($[DCl_2] = 0$) berechnet, das Elektron–Loch–Gleichgewicht verschiebt sich jedoch durch Verunreinigungen deutlich. Die berechnete elektronische p–Leitfähigkeit ist daher bei niedrigen Temperaturen gegenüber den experimentellen Werten zu hoch.

Neben den elektronischen Gleichgewichtsdefekten existieren im Silberchlorid noch elektronische Nichtgleichgewichtsdefekte. Diese so genannten *Excitonen* entstehen durch Absorption von Lichtquanten als elektronische Anregung. Es entsteht ein Elektronen–Loch–Paar, das durch Coulomb–Wechselwirkungen zusammengehalten wird [Osten(1984)]. Die nach außen elektrisch neutralen Excitonen spielen zusammen mit der Assoziatbildung eine entscheidende Rolle für den fotografischen Prozess.

2.1.3 Assoziat und Phasenbreite

Die elektronischen Defekte spielen auch noch eine weitere Rolle in der Defektchemie des Silberchlorids. Sie bilden Assoziat mit ionischen Defekten [Mizusaki(1982), Kröger(1970)].

Zunächst einmal wird aus optischen Absorptionsmessungen geschlossen, dass Elektronenlöcher zum Teil an Leerstellen gebunden sind:



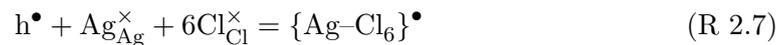
$$K_h = \frac{[V_{Ag}^\times]}{[V'_{Ag}] \cdot [h^\bullet]} = \exp\left(\frac{\Delta S_h^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_h^\ominus}{RT}\right) \quad (2.8)$$

In ähnlicher Weise bildet sich ein neutrales Zwischengitterteilchen durch die Aufnahme eines Elektrons von einem interstitiellen Silberion:



$$K_e = \frac{[Ag_i^\times]}{[Ag_i^\bullet] \cdot [e']} = \exp\left(\frac{\Delta S_e^\ominus}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_e^\ominus}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Aus der Messung der elektronischen Leitfähigkeit folgt, dass ein großer Teil der Elektronenlöcher unbeweglich im Kristallgitter vorliegen muss („self trapped holes“). Formal liegt in Analogie zur Defektchemie des CuCl ein Ag^{2+} -Ion [Slifkin(2001)] vor. Aus optischen Absorptionsmessungen schließt KRÖGER, dass sie sich in elektronischen Zuständen etwas über dem Energieniveau des Valenzbands befinden. Das Assoziat wird durch Bindungen zu den umgebenden Chloridionen stabilisiert:



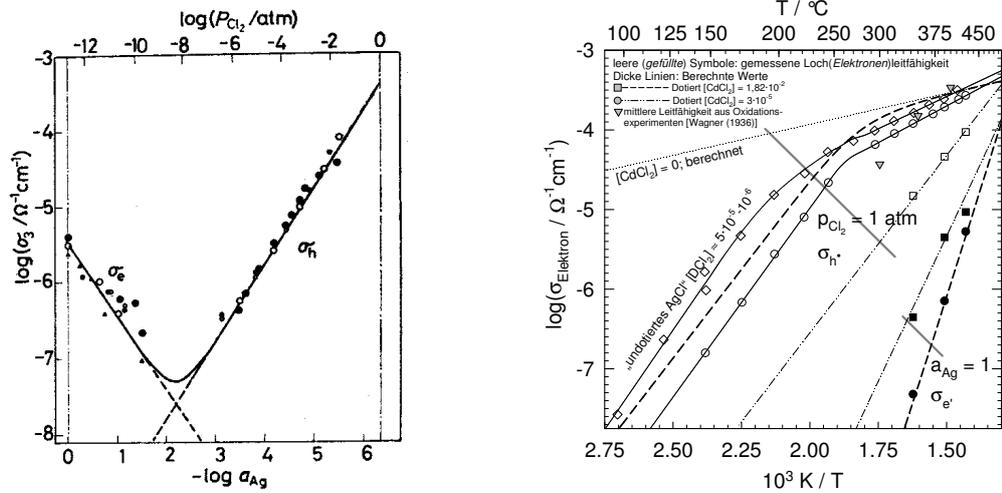


Abb. 2.7: Die elektronische Leitfähigkeit des Silberchlorids. Links: In Abhängigkeit von der Komponentenaktivität bei 440 °C, Grafik entnommen aus [Mizusaki(1980)]. Rechts: In Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei Komponentenaktivitäten, Daten aus [Kröger(1970)].

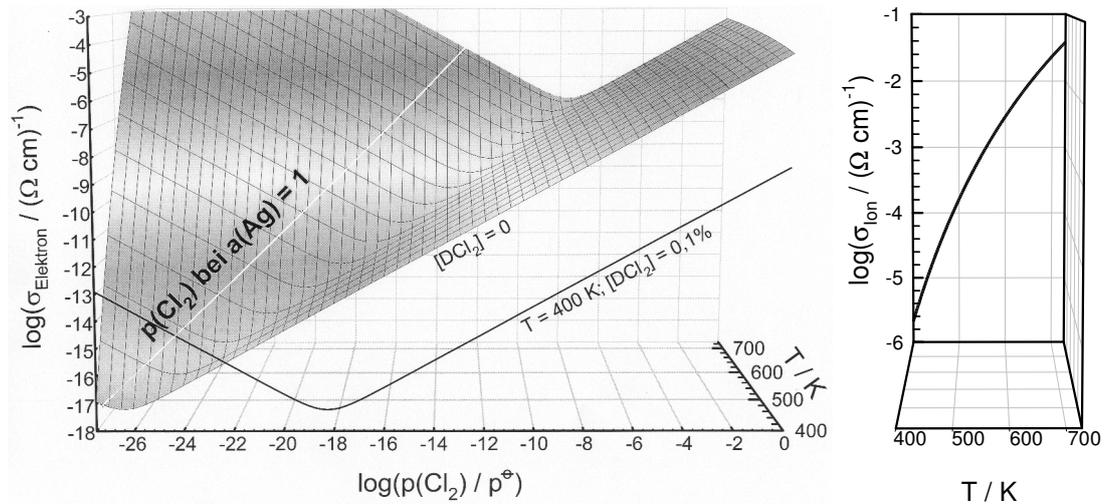


Abb. 2.8: Aus dem Defektmodell berechnete elektronische Leitfähigkeit des Silberchlorids in Abhängigkeit von Temperatur und Chlorpartialdruck ($p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$). Die Defektkonzentrationen wurden mit den Gleichungen (2.1, 2.6 und 2.7) berechnet. In Schritten von 20 K sind Isothermen und jede halbe Dekade ist eine Isobare eingezeichnet. Rechts daneben ist die berechnete ionische Leitfähigkeit im selben Temperaturbereich abgebildet.

Reaktion	Enthalpie ΔH	Entropie ΔS
Standardbildung AgCl^{a}	-127,01 kJ/mol	96,25 J/K mol
Sublimation ^a	149,9 kJ/mol	-219,6 J/K mol
Frenkel (2.1) ^b	141 kJ/mol	81,80 J/K mol
Band-Band (2.6) ^c	358 kJ/mol	33,17 J/K mol
Einbaugleichung (2.7) ^c	88 kJ/mol	-93,23 J/K mol
neutrale Leerstellen (2.8) ^d	133 kJ/mol	-49,18 J/K mol
neutrale Zwischen- gitteratome (2.9) ^d	-141 kJ/mol	-58,12 J/K mol
Elektronlocheinfang (2.10) ^c	$(-20,5 \pm 16,7)$ kJ/mol	19,7 J/K mol
Zwischengitter- migration (2.3) ^e	5,31 kJ/mol	$u_{0,i} = 9,25 \text{ K cm}^2/\text{V s}$
Leerstellenmigration (2.3) ^e	26,05 kJ/mol	$u_{0,v} = 80,4 \text{ K cm}^2/\text{V s}$
Elektronenbeweglichkeit ^c	$u_{e'} = 2,54 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-3/2} \text{ cm}^2/\text{V s}$	
Elektronenloch- beweglichkeit ^c	$u_{h\bullet} \approx 10 \cdot \exp\left(\frac{(0,15 \pm 0,05) - 0,123}{8,6174 \cdot 10^{-5} T/\text{K}}\right) \text{ cm}^2/\text{V s}$ für $600 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$	

Quellen: ^a[Kubaschewski(1993)] ^b[Corish(1972)] ^c[Kröger(1970)] ^d[Mizusaki(1982)]
^e[Abbink(1966)]

Tabelle 2.1: Die bei der Beschreibung der Defektchemie des Silberchlorids verwendeten Parameter. Für die „self trapped holes“ existiert aufgrund der Ungenauigkeit der experimentellen Werte nur eine Abschätzung der thermodynamischen Größen bei $T \approx 650 \text{ K}$.

$$K_t = \frac{[h'_{\text{trap}}]}{[h']} \quad (2.10)$$

Die zur Beschreibung der Defekteigenschaften des Silberchlorids nötigen thermodynamischen und kinetischen Größen sind fast vollständig bekannt. Eine Zusammenstellung der Parameter findet sich in Tabelle (2.1)³.

Aus dieser vollständig bekannten Defektchemie des Silberchlorids hat MIZUSAKI ein Modell zur Berechnung der Phasenbreite von $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$ formuliert. Dabei nutzt er die Tatsache, dass der gesamte Komponentenüberschuss in Form von isolierten Punktdefekten vorliegen muss. Allerdings sind die benutzten elektronischen Defekteigenschaften nur in einem begrenzten Temperaturbereich bekannt. Die Grenze des Einphasengebietes ist insbesondere für die positiven Werte von δ , also bei Elektronenlochüberschuss, nur

³Nicht berücksichtigt ist die Schottky-Fehlordnung im AgCl , da sie vernachlässigbar gering ist. Sie verursacht allerdings die (sehr kleine) Diffusivität von Chloridionen im AgCl .

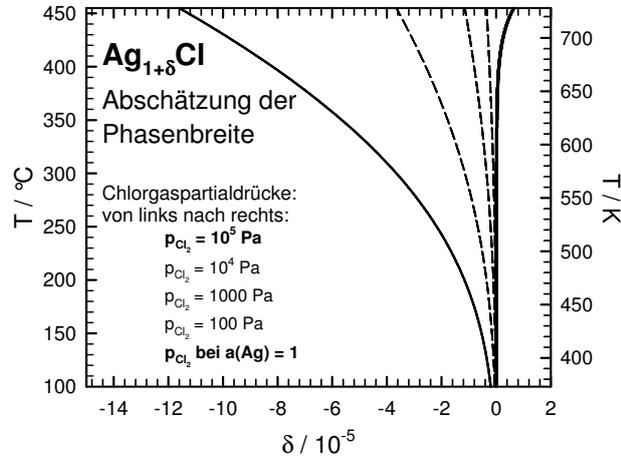


Abb. 2.9: Eine Abschätzung der Phasenbreite des $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$ gemäß [Mizusaki(1982)]. Die Stöchiometrieabweichung des Materials ist von der Chloraktivität abhängig. Für Temperaturen oberhalb von 380°C existieren aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten berechnete Werte. Die abgebildeten Werte stimmen mit diesen Messwerten überein, bei wesentlich kleinerer Temperatur führen die angewandten Näherungen jedoch zu einer starken Abweichung vom realen Verhalten. (Die Rechnung verwendet K_h mit $\Delta S_h^\ominus = 5,14 \text{ kJ/mol K}$ und $\Delta H_h^\ominus = -62,1 \text{ kJ/mol.}$)

näherungsweise berechenbar. In Abbildung (2.9) ist eine Abschätzung der Phasenbreite in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Chlorpartialdruck grafisch dargestellt.

Die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Komponentenaktivität ermöglicht die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit einer Silberchloridschicht bei der Bildung aus den Elementen. Diese Berechnung wird im Abschnitt (4.1.1) durchgeführt. Wie sich zeigt, sind die berechneten Wachstumskonstanten — proportional zur elektronischen Leitfähigkeit — stark von extrinsischen Faktoren abhängig. Die Verschiebung der elektronischen Defektkonzentrationen aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung lässt sich durch die Gleichung (2.2) berücksichtigen. Zusätzlich können aber Donator- oder Akzeptorzustände an den Verunreinigungen die Bandstruktur verändern und damit das Elektron-Loch Gleichgewicht verschieben. Schwer berechenbar ist auch der Einfluss von Nichtgleichgewichtsdefekten, wie den durch Beleuchtung entstehende Excitonen.

2.2 Silber

Die physikalischen Eigenschaften des Elementes Silber sind seit langem bekannt [Gme(1971b)]. Silber ist ein weißglänzendes, edles Metall und hat einen Schmelzpunkt von 962°C (Sdp.: 2162°C). Es kristallisiert kubisch flächenzentriert in der Raumgruppe 225 (Fm3m, A1-Typ). Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur $a = 0,408\text{ nm}$, die Dichte beträgt $\rho = 10,50\text{ g/cm}^3$ und das Molvolumen $V_m = 10,27\text{ cm}^3/\text{mol}$. Als nulldimensionale Fehlstellen finden sich Leerstellen im Gitter. Der Selbstdiffusionskoeffizient folgt dem Gesetz $D_{\text{Ag}} = D_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$ mit $D_0 \approx 0,8\text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_A \approx 188,5\text{ kJ/mol}$. Der Oberflächendiffusionskoeffizient ist wesentlich größer als der Volumendiffusionskoeffizient. Neben den Punktfehlstellen sind auch die höherdimensionalen Gitterfehler gut untersucht.

Der Ladungstransport im Silber erfolgt durch Elektronen, Silber hat von allen Metallen die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt etwa $6,7 \cdot 10^5\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei Normalbedingungen. Silber ist ein sehr duktiler Material, wegen seiner Weichheit und Dehnbarkeit lässt es sich zu dünnsten Folien ($2\ \mu\text{m}$) und feinsten Drähten ($1\text{ g}/2\text{ km}$ Filigrandraht) verarbeiten. Die Härte auf der Mohsskala beträgt 3,25.

3 Plasmen

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Theorie von kalten Gasplasmen, die oft als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet werden, liefern. Zur Beschreibung gibt es zwei alternative Ansätze: a.) ein mikroskopisches Teilchenmodell (ausgehend von der gaskinetischen Betrachtung einzelner Stöße zwischen den Teilchen) und b.) ein Kontinuummodell (ausgehend von Feldgleichungen). Beide Modelle führen zu den gleichen Ergebnissen, allerdings haben sie in Bezug auf einzelne Probleme jeweils Vorteile: Im Teilchenmodell lassen sich Reaktionsschritte und Ionisationsvorgänge leichter beschreiben. Das Kontinuummodell beschreibt naturgemäß elektrische und chemische Felder und Flüsse besser.

Aufgrund der komplexen Vorgänge in einem ionisierten Gas mit seinen zahlreichen Spezies ist eine Beschreibung nur näherungsweise möglich. Im Teilchenbild werden bekannte Gleichungen der kinetischen Gastheorie angewendet, das Kontinuummodell nutzt entsprechend die Gleichungen der Elektrodynamik und der Hydrodynamik [Frank-Kamenezki(1964)]. In neuerer Zeit werden zunehmend Computer zur Modellierung der Vorgänge in Plasmen benutzt, da eine angemessene Beschreibung analytisch nicht lösbare Gleichungssysteme erfordert.

In diesem Kapitel wird das Plasma zunächst im Teilchenbild dargestellt. Hierzu werden kurz die nötigen gaskinetischen Grundlagen diskutiert. Danach wird auf Teilchenstöße in Gasplasmen und speziell im RF-Chlorgasplasma eingegangen. Einige grundlegende Gleichungen zur Beschreibung des elektrischen Potentialverlaufs in Plasmen werden vorgestellt. Anschließend wird eine Berechnung der elektrischen und chemischen Potentialverläufe in Chlorgasplasmen, auf einer Originalarbeit von ECONOMOU beruhend, wiedergegeben. Zum Abschluss wird auf einige spezielle thermodynamische und elektrochemische Aspekte eines RF-Plasmas eingegangen.

3.1 Plasmen im Teilchenmodell

3.1.1 Grundbegriffe der kinetischen Gastheorie

Stoßquerschnitt: In der einfachen kinetischen Gastheorie werden Moleküle als harte Kugeln mit einem Durchmesser σ , dem Stoßquerschnitt, betrachtet. Der Stoßquerschnitt beträgt zum Beispiel für Luft bei Normalbedingungen $\sigma = 3,66 \cdot 10^{-10}$ m [CRC(1999)].

Bei genauer Betrachtung ist dieser Wert nicht konstant, er hängt stark von der kinetischen Energie der Stoßpartner beim Stoß ab [Chapman(1980), S. 27ff]. Wenn Moleküle bei inelastischen Stößen reagieren, wird der Stoßquerschnitt auch Reaktionsquerschnitt genannt. Der Reaktionsquerschnitt ist für jede Reaktion unterschiedlich.

Eine Übersicht über Stoß- und Reaktionsquerschnitte in Abhängigkeit von der kinetischen Energie eines Stoßpartners bietet [Cross(2001)]. Charakteristischerweise ist ein Reaktionsquerschnitt bei niedrigen Stoßenergien Null, er nimmt erst ab einer Mindestenergie stark zu und sinkt nach Erreichen eines Maximalwerts hauptsächlich aufgrund von zunehmenden Konkurrenzreaktionen wieder ab.

Temperatur und Geschwindigkeitsverteilung: Die statistische Verteilung nach Maxwell-Boltzmann beschreibt die Energie- und Geschwindigkeitsverteilung von Gasteilchen. Die Temperatur ist aus der Energieverteilungsfunktion durch die Mittelwertbildung über die kinetische Energie aller Teilchen definiert.

In einem nicht isothermen Plasma ist die kinetische Energie der Elektronen, der Ionen und des Neutralgases sehr verschieden. Der Grund für diese ungleiche Temperatur der Plasmabestandteile liegt in der unterschiedlichen Intensität der Energieaufnahme bzw. -abgabe. Bei der Beschleunigung im elektrischen Feld kann ein Teilchen eine maximale Energie von $E = z \cdot e_0 \cdot \bar{\lambda} \cdot |\vec{E}|$ aufnehmen. Bei der elastischen Kollision mit einem anderen Teilchen bleibt der Impuls erhalten ($\sum_{\text{vorher}} m_i \cdot v_i = \sum_{\text{nachher}} m_i \cdot v_i$ für i Teilchen). Von der aufgenommenen Energie $E = 1/2mv^2 (\Leftrightarrow v = \sqrt{2 \cdot E/m})$ wird also aufgrund der unterschiedlichen Massen nur ein Teil als kinetische Energie auf die schweren Ionen übertragen (siehe auch Gl. (3.8)). Diese liegen wiederum viel zu verdünnt vor, um die Neutralgasteilchen effektiv zu erwärmen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist allerdings nur in erster Näherung durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben¹, da überdurchschnittlich viele „heiße“ Elektronen das Plasmaminnere verlassen.

In der Plasmaphysik wird die Temperatur einer Spezies oft in Elektronenvolt angegeben. Die Umrechnung aus anderen Einheiten ermöglicht die Formel E (in Joule) = $e_0 \cdot T$ (in Volt) = $k \cdot T$ (in Kelvin) ($1 \text{ eV} \hat{=} 11605 \text{ K}$) [Janzen(1992), S. 25]. Typische Werte für die Temperatur der drei verschiedenen Spezies sind:

- T_{e^-} (Elektronentemperatur): wenige zehntausend Grad Celsius (2 eV–5 eV)
- T_{A^+} (Iontemperatur): einige hundert Grad Celsius (etwa 500 °C; 0,067 eV)
- T_A (Neutralteilchentemperatur): nahe Raumtemperatur (25 °C; 0,025 eV)

¹ Boltzmann hat ebenfalls eine Differentialgleichung aufgestellt, die die Wirkung von Stößen und einer äußeren Kraft berücksichtigt. Die Lösungen dieser Boltzmannschen Transportgleichung, die auch zur Beschreibung der Bewegung von Elektronen in Festkörpern verwendet wird, beschreibt die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen richtig. Die Formulierung der korrekten „electron energy distribution function (EEDF)“ ist ein wichtiger Teil der genauen theoretischen Beschreibung von Nichtgleichgewichtsplasmen.

Mittlere freie Weglänge: Die mittlere freie Weglänge ist die gemittelte Wegstrecke, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt. Die kinetische Gastheorie berechnet sie aus dem Stoßquerschnitt und der Teilchenzahldichte 1N . Mit dem idealen Gasgesetz (${}^1N = p/k \cdot T$) kann ihre Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck angegeben werden:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot {}^1N \cdot \sigma^2} = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot \sigma^2} \quad (3.1)$$

In Luft beträgt $\bar{\lambda} = 69 \mu\text{m}$ bei 1 mbar und einer Temperatur von 25 °C.

Mittlere Stoßzahl oder Stoßfrequenz: Die mittlere Anzahl an Stößen, die ein Teilchen pro Zeiteinheit erleidet, ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge und der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$. Die Anzahl der Stöße pro Teilchen und Zeiteinheit ergibt sich als:

$${}^1Z_A = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = 4 \cdot {}^1N \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad (3.2)$$

Da dieser Wert der reziproken mittleren Zeit zwischen zwei Stößen entspricht, wird er oft auch als Stoßfrequenz ν bezeichnet.

Die Anzahl der Stöße auf eine Wand beträgt

$${}^1Z_W = \frac{1}{4} \cdot {}^1N \cdot \bar{v} = {}^1N \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{2\pi \cdot m}}. \quad (3.3)$$

Die Stoßfrequenz in Luft bei 25 °C und einem Druck von 1 mbar beträgt $6,75 \cdot 10^6/\text{s}$. Auf eine Wand treffen bei diesen Bedingungen etwa $2,8 \cdot 10^{20}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ Teilchen auf.

Bei formalen Überlegungen zu Niederdruckplasmen kann die Anzahl der Stöße zwischen schweren Teilchen vernachlässigt werden. In dieser Näherung ist die Temperatur der Ionen und des Neutralgases Null, das Plasma wird in diesem Fall als *kalt Plasma* bezeichnet.

Diffusionskoeffizient: Als Ausdruck für den Selbstdiffusionskoeffizienten liefert die kinetische Gastheorie:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \cdot \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot \sigma^2} \quad (3.4)$$

Diese Formel gilt für Gase, in denen die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ aller Teilchen gleich sind. In Plasmen sind diese Bedingungen nicht erfüllt. Bei einem geringen Ionisationsgrad ist die mittlere freie Weglänge jedoch näherungsweise nur durch das Neutralgas begrenzt. Die mittlere kinetische Energie ist für alle Teilchensorten unterschiedlich und kann darüber hinaus ortsabhängig sein.

Die Nernst–Einstein–Beziehung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der mechanischen oder elektrischen Beweglichkeit (b_j oder u_j) her:

$$D_j = k \cdot T_j \cdot b_j = \frac{R \cdot T_j}{z_j \cdot F} \cdot u_j \quad (3.5)$$

In Plasmen unterliegen die Diffusionsflüsse der geladenen Teilchen der dynamischen Elektroneutralitätsbedingung. Hierdurch werden die Ladungsträger gezwungen, mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit zu wandern. Der Diffusionskoeffizient zur Beschreibung dieser Bewegung wird innerhalb der Plasmaphysik *ambipolarer Diffusionskoeffizient* genannt. Da die Konzentrationen der positiven und negativen Ladungsträger im Plasma gleich groß sind, ist er mit dem ambipolaren Diffusionskoeffizienten in Elektrolyten identisch:

$$D_A^\delta = \frac{u_{e^-} \cdot D_{A^+} + u_{A^+} \cdot D_{e^-}}{u_{e^-} + u_{A^+}} \quad (3.6)$$

In kalten Plasmen ist die Beweglichkeit und die Temperatur der Elektronen wesentlich größer als die der Ionen ($u_{e^-} \gg u_{A^+}$; $T_{e^-} \gg T_{A^+}$). Der ambipolare Diffusionskoeffizient lässt sich dann mit der Nernst–Einstein–Relation (3.5) näherungsweise als

$$D_A^\delta \approx D_{A^+} \left(1 + \frac{T_{e^-}}{T_{A^+}} \right) \approx \frac{kT_{e^-} u_{e^-}}{e_0} \quad (3.7)$$

ausdrücken [Janzen(1992), S. 73].

In der theoretischen Plasmaphysik werden der Diffusionskoeffizient und die elektrische Beweglichkeit mit Hilfe einer Energiebilanz abgeleitet. Die Ergebnisse enthalten dabei die Impulsübertragungsfrequenz ν_m , die aus dem Stoßquerschnitt errechnet werden kann. Das Ergebnis der Rechnungen [Lieberman(1994), S. 131] ist $u_j = e_0/m_j\nu_m$ und $D_j = kT_j/m_j\nu_m$. Diese Gleichungen werden unter anderem in den im Anschluss besprochenen Modellierungen einer Gasentladung benutzt.

3.1.2 Ionisationsprozesse

Nur geladene Teilchen können in elektromagnetischen Feldern genügend Energie aufnehmen, um den Plasmazustand aufrecht zu erhalten. Zur *Plasmaerzeugung* müssen zunächst einige freie Elektronen vorliegen, die dann durch Beschleunigung im elektrischen Feld eine Stoßkaskade mit weiteren Ionisierungen auslösen. Der Kettenstart dieser Reaktion kann durch verschiedene Ionisationsprozesse erfolgen:

Photoionisation: Durch Einstrahlung von energiereichem Licht werden die Elektronen der Gasteilchen angeregt. Ist die Wellenlänge der Strahlung ausreichend kurz, wird das Gasteilchen ionisiert.

Thermische Ionisation: Nach der Maxwell–Boltzmann Energieverteilung gibt es immer einige Teilchen, deren kinetische Energie so groß ist, dass sie bei Teilchenstößen

ionisierend wirken. Dieser Vorgang spielt bei der Verbrennung, in den so genannten Flammenplasmen, eine wichtige Rolle.

In μW -Plasmen ist aufgrund der hohen Frequenz der benutzten Strahlung die Weglänge zur Beschleunigung eines Elektrons sehr klein. Die statistische Wahrscheinlichkeit ist gering, dass Elektronen innerhalb einer Periodendauer der elektromagnetischen Welle Energie in der Größenordnung der Ionisierungsenergie aufnehmen. Daher ist eine äußere Ionisation des Gases, zum Beispiel durch einen Hochspannungsstoß, nötig, um genügend freie Elektronen für den Zündprozess zu erzeugen.

3.1.3 Stoßprozesse

In Plasmen treten inerte elastische und reaktive inelastische Stöße auf. Die Ionisation des Plasmas wird durch inelastische Teilchenstöße aufrecht erhalten. Die reaktiven Stöße zwischen den Elektronen und dem Neutralgas, beziehungsweise den Ionen, sind für die Plasmachemie ausschlaggebend. Elastische Stöße führen lediglich zur Änderung der Geschwindigkeit \vec{v} der beteiligten Teilchen. Der Bruchteil der kinetischen Energie E_1 , die auf ein zweites ruhendes Teilchen übertragen wird, ist durch die *Energieübertragungsfunktion*

$$\frac{E_2}{E_{1,\text{vorher}}} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \Theta \quad (3.8)$$

gegeben, wobei Θ den Winkel zwischen der Bahn des stoßenden Teilchens vor und nach dem Stoß angibt. Die Energieänderung eines He-Atoms bei einem Elektronenstoß beträgt nur etwa 0,5 Prozent.

3.1.4 Stöße mit Elektronen

In kalten Plasmen akkumulieren Elektronen die eingestrahlte Leistung am stärksten. Die energiereichen Elektronen verursachen eine Reihe von Reaktionen.

Elektronenstoßionisation: Kationen werden im Plasma hauptsächlich durch Elektronenstoßionisation erzeugt. Der Einschlag eines freien Elektrons regt ein gebundenes Elektron in Atomen oder Molekülen an, wobei Energie übertragen wird. Ist sie größer als die Ionisationsenergie E_I des Gasteilchens, so kommt es zur Ionisation dieses Gasteilchens. Diesen Prozess stellt die folgende Reaktionsgleichung dar:



Rekombination: Die Rückreaktion der Ionisation ist die Rekombination eines Kations mit einem Elektron. Die direkte Rückreaktion ist aufgrund der Impuls- und Energieerhaltung nicht möglich. Es muss mindestens zu einem Dreierstoß kommen, wobei der dritte Stoßpartner die frei werdende Energie aufnimmt:



Mögliche dritte Stoßpartner sind die Rezipientenwand, ein weiteres Gasteilchen oder im Fall der so genannten strahlenden Rekombination ein ausgesandtes Photon. Innerhalb des Gases sind Dreierstöße relativ unwahrscheinlich. Zur Aussendung eines Photons ist ein Stoßelektron mit einer passenden Energie erforderlich. Die wichtigste Senke für die Elektronen und Ionen eines Plasmas ist also die Wand des Reaktors.

Anregung: Reicht die Stoßenergie nicht zur Freisetzung eines Elektrons aus, können Elektronen lediglich in energetisch höher liegende gebundene Zustände gelangen. Das so angeregte Atom ist eine metastabile Spezies.



Relaxation: Die Rückreaktion der Anregung wird als Relaxation bezeichnet. Oft relaxiert die angeregte Spezies unter Aussendung von Licht in den Grundzustand. Dieser Vorgang ist die Quelle des charakteristischen Leuchtens, das jedes Plasma zeigt.



3.1.5 Stöße mit Ionen, angeregten Spezies und Molekülen

Die vier Prozesse der Ionisation, Rekombination, Anregung und Relaxation sind als elementar für die reaktiven Vorgänge in einem Gasplasma anzusehen. Weitere Reaktionen lassen sich aus den Gleichungen (R 3.1–R 3.4) durch Variationen der Reaktionspartner ableiten. Dieses Prinzip kann am Beispiel der Anionenbildung, wie sie in elektronegativen Gasen (z.B. Chlor) vorkommen, verdeutlicht werden. Die Elektroneneinfangreaktion lässt sich aus der Reaktion (R 3.2) durch Austausch des Ions gegen ein Neutralgasteilchen darstellen:



Die Impuls- und Energieerhaltung erzwingt hier keinen Dreierstoß, ein weiterer Stoßpartner ist somit nicht nötig.

Das Ersetzen des Elektrons in der gleichen Gleichung (R 3.5) durch ein Anion ergibt die Ion–Ion Rekombination:



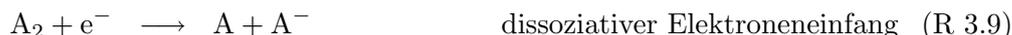
Weitere Reaktionsgleichungen lassen sich nach diesem Muster formulieren.

Eine wichtige Reaktion mit Ionen ist beispielsweise die Ladungsübertragung bei einem Stoß zwischen Ion und Neutralgasteilchen (vgl. Gl. (R 3.6)). Die Ionisierung von metastabilen Teilchen durch Neutralgasteilchen, Elektronen oder andere angeregte Teilchen lässt sich analog zur Reaktion (R 3.1) formulieren.

Sind Moleküle als Stoßpartner vorhanden, müssen deren Dissoziationsreaktionen formuliert werden. Aus Reaktion (R 3.1) lässt sich die Dissoziationsreaktion ableiten:



Dieser Stoßprozess kann wieder zur Anionen- oder Kationenbildung führen:



3.1.6 Stoßreaktionen im Chlorgasplasma

Die Plasmachemie des Chlors ist aus verschiedenen Gründen gut untersucht. So nutzt die Halbleiterindustrie Chlorgasplasmen für das reaktive Ätzen von Silicium und Aluminium. Dazu werden meist Parallelplattenreaktoren mit kapazitiv erzeugten Plasmen verwendet. Induktiv angekoppelte Plasmen werden für diese Anwendung ebenfalls in Form eines parallelen Plattenaufbaus, als so genanntes *transformer coupled plasma (TCP)*, benutzt. Die nachfolgend diskutierten experimentellen Ergebnisse stammen meist aus diesen verschiedenen Parallelplattenreaktoren. Darüber hinaus wird das Chlorgasplasma in theoretischen Arbeiten als ein Modellsystem für stark elektronegative Gasentladungen verwendet, auch aufgrund seiner technischen Bedeutung.

Ein Modell der Reaktionen im Chlorgasplasma lässt sich aus den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Reaktionen ableiten. Überprüft werden kann das Reaktionsschema durch optische und massenspektroskopische Untersuchungen. Zur quantitativen Beschreibung werden neben den gemessenen Partikelkonzentrationen die Stoßquerschnitte benötigt. Diese sind für Chlor aus Molekularstrahlexperimenten bekannt. Mögliche Stoßreaktionen sind zusammen mit Werten für die Reaktionsquerschnitte in [Olthoff(1999)] zusammengestellt.

Die Modellbildung ermöglicht die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Stoßreaktionen. In der Praxis sind die Geschwindigkeitskonstanten jedoch oft von allen Prozessparametern abhängig. Ihre Temperaturabhängigkeit kann in erster Näherung durch einen Arrheniusansatz, in dem allerdings die Elektronentemperatur verwendet wird, beschrieben werden. Praktisch wird meist eine Abhängigkeit von der Feld-dichte, geteilt durch die Neutralteilchendichte, \vec{E}/N , verwendet.

Ein einfaches und häufig zitiertes Reaktionsmodell für das Plasmavolumen ist in Tabelle (3.1) zusammen mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wiedergegeben. Es beinhaltet die schnelle Bildung von Chloridanionen und Chlorradikalen (Gl. (R 3.10)), Cl_2^+ wird langsamer gebildet (Gl. (R 3.11)). Weitere Chlorradikale entstehen langsam aus Chlormolekülen über eine instabile, dissoziative Zwischenstufe (Gl. (R 3.12)). Die Rekombination von Chlorradikalen ist nicht berücksichtigt. Sie erfordert im Plasmavolumen einen dritten Stoßpartner und findet daher kaum statt. Die

Reaktion	Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Dissoziativer Elektreneinfang	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^{-*} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ (R 3.10)	$k_a = 1,8 \cdot 10^{-10}$
Molekulare Ionisation	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e^-$ (R 3.11)	$k_i = 1,3 \cdot 10^{-10}$
Dissoziative Anregung	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^*(\text{C}^1\Pi) + e^- \longrightarrow 2\text{Cl} + e^-$ (R 3.12)	$k_e = 3,3 \cdot 10^{-9}$
Ionische Rekombination	$\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^* + \text{Cl}$ (R 3.13) $(\text{Cl}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^*$ (R 3.14)	$k_{r1} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ $k_{r2} \approx k_{r1}$

Tabelle 3.1: Ein einfaches Modell der Plasmachemie des Chlorgases im Plasmavolumen nach [Rogoff(1986)]. Das kalte Plasma besteht hauptsächlich aus Neutralgas, daher sind die Elektronenstöße mit Cl_2 am wichtigsten. Die Reaktion (R 3.12) führt über eine instabile Zwischenstufe ($\text{C}^1\Pi$ -Zustand) zum Zerfall des Cl_2 -Moleküls. Die Geschwindigkeitskonstanten sind aus den experimentell bestimmten Teilchenkonzentrationen und den Stoßquerschnitten berechnete Werte für eine kapazitive Entladung in einem Parallelplattenreaktor.

Reaktion	Reaktionsgleichung
Dissoziativer Elektreneinfang	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^{-*} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ (R 3.10)
Molekulare Ionisation	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e^-$ (R 3.11)
Dissoziative Anregung	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^*(\text{C}^1\Pi) + e^- \longrightarrow 2\text{Cl} + e^-$ (R 3.12)
Ionisation	$\text{Cl} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^+ + 2e^-$ (R 3.15)
Dissoziative Ionisierung	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl} + e^-$ (R 3.16)
weitere Elektronenstoßanregungen	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^*(\text{B}^3\Pi, 2^1\Pi \text{ und } 2^1\Sigma) + e^-$ $\text{Cl} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^* + e^-$ (R 3.17)
Anregung von Molekülschwingungen	$\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2^* + e^-$ (R 3.18)
Rekombination in der Gasphase	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{X} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{X}$ (R 3.19)
Rekombination an den Wänden	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Wand} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{Wand}$ (R 3.20)

Tabelle 3.2: Ein erweitertes Modell der Plasmachemie des Chlorgases unter Einbeziehung der Reaktionen an den Wänden [Economou(1992)]. Die Bildungsreaktionen (R 3.10–R 3.12) aus Tabelle (3.1) sind ebenfalls in diesem Reaktionsschema enthalten. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen sind in der Originalarbeit in Abhängigkeit von \vec{E}/N angegeben.

gebildeten Plasmaspezies werden durch Diffusion aus dem Plasmavolumen abtransportiert. Alle Bildungsreaktionen gehen von Chlormolekülen und freien Elektronen aus, wie es aufgrund der großen Konzentration des Neutralgases und der hohen kinetischen Energie der Elektronen zu erwarten ist.

Dieses erste Reaktionsschema kann fast beliebig verfeinert werden. Weitere Modellierungen des Chlorgasplasmas finden sich in [Economou(1992), Kushner(1994), Lieberman(1997)]. Ein Reaktionsschema mit zusätzlichen Reaktionen in den Plasmarandschichten ist in Tabelle (3.2) wiedergegeben. Die Rekombination tritt hauptsächlich an den Reaktorwänden auf, daher sind die Rekombinationsprozesse (Gl. (R 3.13 und R 3.14)) nicht im Schema enthalten. Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Volumenreaktionen werden in der Originalarbeit in Abhängigkeit von $\vec{E}/^1N$ angegeben.

Die Reaktionskonstanten der Wandreaktion (Gl. (R 3.20)) sind kaum genau bestimmbar. Sie sind unter anderem eine Funktion des Wandmaterials und seiner Oberflächenbeschaffenheit, des Bedeckungsgrads der Wand und der Wandtemperatur. Damit sind sie stark von der Koadsorption und damit von der Vorbehandlung des Reaktors abhängig. In experimentellen Arbeiten wird berichtet, dass die Kinetik von Wandreaktionen von „Tag zu Tag wechselt“ [Aydil(2002)]. Dies hat seinen wichtigsten Grund in der Veränderung der Wände während eines Plasmaprozesses. Werte für den reaktiven Haftkoeffizienten von Chlor variieren zwischen 10^{-1} für reaktive Materialien bis 10^{-3} für inerte Materialien [Sawin(1987b), Kushner(1997), Graves(1998)]. Mit den variablen Randbedingungen schwankt auch die Plasmachemie des Volumens, hierdurch wird die Reproduzierbarkeit der Plasmaeigenschaften verschlechtert.

Zusammenfassend lässt sich aus der Literatur für ein typisches Chlorgas-Niederdruckplasma folgendes Bild gewinnen: Es liegt zu etwa 99 % Neutralgas vor. Daneben finden sich freie Elektronen, Cl-Radikale, Cl^- , Cl_2^+ und Cl^+ -Ionen.

Als typische Werte für die Konzentrationen der Plasmaspezies werden folgende Werte genannt: Es liegen etwa 100-mal mehr Cl^- -Ionen als freie Elektronen vor. Als positive Spezies liegt fast ausschließlich Cl_2^+ vor. Mit zunehmender Plasmaleistung entsteht allerdings zunehmend Cl^+ . Die Konzentrationen der positiven und negativen Ladungsträger im Plasmavolumen sind etwa gleich groß. Der Anteil an Chlorradikalen beträgt nur etwa 1/10 der Chloridionenkonzentration.

Qualitativ lässt sich das Auftreten der verschiedenen Plasmaspezies durch die thermodynamischen Daten von Chlorgas (Tabelle (3.3)) verstehen. Es ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen der Energie, die zur Erzeugung einer Spezies nötig ist und ihrer experimentell gefundenen Konzentration. Das hauptsächlich im Plasma vorliegende Cl^- -Ion ist die thermodynamisch stabilste Plasmaspezies. Chlorradikale sind gegenüber diesen Anionen um etwa 350 kJ/mol energiereicher. Aufgrund der Elektroneutralität entsteht neben Cl^- das energetisch günstigste Kation: Cl_2^+ . Cl^+ ist um 264,8 kJ/mol

energiereicher und liegt daher erst bei hohen Energiedichten im Plasma vor.

Ionisierungsenergie Cl ₂	1107,2 kJ/mol
Elektronenaffinität Cl ₂	231,5 kJ/mol
Dissoziationsenergie Cl ₂	242,6 kJ/mol
Ionisierungsenergie Cl	1250,7 kJ/mol
Elektronenaffinität Cl	-348,6 kJ/mol

Tabelle 3.3: Übersicht über die Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten von Chlor. Der zusätzliche elektrische Anteil $z \cdot F \cdot \phi_P$ der Energie eines einfach ionisierten Teilchens beträgt etwa 100 kJ/(mol V).

3.2 Plasmen im Feldmodell

3.2.1 Elektrostatische Grundgleichungen und Bilanzgleichung

Die Grundlage zur Beschreibung der elektrischen und magnetischen Felder in einem Plasma sind die Gleichungen der klassischen Elektrodynamik nach Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.9)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.11)$$

$$c^2 \nabla \times \vec{B} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.12)$$

Die Lösung dieses Systems aus Differentialgleichungen für spezifische Situationen in Plasmen ist meist eine mathematisch anspruchsvolle Aufgabe. Es soll daher nur auf einen wichtigen Spezialfall eingegangen werden. Ein gegebenes Problem vereinfacht sich, wenn eine zeit unabhängige Lösung gesucht ist. Alle zeitlichen Ableitungen in den Gleichungen (3.9–3.12) werden Null und es ergibt sich die Wirbelfreiheit des elektrischen Feldes (Gl. (3.10)). Mit $\vec{E} = -\nabla\phi$ kann aus Gleichung (3.9) die *Poisson-Gleichung* formuliert werden:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.13)$$

Mit dieser Gleichung kann z.B. der Verlauf stationärer elektrischer Felder an Plasma|Festkörper-Grenzflächen berechnet werden.

Zur Beschreibung der Orts- und Zeitabhängigkeit von Erhaltungsgrößen sind Bilanzgleichungen nötig. Eine allgemeine Bilanzgleichung hat die Form

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}'_X + \Sigma_X.$$

X ist eine beliebige skalare Größe, Σ stellt die Erzeugungsdichte für X im betrachteten Raumelement dar. \vec{j}'_X bezeichnet den Zu- und Abfluss in das betrachtete Raumelement.

Für den Spezialfall eines Teilchenflusses einer Spezies i lässt sich der Fluss in einen diffusiven und einen konvektiven Anteil aufteilen ($\vec{j}'_i = \vec{j}_i + c_i \cdot \vec{v}$). Als Quellen und Senken für die Komponente i sind dabei nur chemische Reaktionen \mathfrak{R} zu berücksichtigen. Die allgemeine Bilanzgleichung kann damit in der Form

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_i - c_i \nabla \cdot \vec{v} + \nu_i \mathfrak{R} \quad (3.14)$$

geschrieben werden. Der Diffusionsfluss \vec{j}_i lässt sich durch die Fickschen Gesetze beschreiben. Die Konvektionsgeschwindigkeit \vec{v} lässt sich z.B. für inkompressible Medien mit der Navier-Stokes-Gleichung beschreiben. Aufgrund der Nichtlinearität dieser Gleichung ist eine analytische Lösung dann allerdings oft nicht mehr möglich.

Eine Energiebilanz ermöglicht unter anderem die Herleitung von Beziehungen zur Beschreibung einer Plasmarandschicht, beispielsweise des Bohmschen Schichtkriteriums oder des Child-Langmuir Gesetzes. Aber auch die mechanische Beweglichkeit der Teilchen lässt sich aus dem Energieerhaltungssatz berechnen, da sie durch elastische und inelastische Stöße begrenzt ist.

Eine weitere in der Plasmaphysik wichtige Bilanzgleichung ist die Boltzmann-Gleichung. Sie bilanziert die Anzahl der Teilchen, die sich in einem Volumenelement des 6-dimensionalen Phasenraumes (mit 3 Orts- und 3 Impulskoordinaten) befinden. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die Verteilungsfunktion der Teilchengeschwindigkeit.

3.2.2 Elektrische Potentialverläufe in Radiofrequenz-Plasmen

Raumladungszonen in Plasmen: Die freien Elektronen sind in Plasmen wesentlich beweglicher als die sehr viel schwereren Ionen. Der Elektronenstrom auf im Reaktor befindliche Elektroden und die Reaktorwände ist damit zunächst größer als der Ionenstrom. Hierdurch werden die Reaktorwände negativ aufgeladen. Der Elektronenfluss zu den Wänden nimmt durch ihre elektrostatische Aufladung ab. Nur noch die energiereichsten, schnellsten Elektronen können das entstehende elektrische Feld überwinden. Der anfängliche Fluss j_{e-} (Gl. (3.3)) sinkt dabei ab. Der Elektronenfluss hängt nicht mehr allein von der Stoßzahl, sondern über die Boltzmann-Statistik auch von der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand ab. Im stationären Zustand muss der Ionenfluss gleich dem Elektronenfluss sein. Der elektrische Potentialverlauf lässt sich aus diesem Flussgleichgewicht

und aus Gleichung (3.13) berechnen. Die Differenz zwischen dem elektrischen Potential im Plasma ϕ_P und an den Wänden ϕ_H („floating potential“) beträgt [Chapman(1980), S. 55f]:

$$\phi_P - \phi_H = \frac{kT_{e^-}}{e_0} \ln \frac{\bar{v}_{e^-}}{v_{A^+}} = \frac{kT_{e^-}}{e_0} \ln \frac{m_{A^+} T_{e^-}}{m_{e^-} T_{A^+}}. \quad (3.15)$$

Die negative Flächenladung der Wände und der Elektroden wird durch positive Raumladungszonen kompensiert. In der englischsprachigen Literatur wird diese Raumladungszone als „plasma sheath“ bezeichnet. Durch diese Schicht, deren Ausdehnung durch die Debye-Länge beschrieben wird, wird auch die Polarisation einer Elektrode abgeschirmt. Das Plasma wirkt daher als Dielektrikum, elektrische Felder können ein Plasma praktisch nicht durchdringen.

Die Debye-Hückel-Theorie ergibt als charakteristische Länge, nach der das von außen angelegte elektrische Potential ϕ um den Faktor $1/e$ (0,37) abgefallen ist, die Debye-Länge

$$\lambda_D = \left(\frac{kT_{e^-} - \epsilon_0}{1N_{e^-} e_0^2} \right)^{1/2}. \quad (3.16)$$

Typische Werte von Debye-Längen in kalten Plasmen bewegen sich im Bereich von 10^2 μm , was Ladungsträgerdichten im Bereich von $10^{10}/\text{cm}^3$ entspricht.

Streng genommen gilt die Gleichung (3.15) allerdings nur im statischen Fall, also ohne dem Auftreten von Nettoflüssen durch die Randschicht. Durch Plasmarandschichten fließen allerdings konstante Ladungsträgerströme. Die Flüsse der unterschiedlichen Ladungsträger sind wegen der Elektroneutralität aneinander gekoppelt (ambipolare Diffusion; Gl. (3.6)). Der gekoppelte Fluss von Ionen und Elektronen in die Plasmarandschicht führt somit zu einer Beschleunigung der Ionen und zu einem Abbremsen der Elektronen in Richtung der Plasmarandschicht. Die Gleichung (3.15) muss daher abgeändert werden, durch die gerichteten und beschleunigten Ladungsträgerströme ist das Plasma auch in einem Bereich vor der „Debye-Schicht“ nicht vollständig feldfrei. Das „Einsickern“ des elektrischen Potentials durch die Raumladungszone in das Plasma ist von BOHM formal behandelt worden. Er stellte fest, dass monotone und stetige Lösungen der Poisson-Gleichung (3.13) nur erhalten werden, wenn die Ionen eine Mindestgeschwindigkeit beim Eintritt in die Debye-Schicht haben. Die als *Bohmsches Schichtkriterium* bekannte Ungleichung ergibt für das elektrische Potential an den Reaktorwänden

$$\phi_P - \phi_H = \frac{kT_{e^-}}{2e_0} \ln \frac{m_{A^+}}{2,3 \cdot m_{e^-}}. \quad (3.17)$$

Typischerweise ist das elektrische Potential noch im Bereich von etwa 100 Debye-Längen vor dem sheath beeinflusst. Dieser etwa 1 cm breite Bereich wird als „presheath“ bezeichnet.

Eine schematische Übersicht über die Elektronen- und Ionendichten in der Plasmasheath ist zusammen mit dem elektrischen Potentialverlauf in Abbildung (3.1) dargestellt.

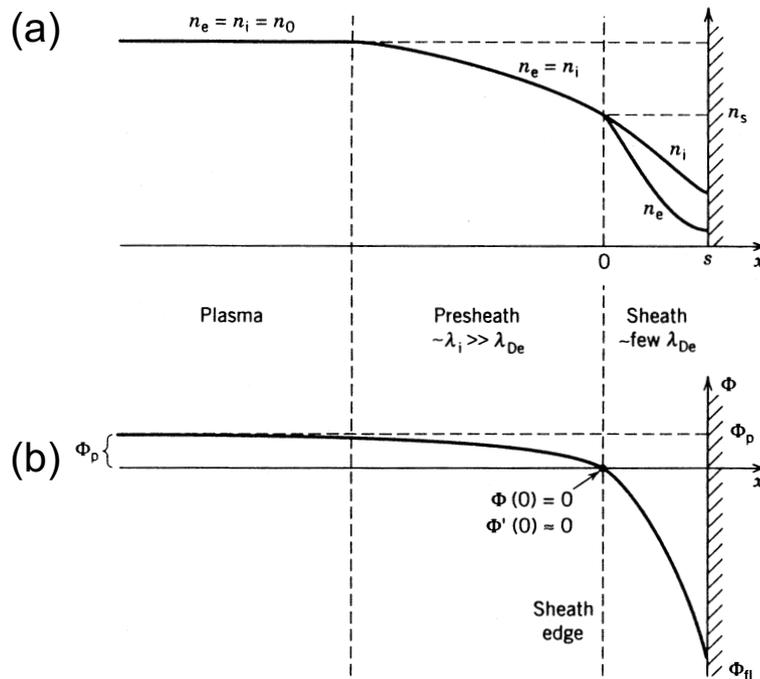


Abb. 3.1: Schematischer Verlauf der Teilchendichte (a) und des elektrischen Potentials (b) in den so genannten „plasma sheaths“. An das neutrale Plasma schließt sich eine sehr breite Zone („presheath“) an, in der die Ionen durch den Elektronenfluss beschleunigt werden. Im „presheath“ sind die Teilchendichten zwar nahezu gleich groß, es existiert aber ein kleiner Gradient des elektrischen Potentials. Die Abbildungen wurden aus [Lieberman(1994)] entnommen.

Der „self bias“: Befinden sich zwei Elektroden in einem Plasma, laden sich beide gemäß Gleichung (3.17) auf. Die Stärke dieser Aufladung wird auch durch die Elektrodenfläche beeinflusst. Im stromlosen Zustand lädt sich eine Elektrode relativ zur Gegenelektrode auf, wenn die Elektrodenflächen oder die Plasmaeigenschaften an den Elektroden nicht symmetrisch sind. Dieser Aufladungseffekt wird im englischen als „self bias“ bezeichnet.

In den meisten experimentellen Anordnungen ist das elektrische Potential zwischen den Elektroden keine von außen vorgegebene Größe. In kapazitiven Entladungen wird die Potentialdifferenz dennoch auf einfache Weise durch den experimentellen Aufbau gesteuert. Koenig und Maissel haben das Verhältnis des elektrischen Potentials in Abhängigkeit

von den Elektrodengrößen berechnet [Chapman(1980), S. 156ff], es steigt reziprok mit der vierten Potenz des Flächenverhältnisses der Elektroden, die kleinere Elektrode hat ein negativeres Potential:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4 \quad (3.18)$$

Zusammenfassend ergibt sich für den elektrischen Potentialverlauf in einer Hochfrequenzentladung das folgende Bild: Im Randbereich der Entladung fällt das elektrische Potential in den Raumladungszonen stark ab. Dieser exponentielle Abfall wird gefolgt von einem breiten Bereich, in dem die gekoppelten Ladungsträgerflüsse einen leichten Potentialabfall verursachen. Im Volumen des Plasmas sind keine elektrischen Potentialgradienten vorhanden (*Quasineutralität*). Allerdings ist das Volumen durch den anfäng-

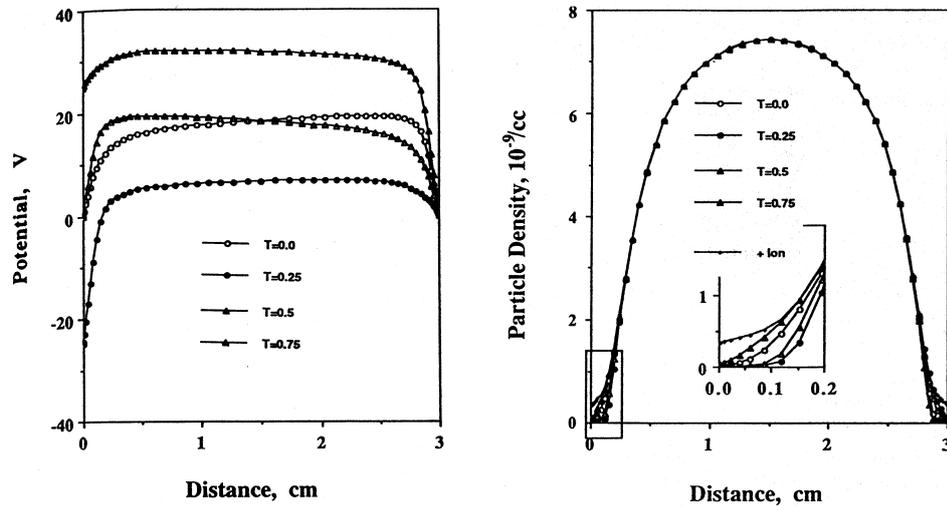


Abb. 3.2: Theoretisch berechneter Verlauf des elektrischen Potentials und der Teilchendichten in einem elektropositiven Gas (Ar) [Economou(1990)]. Eingezeichnet sind die Daten für eine kapazitive Radiofrequenzentladung ($\omega = 10$ MHz) in einem Parallelplattenreaktor mit einem Elektrodenabstand von 3 cm. Der benutzte Wert für den Gasdruck beträgt 1,33 mbar, es wurde mit einer RF-Spitzenspannung von 25 V gerechnet. Die unterschiedlichen Zeiten „T“ beziehen sich auf Bruchteile der Periodendauer einer Hochfrequenzschwingung, in der rechten Abbildung ist die zeitliche Änderung der Elektronendichte mit diesem Symbol gekennzeichnet. Die Polung der Kondensatorplatten wird alle $0,1 \mu\text{s}$ sinusförmig moduliert, dadurch kommt es zu einer deutlichen Variation des elektrischen Potentials im Plasma und der Elektronendichte im sheath.

lichen Abfluss an Elektronen relativ zum Erdpotential leicht positiv geladen.

Zur Beschreibung des Plasmas werden die in Abschnitt (3.2.1) skizzierten partiellen Differentialgleichungen benutzt. Sie können durch die Verwendung von Computern numerisch gelöst werden. In Abbildung (3.2) ist der berechnete Verlauf des elektrischen Potentials und der Teilchendichten in einem Parallelplattenreaktor dargestellt. Die Randbedingungen der Berechnungen ergeben sich aus dem Aufbau des Plasmareaktors. Die kinetischen und thermodynamischen Parameter wurden aus der Plasmachemie eines elektropositiven, argonartigen Gases abgeleitet.

Plasmaschwingungen: In der bisherigen Darstellung wurde davon ausgegangen worden, dass alle Vorgänge im Plasma zeitunabhängig sind. Wie auch aus Abbildung (3.2) ersichtlich wird, ist dies eine starke Vereinfachung der Vorgänge. Die Plasmaeigenschaften variieren mit den sinusförmig modulierten Feldern, die zur Plasmaerzeugung verwendet werden.

Unabhängig davon schwingen die Ladungsträger um eine mittlere Position. Diese *Plasmaschwingung* kann folgendermaßen erklärt werden: Man stellt sich ein einzelnes Kation vor, dessen Ladung durch umgebende Elektronen kompensiert wird. Betrachtet wird die Reaktion dieses Ensembles auf eine äußere Störung. Aufgrund ihrer größeren Beweglichkeit werden die Elektronen dem Störpotential folgend dem Ion enteilen. Durch die elektrostatische Anziehung des Ions wird die Elektronenbewegung abgebremst. Sie ändern ihre Bewegungsrichtung und beschleunigen in entgegengesetzter Richtung. Dabei passieren sie das Ion und schwingen über den Schwerpunkt des Ions hinaus. Dort werden sie erneut abgebremst, bis sich ihre Bewegungsrichtung wieder umkehrt.

Als einfache harmonische Schwingung beschrieben, berechnet sich die Plasmafrequenz ω_{e^-} der Elektronen als:

$$\omega_{e^-} = \left(\frac{{}^1N_{e^-} \cdot e_0^2}{m_{e^-} \cdot \epsilon_0} \right)^{1/2} = 8,98 \cdot 10^3 \cdot ({}^1N_{e^-} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \text{ Hz}. \quad (3.19)$$

Typische Werte für die Plasmafrequenz liegen im Bereich von 10^8 – 10^9 Hz. Sie ist also wesentlich größer als die Anregungsfrequenz des RF-Plasmas ($13,56 \cdot 10^6$ Hz).

3.2.3 Elektrische und chemische Potentiale im Chlorgasplasma

In Chlorgasplasmen liegen aufgrund der Elektronegativität des Chlors in relativ hohen Konzentration Anionen vor, wie bereits im Abschnitt (3.1.6) beschrieben. Bei den bisher vorgestellten Ableitungen der Potentialverläufe wird jedoch davon ausgegangen, dass nur Kationen und freie Elektronen als Plasmaspezies vorliegen. Eine formale Analyse ist allerdings auch mit zusätzlichen Anionen möglich. Die negativen Ionen lassen sich als „überschwere Elektronen“ behandeln, vereinfacht ausgedrückt muss bei der formalen Behandlung lediglich ein weiterer Term addiert werden. In diesem allgemeinen Theorieteil

werden die Gleichungen für ein elektronegatives Gas nicht diskutiert. Um die Verhältnisse im Chlorgasplasma darzustellen, wird das Ergebnis einer Simulationsrechnung von Economou vorgestellt.

Die Modellierungsrechnung der zeitabhängigen Partikeldichten und der Feldverläufe, analog zu einem elektropositiven Gas (Abb. (3.2)) ist in zwei Grafiken (Abb. (3.3)) abgebildet. Das elektrische Potential fällt im Vergleich zur Situation in Abbildung (3.2) im Volumen wesentlich stärker ab, der Potentialgradient ist nahezu konstant. Die geringere Konzentration an freien Elektronen verursacht eine schlechtere Plasmaleitfähigkeit, der Verschiebungsstrom durch das Plasma verursacht daher einen größeren Potentialabfall. In den Raumladungszonen ist der Potentialabfall dagegen nicht so ausgeprägt, bei hohen positiven Potentialen entsteht eine negative Raumladungszone, das Elektrodenpotential von $\phi = 150$ V kehrt die Polarisation des sheaths um. Das Verhalten an der spannungsversorgten und der geerdeten Elektrode ist identisch, die Simulationsrechnung ist mit

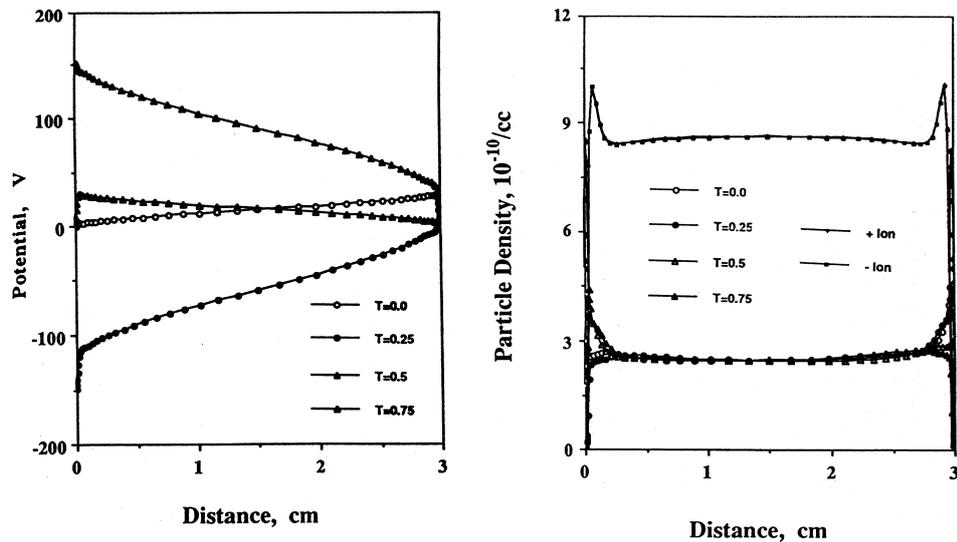


Abb. 3.3: Theoretisch berechneter Verlauf des elektrischen Potentials und der Teilchendichten in einem elektronegativen Gas (Cl_2) [Economou(1990)]. Berechnet wurde der Verlauf für eine kapazitive Radiofrequenzentladung ($\omega = 10$ MHz) in einem Parallelplattenreaktor mit einem Elektrodenabstand von 3 cm. Die Werte wurden für einen Gasdruck von 0,67 mbar und eine RF-Spitzenspannung von 150 V berechnet. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Elektronendichte mit dem Faktor 100 multipliziert dargestellt. Die unterschiedlichen Zeiten „T“ beziehen sich auf Bruchteile der Periodendauer einer Hochfrequenzschwingung, in der rechten Abbildung sind wiederum die zeitlich veränderlichen Elektronendichten mit „T“ beschriftet.

symmetrischen Randbedingungen durchgeführt worden.

Wie bei der Entladung in elektropositiven Gasen ist nur die Elektronendichte in den Randschichten zeitlich moduliert, die Ionendichten sind nicht von der Zeit abhängig. Auffällig ist das Maximum der Anionendichte vor den sheaths. Dieses „Fangen“ der Chloridionen vor der Plasmarandschicht verursacht die positive Raumladungszone, die die Anionen anzieht. Im Volumen sind dagegen alle Teilchendichten zeitlich konstant.

Aus den Rechnungen werden ebenfalls die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Plasmabestandteile erhalten, diese sind der Originalarbeit zu entnehmen.

Um die Frequenzabhängigkeit von verschiedenen Leitungs- und Reaktionsvorgängen im Chlorgasplasma zu untersuchen, hat FLAMM [Flamm(1986)] die Zeitkonstanten einiger Vorgänge mit der RF-Anregungsfrequenz verglichen. Alle Vorgänge, die wesentlich schneller oder wesentlich langsamer als eine Periodendauer der Radiofrequenz sind, können als zeitlich konstant angesehen werden. Nach dieser Betrachtung sind alle Vorgänge, die durch die Bewegung von schnellen Elektronen verursacht werden, mit dem äußeren elektrischen Feld variabel. Dies ist z.B. der Durchtritt von Elektronen durch die Raumladungszonen und die Bildung negativer Ionen.

3.3 Plasma–Wand–Wechselwirkungen

Eine in ein Plasma eingebrachte Wand lädt sich negativ auf, bis beim „floating potential“ der Ionenfluss und der Elektronenfluss zur Wand gleich groß werden. Die Elektronen werden in der entstandenen Raumladungszone abgebremst. Da nur die schnellsten Elektronen das sheath durchqueren, ist die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die auf die Wandoberfläche treffen, gleich der im Plasmavolumen vorliegenden [Chapman(1980), S. 56]. Die Ionen werden im sheath beschleunigt, das „Target“ unterliegt einem ständigen Bombardement von hochenergetischen Ionen. Das auftreffende Ion kann folgende Vorgänge auslösen:

- Das Ion kann elastisch reflektiert werden. Dabei kann es zusätzlich neutralisiert werden (*Wandrekombination*).
- Der Teilchenbeschuss kann die Aussendung von *Sekundärelektronen* bewirken.
- Das Targetmaterial kann chemisch oder strukturell verändert werden. Diese Veränderung kann in der Bildung von Oberflächendefekten bestehen. In Verbindungen kann die Stöchiometrie verändert werden. Diese Veränderungen gehen oft mit Veränderungen der Eigenschaften des Materials einher. In der englischen Literatur wird dieser Vorgang als „*radiation damage*“ bezeichnet.
- Das einschlagende Ion kann in das Kristallgitter des Targets eingebaut werden („*ion implantation*“).

- Energiereiche Ionen können im Kristallgitter des Targets eine Serie von Stößen unter den Gitteratomen bewirken. Durch diese Stoßserie kann der Ausstoß eines anderen Atoms bewirkt werden („*sputtering*“).

Der Übergang zwischen diesen einzelnen Prozessen ist fließend und einige weitere spezielle Plasma–Wand–Wechselwirkungen sind bekannt:

Reagiert das Prozessgas chemisch mit dem Targetmaterial unter Bildung eines flüchtigen Produkts, wird das Targetmaterial abgetragen („*reactive ion etching*“, *RIE*). Bei diesem Plasmaätzen vereinfacht das gleichzeitige Ionensputtern und die „*radiation damage*“ den chemischen Angriff eines Neutralgases.

Die auf die Wand auftreffenden Elektronen rekombinieren auf der Oberfläche mit Kationen. In Ionenkristallen können diese Kationen auch aus dem Target selbst stammen, chemisch entspricht dieser Vorgang einer Reduktion des Targets.

Weiterhin finden sich bei bestimmten Plasmaoberflächenverfahren, insbesondere bei der Nitridierung und Borierung von Eisen, starke Erhöhungen der Diffusionskoeffizienten („*plasma diffusion treatment*“ [Rie(1999)]). Die beschleunigte Diffusion wird durch Veränderung der Festkörperoberfläche, hauptsächlich durch die lokale Erhitzung („*hot spots*“) und das Einbringen von zusätzlichen Defekten („*radiation damage*“), erklärt [Dimitrov(1999)]. Zusätzlich kommt es auch im stromlosen Zustand zur elektrostatischen Abstoßung von negativ geladenen Defekten im Kristall von der negativ geladenen Oberfläche in Richtung Festkörpervolumen.

In unserer Arbeitsgruppe ist eine starke Erhöhung der Austauschrate für die Einbaureaktion von Sauerstoff in Oxide gemessen worden [Rohnke(2001)]. Als Grund wird die höhere Reaktivität der Sauerstoffradikale im Vergleich zu den Molekülen vermutet.

Da verschiedene Prozesse zu Gewichtsverluste an einer Elektrode führen, wird in dieser Arbeit die folgende Unterscheidung gemacht: Masseverluste, die durch Bombardierung mit Kationen entstehen, werden als *Kathodensputtern* bezeichnet. Auf eine Anode treffen jedoch hauptsächlich Elektronen auf, die möglicherweise stattfindende Sublimation eines Reaktionsprodukts wird daher besser als *Plasmaätzen* beschrieben. Beide Vorgänge hängen formal von der Sublimationsenthalpie ab.

4 Oxidation von Metallen in elektronegativen Plasmen

Schon am Ende des letzten Kapitels wurde kurz auf die so genannten „Plasma–Wand–Wechselwirkungen“ eingegangen. In diesem Kapitel wird nun die Beeinflussung der Metalloxidation (Anlaufprozess) durch ein Plasma diskutiert. Dazu wird als Grundlage zunächst die Oxidationskinetik in einem neutralen elektronegativen Gas beschrieben. Ein Gasplasma kann genutzt werden, um an das oxidierbare Substrat ein elektrisches Feld anzulegen. Durch den resultierenden Stromfluss wird die Reaktionsgeschwindigkeit elektrochemisch steuerbar, die makroskopische Kinetik der anodischen Oxidation folgt dabei dem Faraday–Gesetz. Die Kinetik der Reaktion kann aber auch durch die Beeinflussung des Reaktionswegs und der Thermodynamik der Gasphase verändert werden, auch auf diese Unterschiede zur rein thermischen Oxidation wird auf den folgenden Seiten eingegangen. Am Ende dieses Kapitels wird die morphologische Entwicklung von kationenleitenden Produktschichten während einer plasma–anodischen Oxidation ausführlich diskutiert.

4.1 Oxidationskinetik in elektronegativen Gasen

Die Oxidation von Metallen unter Bildung einer deckenden „Anlaufschicht“ gehört zu den klassischen Festkörperreaktionen. Silber reagiert mit Chlorgas in einer derartigen Gas|Festkörperreaktion zu AgCl. Aber bereits diese einfache Reaktion muss durch eine Reihe von Elementarschritten [Kofstad(1966)] beschrieben werden:

1. Das elektronegative Gas adsorbiert zuerst auf der Oberfläche des Festkörpers. Hierbei kann grundsätzlich eine Chemi– oder Physisorption stattfinden. Reaktionen setzen Chemisorption voraus.
2. Alle reaktiven Moleküle können auf der Oberfläche dissoziieren. Adsorbierte Teilchen sind durch Oberflächendiffusion beweglich.
3. Die adsorbierten Atome müssen ionisiert werden, durch die Reaktion mit einem Metallatom kommt es zur Bildung einzelner Produktkeime.
4. Die Kristallisationskeime wachsen zu einer geschlossenen Schicht zusammen.

5. Zur Fortführung der Reaktion diffundiert das Metall chemisch durch die Produktschicht. Dazu sind folgende Reaktionsschritte nötig:
- Aus dem Kristallgitter des Metalls muss ein Atom ausgebaut und in den Ionenkristall eingebaut werden. Im Metallgitter verbleibt hierdurch eine Leerstelle, die entweder durch Diffusion abtransportiert wird oder zur Porenbildung führt. Entstehende Poren werden bei fortgesetzter Reaktion entweder durch Versetzungsklettern oder durch plastische Deformation der Festkörper abgebaut [Rosenkranz(1997)].
 - Die in der Deckschicht eingebauten Metallatome diffundieren im chemischen Potentialgradienten in Form von ionischen und elektronischen Defekten in Richtung Gasphase. Die Elektroneutralitätsbedingung erzwingt eine ambipolare (chemische) Diffusion, die Flüsse sind aufgrund dieser „Nernst-Planck Kopplung“ gleich groß. An der Gasphasengrenze muss eine Raumladungszone durchquert werden.
 - In einer weiteren Phasengrenzreaktion müssen adsorbierte Gasteilchen in den Ionenkristall eingebaut werden. Dabei werden neue ionische und elektronische Strukturelemente erzeugt.

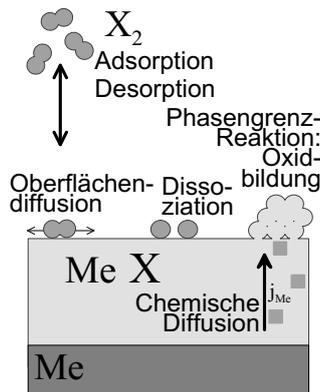


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der thermischen Metalloxydation unter Bildung eines Kationenleiters.

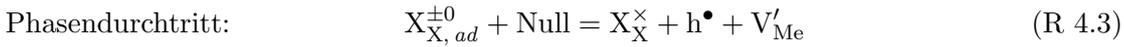
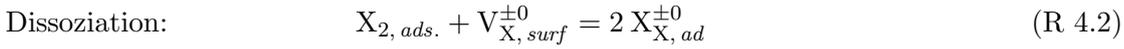
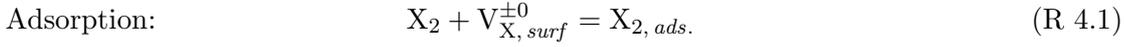
Dieses Reaktionsschema ist in den Abbildungen (4.1) und (4.2, S. 44) schematisch dargestellt.

Die Bildung einer Oxidschicht kann von diesem Reaktionsschema abweichen, wenn die Produktschicht porös ist. Nach PILLING und BEDWORTH entstehen solche Schichten, wenn das Molvolumen einer gebildeten anionenleitenden Schicht kleiner ist als das äquivalente Volumen des Metalls.

Im Fall des kationenleitenden Silberchlorids wächst die Schicht nach außen und sollte theoretisch deckend sein. Auch experimentell wurde die Bildung von deckenden Schichten

von AgCl auf Ag nach anfänglichem Inselwachstum [Andryushechkin(1999)] beobachtet.

Die mikroskopischen Prozesse beim Komponenteneinbau sind zur Zeit noch nicht umfassend geklärt, ein denkbarer Mechanismus kann aber mit einer abgewandelten Kröger-Vink Notation folgendermaßen formuliert werden:



$V_{X, surf}^{\pm 0}$ bezeichnet dabei einen freien Oberflächenplatz, $X_{X, ad}^{\pm 0}$ ein adsorbiertes Atom (Adatom) und „Null“ ist ein Platzhalter für alle Strukturelemente des regulären Gitters des Ionenkristalls.

Für die Einbaukinetik wird im Allgemeinen eine lineare Ratengleichung formuliert [Maier(2000), S. 334ff], die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei proportional zum Gasdruck.

4.1.1 Thermische Oxidation — Die Wagner–Theorie der Metalloxydation

Das Silberchloridwachstum folgt am Anfang, bei Schichtdicken im Nanometerbereich, einem linearen Wachstumsgesetz. In dickeren Schichten ist nicht die Einbaukinetik, sondern die chemische Diffusion innerhalb der neu gebildeten Phase geschwindigkeitsbestimmend. Diese Reaktionskinetik wurde von WAGNER theoretisch behandelt, sie folgt dem parabolischen Wachstumsgesetz [Wagner(1933), Schmalzried(1981)]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{A}{\Delta x} \cdot \int_{\mu_{Ag}^\#}^{\mu_{Ag}^\circ} \frac{1}{F^2} \cdot \frac{\sigma_{Ag^+} \cdot \sigma_{e^-}}{\sigma_{Ag^+} + \sigma_{e^-}} d\mu_{Ag} \quad (4.1)$$

$$= \frac{A}{\Delta x} \cdot k \quad (4.2)$$

mit den Komponentenpotential von Silber als Integrationsgrenzen

$$\mu_{Ag}^\circ \quad \mu_{Ag} \text{ in AgCl im Gleichgewicht mit Ag } (a_{Ag} = 1)$$

$$\mu_{Ag}^\# \quad \mu_{Ag} \text{ in AgCl im Gleichgewicht mit Cl}_2 \text{ (äußerer Chlorpartialdruck } p_{Cl_2})$$

Der Integralausdruck ist bei Annahme von Stationarität zeitlich konstant und wird von WAGNER als („rationelle“) Anlaufkonstante (k in mol/(cm s)) bezeichnet. In experimentellen Arbeiten werden statt dieser Größe häufig Längen bezogene Anlaufkonstanten ($k' = V_m \cdot k$ in cm²/s) verwendet. Das Wachstumsgesetz mit dieser („praktischen“) Anlaufkonstante¹ wird erhalten, indem die Stoffmengenänderung dn in Gleichung (4.1)

¹Von Pilling und Bedworth wurde eine weitere experimentelle Wachstumskonstante k'' eingeführt. Diese praktische Anlaufkonstante berechnet sich aus der Massen bezogenen Wachstumskonstante (k'' in g²/(cm⁴ s)) gemäß $k' = 1/2 \cdot (V_m/M_X)^2 \cdot k''$

durch eine Längenänderung $dx = V_m/A \cdot dn$ ersetzt wird:

$$\Delta x \, dx = V_m \cdot k \, dt \quad (4.3)$$

Durch Integration über die Zeit und Schichtdicke ergibt sich:

$$\Delta x^2 = 2 \cdot k' \cdot t, \quad (4.4)$$

mit

$$k' = \frac{V_m}{F^2} \cdot \int_{\mu_{\text{Ag}}^\#}^{\mu_{\text{Ag}}^\ominus} \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \cdot \sigma_{\text{e}^-}}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_{\text{e}^-}} \, d\mu_{\text{Ag}} \quad (4.5)$$

Die Transporteigenschaften des Materials bestimmen demnach die Größe der Anlaufkonstante. Zu ihrer Berechnung muss die ionische und die elektronische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom chemischen Potential $d\mu_{\text{Ag}} = d\mu_{\text{Cl}} = 1/2 RT \, d \ln p_{\text{Cl}_2}$ bekannt sein. Wie aus Abbildung (2.8) hervorgeht, ist Silberchlorid je nach Chlorpartialdruck entweder n-leitend (σ_{e^-}) oder p-leitend ($\sigma_{\text{h}\bullet}$), es überwiegt also entweder die Defektelektron- oder die Elektronlochleitung. Die Defektchemie aller Materialien führt dazu, dass die potentialabhängige Leitfähigkeit sich in charakteristischer Weise als Potenz des Chlorpartialdrucks ausdrücken lässt ($\sigma_{\text{e}^-} \propto p^{1/n}$).

Die genaue Druckabhängigkeit kann für das Silberchlorid aus der Einbaugleichung (2.7) und dem Band-Bandübergang (2.6) abgeleitet werden:

$$\sigma_{\text{e}^-} = \sigma_{\text{e}'} + \sigma_{\text{h}\bullet}, \quad (4.6)$$

mit den Summanden

$$\sigma_{\text{e}'}(p_{\text{Cl}_2}) = u_{\text{e}'} \cdot \frac{K_B \cdot [V'_{\text{Ag}}]}{K_{\text{Cl}} \cdot \sqrt{a_{\text{Cl}_2}}} = \sigma_{\text{e}'}^\ominus \cdot \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^\ominus} \right)^{-1/2} \quad (4.7)$$

und

$$\sigma_{\text{h}\bullet}(p_{\text{Cl}_2}) = u_{\text{e}'} \cdot \frac{K_{\text{Cl}} \cdot \sqrt{a_{\text{Cl}_2}}}{[V'_{\text{Ag}}]} = \sigma_{\text{h}\bullet}^\ominus \cdot \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^\ominus} \right)^{1/2}. \quad (4.8)$$

Die Leitfähigkeit eines Strukturelements j beim Standarddruck von Chlor ist als σ_j^\ominus bezeichnet. Wird als Einheit des Drucks „Atmosphären (atm)“ verwendet, ist dieser Standarddruck $p^\ominus = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa gleich Eins.

Die notwendige Umrechnung zwischen den Komponentenaktivitäten und dem chemischen Potential erfolgt über die Bildungsreaktion $\text{Ag} + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$:

$$\mu_{\text{Ag}} + 1/2 \cdot \mu_{\text{Cl}_2} = \mu_{\text{AgCl}} \Rightarrow \frac{a_{\text{Ag}} \cdot \sqrt{a_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{AgCl}}} = \exp \left[\frac{\Delta_f G_{\text{AgCl}}^\ominus}{RT} \right] \quad (4.9)$$

Da die Aktivität des reinen festen Silberchlorids gleich Eins ist, lässt sich die Silberaktivität im $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$ bei bekanntem Chlorpartialdruck berechnen. Umgekehrt ergibt sich für den Chlorpartialdruck über AgCl im Gleichgewicht mit Silber:

$$p_{\text{Cl}_2}^\# (\text{bei } a_{\text{Ag}} = 1) / p_{\text{Cl}_2}^\ominus = \exp \left[\frac{2 \cdot \Delta_f G_{\text{AgCl}}^\ominus}{RT} \right] \quad (4.10)$$

Durch einen Vergleich des chemischen Potentials von Silber im Silberchlorid mit der Gleichung (4.9) ergibt sich für die Integrationsgrenzen bei der Berechnung von k (Gl. (4.1)):

$$\int_{\mu_{\text{Ag}}^{\#}}^{\mu_{\text{Ag}}^{\circ}} d\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}(\text{bei } p_{\text{Cl}_2}^{\circ}) - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} = \Delta_f G_{\text{AgCl}}^{\circ} \quad (4.11)$$

Die Umrechnung der Gleichungen (4.7) und (4.8) ergibt für die Änderung der Teilleitfähigkeiten gegenüber der elektronischen Leitfähigkeit $\sigma^{\#}$ von Silberchlorid im Gleichgewicht mit Silber:

$$\sigma_{e'}(a_{\text{Ag}}) = \sigma_{e'}^{\circ} \cdot \frac{a_{\text{Ag}}}{\exp\left[\frac{\Delta_f G_{\text{AgCl}}^{\circ}}{RT}\right]} = \sigma_{e'}^{\#}(a_{\text{Ag}} = 1) \cdot \exp\left[\frac{\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{RT}\right] \quad (4.12)$$

$$\sigma_{h\bullet}(a_{\text{Ag}}) = \sigma_{h\bullet}^{\circ} \cdot \frac{\exp\left[\frac{\Delta_f G_{\text{AgCl}}^{\circ}}{RT}\right]}{a_{\text{Ag}}} = \sigma_{h\bullet}^{\#}(a_{\text{Ag}} = 1) \cdot \exp\left[\frac{\mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}}{RT}\right] \quad (4.13)$$

Die rechten Seiten der Gleichungen ergeben sich durch die Substitution der Silberaktivität a_{Ag} mit dem chemischen Potential $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ag}}$.

In dieser Arbeit wurde die praktische Anlaufkonstante ausgehend von Gleichung (4.5) berechnet. Setzt man die Partialdruckabhängigkeit des chemischen Potentials ein, dann ergibt sich:

$$k' = \frac{V_m R T}{F^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_{p_{\text{Cl}_2}^{\#}}^{p_{\text{Cl}_2}} \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \cdot \sigma_{e^-}}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_{e^-}} \cdot \frac{d p}{p}, \quad (4.14)$$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, wenn die elektronische oder die ionische Leitfähigkeit dominiert. Im Silberchlorid überwiegt die Ionenleitung die Elektronenleitung bei weitem ($\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_{e^-} \approx \sigma_{\text{Ag}^+}$) und es folgt:

$$\begin{aligned} k' &\cong \frac{V_m}{F^2} \cdot \int_{p_{\text{Cl}_2}^{\#}}^{p_{\text{Cl}_2}} \sigma_{e^-} d \ln p = \frac{V_m}{F^2} \cdot \bar{\sigma}_{e^-} \cdot \left(\Delta_f G_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{1}{2} R T \ln p_{\text{Cl}_2} \right) \\ &= \frac{V_m}{F^2} \cdot \bar{\sigma}_{e^-} \cdot \left(\ln p_{\text{Cl}_2} - \ln p_{\text{Cl}_2}^{\#} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Näherungsformel zur Berechnung der Wachstumskonstanten beinhaltet die mittlere elektronische Leitfähigkeit $\bar{\sigma}_{e^-}$, sie ist als Integral über die elektronische Leitfähigkeit zu berechnen:

$$\bar{\sigma}_{e^-} = \frac{\int_{p_{\text{Cl}_2}^{\#}}^{p_{\text{Cl}_2}} \sigma_{e^-} d \ln p}{\ln p_{\text{Cl}_2} - \ln p_{\text{Cl}_2}^{\#}} \quad (4.16)$$

T / °C	p(Cl ₂) / mbar	k' _{exper.} 10 ¹⁰ / cm ² /s	k' _{theoret.} / 10 ⁻¹⁰ cm ² /s	k' _{theoret., dotiert} [DCl ₂] = 10 ⁻⁴
400	1013,0	53,09	44,82 (-15,6 %)	40,07 (-24,5 %)
400	172,2	18,04	18,74 (+3,9 %)	16,78 (-7,0 %)
400	40,5	9,02	9,22 (+2,2 %)	8,27 (-8,3 %)
350	1013,0	21,13	26,63 (+26,0 %)	20,82 (-1,5 %)
350	172,2	8,76	11,12 (+26,9 %)	8,69 (-0,8 %)
350	40,5	4,12	5,42 (+31,6 %)	4,23 (+2,9 %)
300	≈ 1980	8,19 [†]	20,10 (+145,4 %)	11,16 (+36,2 %)
300	1013,0	4,90	14,56 (+197,1 %)	8,06 (+64,5 %)
100	1,5	8,72·10 ⁻⁴ ‡	1,23·10 ⁻² (+1311,8 %)	2,05·10 ⁻⁵ (-97,6 %)

Quelle der experimentellen Werte: [Wagner(1936)], außer [†][Himmler(1950)], [‡][Diese Arbeit: S. 124]

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmte und berechnete praktische Anlaufkonstanten für die Reaktion $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$. Die Werte wurden aus den berechneten Leitfähigkeiten für einen reinen Kristall und einer Dotierung von $[\text{DCl}_2] = 10^{-4}$ berechnet. Die relative Abweichung vom experimentellen Wert ist jeweils in Klammern angegeben.

Die Lösung wird problemlos durch Einsetzen der Gleichungen (4.7) und (4.8) erhalten:

$$\begin{aligned}
 \int_{p_{\text{Cl}_2}^{\#}}^{p_{\text{Cl}_2}} \sigma_{e^-} d \ln p &= \int_{p_{\text{Cl}_2}^{\#}}^{p_{\text{Cl}_2}} \sqrt{p} \sigma_{h^\bullet}^{\ominus} + \frac{\sigma_{e'}^{\ominus}}{\sqrt{p}} d \ln p \\
 &= \int_{a_{\text{Ag}}^{\#}}^1 \left\{ a \sigma_{e'}^{\#} + \frac{\sigma_{h^\bullet}^{\#}}{a} \right\} \frac{d a}{a} = \left\{ 1 - a_{\text{Ag}}^{\#} \right\} \sigma_{e'}^{\#} - \left\{ 1 - \frac{1}{a_{\text{Ag}}^{\#}} \right\} \cdot \sigma_{h^\bullet}^{\#} \\
 &\approx \sigma_{e'}^{\#} + \frac{\sigma_{h^\bullet}^{\#}}{a_{\text{Ag}}^{\#}}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Die Raute (#) bezeichnet die Werte der Leitfähigkeiten des AgCl im Gleichgewicht mit Silber, $a_{\text{Ag}}^{\#}$ bezeichnet die Silberaktivität im Gleichgewicht mit dem beliebigen äußeren Chlordruck. Die letzte Näherung ist bei relativ hohen Chlordrücken gültig, da die Aktivität von Silber im AgCl bei Drücken oberhalb von einem Millibar Cl₂ immer klein ist ($a_{\text{Ag}}^{\#} < 10^{-5}$). Bei tiefen Temperaturen wird dieser Nenner sehr klein, dann genügt alleine der letzte Summand zur Lösung des Integrals.

Experimentell bestimmte und mit der Gleichung (4.14) berechnete Werte für die praktische Anlaufkonstante von AgCl sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die aus [Wagner(1936)] stammenden Werte sind bei hohen Temperaturen gemessen. Silberchlorid zeigt bei über 300 °C noch eine intrinsische elektronische Leitfähigkeit, solange die Konzentration (Molenbruch) von aliovalenten Verunreinigungen im Bereich von unter etwa 10⁻⁵ liegt (vgl. Abb. (2.7)). Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann also durch stärker

verunreinigtes Material erklärt werden, jedoch tritt bei sinkenden Temperaturen auch eine zunehmende Verlangsamung der Phasengrenzreaktion ein.

Mit sinkender Temperatur steigt der extrinsische Einfluss auf die Defektkonzentrationen. Der Vergleich der Rechnung mit dem bei 100 °C gemessenen Wert ist daher ohne genaue Kenntnis der Verunreinigungskonzentrationen nicht mehr möglich.

Die Einbaureaktion zeigt eine andere Temperaturabhängigkeit als die Diffusion, wie es auch aus einer Arrheniusauftragung der Wachstumsraten bei verschiedenen Drücken ersichtlich wird. Die Phasengrenzreaktion kann daher bei sinkender Temperatur zu einer Phasengrenzkontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit führen, wie es bereits an verschiedenen Festkörpern experimentell beobachtet wurde.

Die Differenz zwischen den von WAGNER gemessenen und den theoretisch berechneten Werten ist partialdruckabhängig, wobei diese Druckabhängigkeit mit sinkender Temperatur zunimmt. Bei tiefen Temperaturen oder bei kleinen Partialdrücken beeinflusst die Einbaukinetik, die bei den Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnte, die Wachstumsgeschwindigkeit von Silberchlorid, nur so kann die Abweichung der Theorie zum Experiment erklärt werden. Eine teilweise Phasengrenzkontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit tritt also offensichtlich immer bei der Oxidation von Silber in Chlorgas auf.

4.1.2 Elektrochemisches Wachstum — Das Faraday-Gesetz

Wird eine Phasenbildungsreaktion nicht alleine durch chemische, sondern vor allem durch zusätzlich von außen angelegte elektrische Potentialgradienten angetrieben, so lässt sich der diffusive Beitrag zu den Flüssen oft vernachlässigen ($zF \cdot \nabla\phi \gg \nabla\mu$). In diesem Fall kann die Wachstumsgeschwindigkeit leicht aus dem *Faraday-Gesetz* berechnet werden.

Im Modellsystem AgCl führt der gesamte Strom aufgrund der verschwindend kleinen elektronischen Überführungszahl zur Bildung des Produkts, er ist also reaktiv. Diese Voraussetzung ist in gemischtleitenden Substanzen nicht erfüllt, zu ihrer Behandlung muss die Stromdichte mit der ionischen Überführungszahl multipliziert werden.

Ausgehend vom Faraday-Gesetz $\delta Q = I \cdot \delta t = \delta n \cdot z \cdot F$ lässt sich mit der Definition des Molvolumens $V_m = x \cdot A/n$ die Wachstumskonstante schreiben als

$$\Delta x = \frac{i}{z \cdot F} \cdot V_m \cdot \Delta t \quad (4.18)$$

$$v_b = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{i}{z \cdot F} \cdot V_m, \quad (4.19)$$

mit $i = -\sigma \nabla\phi$ als ionische Stromdichte. Will man das Phasenwachstum in Abhängigkeit von dem elektrischen Potential $U = \Delta\phi$ untersuchen, ist zu beachten, dass es sich um ein diskontinuierliches System handelt, das aus einer wachsenden Phase α und einer fluiden Phase β^2 besteht. Mit Hilfe eines Ersatzschaltbilds aus Widerständen kann die Gesamt-

²Ein Beispiel ist die elektrochemische Metallabscheidung aus einer Elektrolytlösung (Elektrokristallisation).

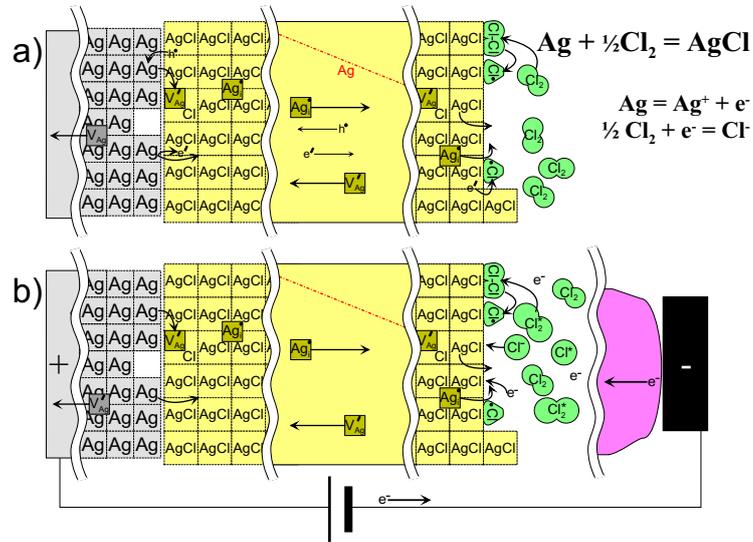


Abb. 4.2: Beim thermischen Wachstum (a) einer Phase ist die Wachstumsgeschwindigkeit in aller Regel durch die chemische Diffusion begrenzt. Das Wachstum folgt dem parabolischen Wachstumsgesetz. Dagegen ist beim plasma-anodischen Wachstum (b) die Nernst-Planck-Kopplung der Ladungsträgerflüsse aufgehoben. Die Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich elektrochemisch, gemäß dem Faraday-Gesetz, kontrollieren.

leitfähigkeit des diskontinuierlichen Systems nach den Kirchhoffschen Regeln berechnet werden:

$$\begin{aligned} R_{tot} &= R^\alpha + R^\beta \\ &= \frac{l^\alpha}{\sigma^\alpha \cdot A^\alpha} + \frac{l^\beta}{\sigma^\beta \cdot A^\beta} \end{aligned}$$

Wenn die Querschnittsflächen der beiden leitenden Medien gleich sind ($A^\alpha = A^\beta$), ergibt sich mit der Gesamtlänge des Systems ($l_{tot} = l^\alpha + l^\beta$):

$$\sigma_{tot} = \frac{l_{tot}}{R_{tot} \cdot A} = \frac{l_{tot} \cdot \sigma^\alpha \cdot \sigma^\beta}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha}$$

Damit folgt für die Geschwindigkeit der Phasengrenze (v_b) der homogen aufwachsenden Phase:

$$v_b = \frac{\Delta x}{\Delta t} = -\frac{1}{z \cdot F} \cdot V_m \cdot \frac{l_{tot} \cdot \sigma^\alpha \cdot \sigma^\beta}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha} \Delta \phi \quad (4.20)$$

Für das in dieser Arbeit benutzte Modellsystem sind die beiden Grenzfälle unterschiedlicher Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit in Abbildung (4.2) dargestellt. Im Gegensatz zur thermischen Oxidation erfolgt der Aufbau der Silberchloridschicht im Fall b) durch die elektrische Drift von Ag^+ -Ionen. Die Leitfähigkeiten in Gleichung (4.20) sind reine Ionen- und Elektronenleitfähigkeiten der verschiedenen Phasen.

4.2 Reaktionen zwischen einem Festkörper und einem Gasplasma

Bereits im Abschnitt 3.3 wurde kurz auf mögliche Plasma-Wand-Wechselwirkungen eingegangen. Im Folgenden soll speziell auf die Reaktion eines Festkörpers mit einem Gasplasma eingegangen werden. Wie in Kapitel 6 ausführlich dargestellt wird, kann das Plasma als gasförmiger Elektrolyt aufgefasst werden, mit dem Elektrochemie betrieben werden kann. Elektrische Felder können folglich an einen Festkörper angelegt werden, um Komponentenflüsse zu steuern. Durch einen elektronischen Strom aus dem Plasma kann das Substrat oxidiert (Elektronenabgabe) oder reduziert (Elektronenaufnahme) werden.

Mit einem kationenleitenden Modellsystem sind verschiedene Plasmaexperimente denkbar, sie sind in Abbildung (4.3) skizziert.

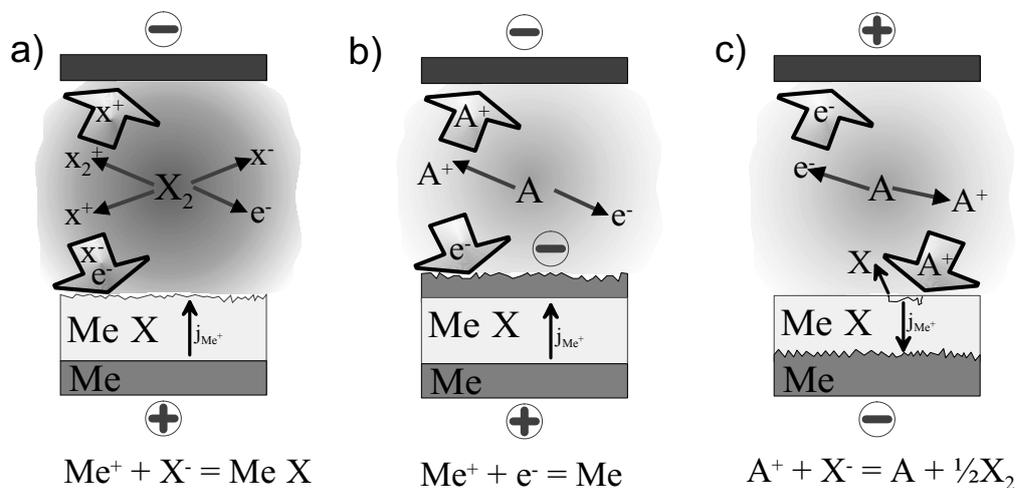


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der möglichen Verwendung eines Plasmas in plasmaelektrochemischen Ketten mit Kationenleitern. a) anodische Oxidation in einem elektronegativen Gas; b) kathodische Metallabscheidung in einem elektropositiven Plasma; c) Kathodensputtern in einem elektropositiven Gas.

Als experimentelle Methode ist die anodische Plasmaoxidation gut etabliert. Werden geeignete elektronegative Gase und Metallelektroden verwendet, entsteht aus der Reaktion des Plasmas mit dem Metall das Oxid. Das Plasma fungiert dabei *als Elektrolyt*, wobei die Anode zunächst das Substrat und dann die Produktschicht ist.

Werden für die Reaktion ein Festelektrolyt und ein inertes elektropositives Gas verwendet, stellt das Plasma für den Ionenleiter eine *gasförmige Elektrode* dar. Aufgrund des Stromflusses kommt es zur kathodischen Abscheidung des Metalls auf der Seite der „Gaselektrode“.

Wird die Polung der Gleichspannung gegenüber der vorher beschriebenen Situation umgekehrt, ist „Kathodensputtern“ (vgl. Abschnitt 3.3) zu erwarten. Der Stromfluss durch den Festkörper führt zur kathodischen Metallabscheidung auf der Seite der Metallelektrode. Gegenüber den Vorgängen in einer galvanischen Festkörperkette ist nur bei sehr speziellen Systemen eine Veränderung zu erwarten. Bei Kationenleitern führt der Stromfluss zur Metallabscheidung an der Metallelektrode und die Plasmaseite wird durch Kathodensputtern abgetragen.

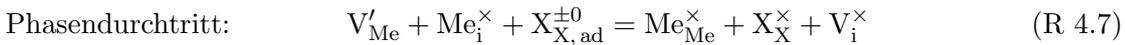
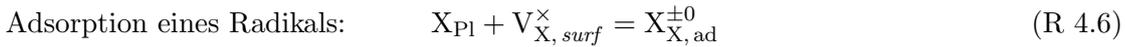
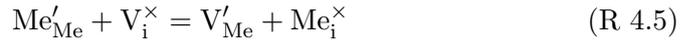
Eine Plasmaoxidation muss mit einer thermischen Oxidation verglichen werden, ihr Reaktionsmechanismus wurde bereits am Anfang dieses Kapitels behandelt. Das Plasma verändert den Mechanismus möglicherweise, Unterschiede zur Reaktion im Neutralgas sind:

- Freie Elektronen gelangen aus dem Plasma auf die Festkörperoberfläche.
- Die Grenzfläche Produkt|Plasma ist durch den Elektronenstrom negativ aufgeladen.
- Auf die Produktoberfläche schlagen „beschleunigte“ Kationen auf, Anionen werden hingegen elektrostatisch abgestoßen.
- Radikale und angeregte Neutralgasteilchen treffen die Oberfläche gemäß ihrer Temperatur.
- (Energiereiche) Strahlung wird vom Plasma abgestrahlt und kann elektronische Defekte im Festkörper erzeugen.

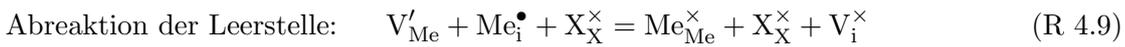
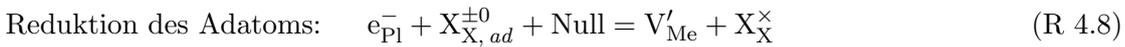
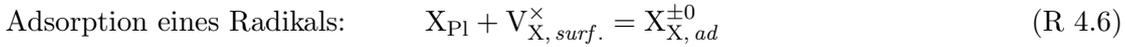
Die Anwesenheit atomarer oder ionisierter Spezies kann den Reaktionsmechanismus für den Gaseinbau verändern. Daher kann die Wachstumsgeschwindigkeit im Plasma bei einer Grenzflächen kontrollierten Kinetik erhöht sein: Ein nahe liegendes Beispiel ist der Einbau eines molekularen Gases in einen Festkörper. Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Dissoziation des Gasmoleküls beinhaltet, dann wird die Reaktion durch Radikale aus dem Plasma möglicherweise beschleunigt. Weitere Faktoren, die die Phasengrenzreaktion beschleunigen können, sind die UV-Emission des

Plasmas und die Implantation von „heißen“ Radikalen. Auch die Transporteigenschaften des Kristallvolumens können durch UV-Licht verändert werden.

Für den Gaseinbau aus dem Plasma sind verschiedene Reaktionsmechanismen denkbar. Ein möglicher Mechanismus beinhaltet zuerst die Reduktion der metallischen Komponente des Ionenkristalls durch auftreffende Elektronen:



oder zuerst die Entstehung von adsorbierten Chloranionen aus adsorbierten Radikalen (Adatome) und auftreffenden Elektronen:



Die Elektroneutralität muss in beiden Fällen durch einen äußeren Stromkreis gewährleistet werden.

Prinzipiell ändert sich durch das Plasma sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik der Reaktion, dies ist schematisch in den Abbildungen (4.4 a und b) dargestellt.

Der Einfluss des Plasmas auf die Kinetik der Reaktion ist in Abbildung (4.4 a)) anhand einfacher Überlegungen zur Reaktionskoordinate skizziert. Die Änderung des Mechanismus, wie in den Reaktionen (R 4.4) bis (R 4.9) diskutiert, kann zu einer Änderung des Reaktionswegs des Systems führen. Die Edukte Plasma und Substrat sind energiereicher als die Neutralphasen unter rein thermischen Bedingungen. Reagiert das Substrat mit einer angeregten Spezies, dann kann auch der Übergangszustand verändert sein. Die ausgeprägte Raumladungszone der Plasmarandschicht kann die Energie von geladenen Übergangskomplexen verändern.

Der Einfluss eines Plasmas auf die Thermodynamik der Reaktion kann vorteilhaft an einem Phasendiagramm (Abb. (4.4 b)) erläutert werden. Durch angeregte Spezies sind Reaktionswege zu metastabilen Verbindungen denkbar. So kann beispielsweise unter Plasmabedingungen eine amorphe Struktur β gegenüber einer geordneten Kristallstruktur α bevorzugt sein. Experimentell bekannt ist die Abscheidung von Diamant bei niedrigen Temperaturen und Drücken aus einem Gasplasma. Die Stöchiometriebreite einer Phase kann aus thermodynamischen Gründen verbreitert sein, im abgebildeten Diagramm ergibt sie sich als Tangente von der G-Kurve des Produkts zum chemischen Potential des Edukts. Das größere chemische Potential einer Plasmaspezies wirkt ähnlich

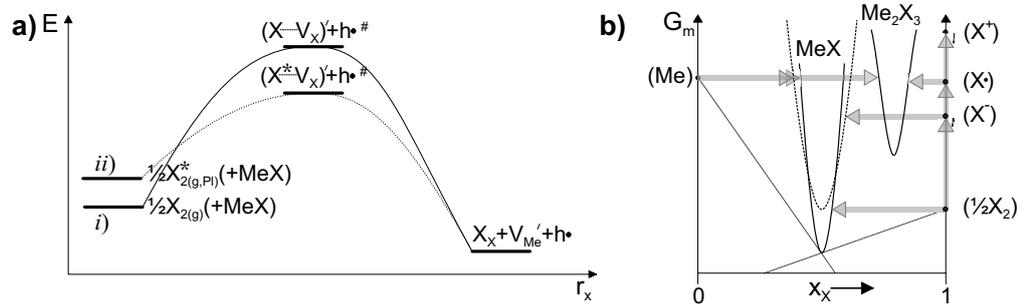


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Reaktionswegs zwischen einem elektronegativen Gasplasma und einem Metall. a) Reaktionsweg des *i*) thermischen und *ii*) plasma-chemischen Einbaus der Gaskomponente in einen Ionenkristall; b) thermodynamische Darstellung des Reaktionswegs in einem Phasendiagramm ($T = const.$).

wie eine Partialdruckerhöhung und verschiebt die Tangente. Produkte, die erst bei wesentlich höheren Gleichgewichtstemperaturen thermodynamisch stabil werden, können durch „heiße“ Plasmaspezies metastabil gebildet werden.

Die veränderte Thermodynamik kann wiederum zusätzlich zur Veränderung der Kinetik führen, da die treibende Kraft für die Reaktion verändert wird.

4.2.1 Thermodynamische Aspekte von Reaktionen mit Gasplasmen

Die thermodynamische Triebkraft einer Reaktion ist die freie Gibbs-Energie, sie ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale der Edukte und der Produkte. Die grundsätzlich bei der thermodynamischen Diskussion der Plasma-Wand-Reaktion zu klärenden Fragen lauten daher: Ist die Gleichgewichtsthermodynamik überhaupt auch auf ein Plasma anwendbar? Kann einer chemischen Komponente in einem kalten Plasma³ ein chemisches Potential zugeordnet werden? Wie gezeigt wurde, sind thermodynamische Funktionen auch in Systemen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht anwendbar [Haase(1963)], wenn ein lokales Gleichgewicht formuliert werden kann. Dadurch werden alle intensiven thermodynamischen Variablen zu Funktionen des Ortes und der Zeit:

$$T = T(\vec{X}, t) \quad p = p(\vec{X}, t) \quad \mu = \mu(\vec{X}, t)$$

Im Plasmavolumen sind die Rekombinationsreaktionen (R 3.2) kinetisch stark gehemmt. In der Näherung des kalten Plasmas ist die Anzahl der Ionenstöße Null, es stellen sich

³In einem heißen Plasma ist ein Gleichgewicht zwischen Ionen- und Elektronentemperatur in einem kleinen Volumen erreicht, nicht aber zwischen den Teilchen und der Strahlung. Dieser Zustand wird im englischen auch als „local thermodynamic equilibrium (LTE)“ [Grill(1993), S. 20f] bezeichnet.

daher nur aufgrund der Diffusion stationäre Konzentrationen ein. Ein thermodynamisches Gleichgewicht ist also in kalten Plasmen nur selten vorhanden, es wird aber häufig zur Vereinfachung verwendet⁴.

Die thermodynamische Beschreibung ermöglicht die Anwendung elektrochemischer Konzepte auf ein Plasma. Da ein Gasplasma kein elektrisch neutrales Medium ist, muss es letztlich mit den Begriffen der Elektrochemie beschrieben werden. Die Erweiterung des chemischen Potentials μ um das elektrische Feld hin zum elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}$ ist problemlos möglich.

Zur thermodynamischen Beschreibung des Plasmas ist weiterhin eine Aufteilung des komplexen Systems „Plasma“ in unterscheidbare Phasen und Komponenten sinnvoll. Die Verwendung der Begriffe im Sinne der *Gibbsschen Phasenregel* ist jedoch für Systeme fern vom thermodynamischen Gleichgewicht sicherlich problematisch und zu diskutieren.

Das Plasma wird oft als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet. Im Sinne der Gibbsschen Phasenregel ist das Gas dann eine Komponente, die in zwei Aggregatzuständen (neutrale Phase und ionisierte Phase) vorliegt. Der verbliebene Freiheitsgrad ist der Anteil der Plasma- beziehungsweise Neutralgasphase oder die Energiedichte (\propto Druck, Temperatur) des Plasmas.

Detaillierter wird das Plasma als Gemisch einzelner nur elektrisch unterschiedlich geladener Komponenten beschrieben, also Neutralgas, Kationen, Elektronen und Anionen. Noch komplizierter wird die Beschreibung durch die Einführung der in größter Konzentration vorkommenden Spezies ($X_2, X_2^-, X, X_2^+, \dots$) als Komponenten. Vervollständigt wird sie erst durch Berücksichtigung aller denkbaren Plasmaspezies und deren unabhängige Reaktionen, dabei lässt die Behandlung sich sicher beliebig umfangreich gestalten.

Das chemische Potential einer Plasmakomponente lässt sich auf einfache Weise abschätzen, dies ist in Anhang A gezeigt. Dabei werden allerdings Energiebeiträge aus den kollektiven Teilchenbewegungen (Plasmaschwingungen) oder durch Wechselwirkung mit der Strahlung nicht berücksichtigt. Das Neutralgas ist natürlich die energieärmste Spezies, das chemische Potential einer angeregten Spezies ergibt sich letztlich aus ihrer Bildungsreaktion. Die Berechnung des chemischen Potentials wird in der Plasmaphysik als „Energiegehalt des Plasmas“ behandelt.

Mit Hilfe einer thermodynamischen Beschreibung kann ein Massenwirkungsgesetz für Reaktionen zwischen den Komponenten des Plasmas aufgestellt werden. Das Ergebnis kann aber nur qualitativer Natur sein, da die Plasmachemie stark kinetisch kontrolliert wird und der stationäre Zustand des Plasmas fern vom thermodynamischen Gleichgewicht liegt. Für das Chlorgasplasma werden zumindest die Unterschiede der Konzentrationen verständlich, wie auf Seite 27 gezeigt wurde.

⁴Erst diese offensichtlich erfolgreiche Annahme erlaubt überhaupt die Angabe einer Temperatur für einzelne Plasmakomponenten [Janzen(1992), S. 25].

Zur Beschreibung von chemischen Reaktionen an den Wänden eines Plasmas wird dagegen die Gleichgewichtsthermodynamik erfolgreich angewendet [Lieberman(1994), S. 195ff], beispielsweise beim Plasmaätzen.

Thermodynamik der elektrischen Aufladung von Wänden

Die Entstehung von Raumladungszonen im Plasma wurde in Abschnitt (3.2.2) durch kinetische Argumente plausibel gemacht. Wenn die Thermodynamik auch auf Gasplasmen angewandt werden kann, sollte es allerdings auch thermodynamische Gründe für ihr Auftreten geben. Da in der Raumladungszone ein Gradient der Temperatur, des elektrischen und des chemischen Potentials vorliegt, muss die Beschreibung aber wieder qualitativ bleiben:

Die Temperatur der Elektronen im Plasma ist wesentlich größer als die Temperatur der Ionen. Können die Komponenten des Plasmas als ideale Gase angenähert werden, dann ist der „elektronische“ Gasdruck auf die Wände höher als der ionische Gasdruck.

Durch die höhere Temperatur ist das chemische Potential der Elektronen am größten. Die Temperatur und damit das chemische Potential einer auf der Wand adsorbierten Komponente ist niedriger als im Plasma. Weiter begrenzt ist das chemische Potential der Elektronen durch Rekombinationsreaktionen und im Fall von reversiblen Metallelektroden durch das Fermi-niveau des Metalls. Zur Einstellung des Gleichgewichts der elektrochemischen Potentiale erhöht sich die Elektronenaktivität auf der Oberfläche, dies entspricht einer höheren Konzentration der Elektronen auf der Wand. Diese Ladungsansammlung auf der Oberfläche führt daher zur Ausbildung einer Raumladungszone.

An der Phasengrenze Plasma|Elektrode stellt sich allerdings kein thermodynamisches Gleichgewicht ein, sondern ein kinetisch kontrollierter stationärer Zustand, daher ist der self bias auch kein Elektrodenpotential im thermodynamischen Sinn. Die Ursache für die Aufladung ist eher analog zur Entstehung des *Diffusionspotentials* in konventionellen Elektrolyten zu verstehen.

In Gasplasmen liegen also immer elektrisch geladene Wände vor. Dies ist sicher ein wichtiger Unterschied zu Reaktionen in Neutralgasen, deshalb soll dieser Sachverhalt hier kurz aus elektrochemischer Sicht diskutiert werden.

4.2.2 Die elektrisch geladene Grenzfläche

Eine Grenzfläche zum Plasma lädt sich prinzipiell negativ zum Plasmainneren auf. Durch die Potentialdifferenz $\phi - \phi_P$ zwischen der Elektrode und dem Plasma werden Ladungsträgerströme aus dem Plasma gesteuert. Im Allgemeinen kann das Plasmapotential nicht kontrolliert werden, daher ist diese Spannungsdifferenz problemlos nur an einer spannungsversorgten Elektrode einstellbar. Sie bestimmt die Energie, mit der Ionen auf die

Oberfläche auftreffen. Die maximale Energie eines aufschlagenden Kations ist gleich dem Produkt aus Spannungsdifferenz und Ladung, für Anionen ist dies die Mindestenergie, die zum Verlassen des Plasmainneren nötig ist. Wie bereits erwähnt, werden die Elektronen in der Raumladungszone ebenfalls abgebremst. Da jedoch nur sehr schnelle Elektronen das Plasma verlassen können, ist die Energieverteilung der aufschlagenden Elektronen gleich der Verteilung der im Inneren des Plasmas vorliegenden Elektronen.

Durch den Aufschlag von energiereichen Ionen auf die Oberfläche kann es je nach Energie zur Ionenimplantation in den Kristall (vgl. Kap. 3.3) kommen. Diese zusätzlich eingebauten Ionen können durch einen Relaxationsvorgang in das reguläre Kristallgitter eingebaut werden.

Ein am Festkörper anliegendes elektrisches Feld beeinflusst auch bei Festkörperreaktionen, an denen keine Plasmen beteiligt sind, die Keimbildung, die Textur und die Wachstumsgeschwindigkeit. Eine Übersicht über diese Phänomene liefert [Schmalzried(1993)].

Die Auswirkung der auf der Elektrode befindlichen Ladung auf die Kinetik und die Thermodynamik von Grenzflächenreaktionen kann durch Gleichungen, die aus der flüssigen Elektrochemie stammen, beschrieben werden.

Elektrodenkinetik: Der Durchtritt eines Ions durch eine elektrisch geladene Grenzfläche wird typischerweise durch die Ladung der Elektrode beeinflusst. Es wird ein Übergangszustand durchlaufen, der ebenfalls elektrisch geladen ist. Dieser Übergangszustand ist normalerweise energiereicher als die Edukte und kann als aktivierter Komplex beschrieben werden.

Aus dieser Beschreibung lässt sich die *Butler–Volmer–Gleichung* herleiten, die den Einfluss der Hemmung des Phasendurchtritts auf die Flüsse durch die Phasengrenze beschreibt. Sie gibt an, wie eine *Durchtrittsüberspannung* η_D die Gesamtstromdichte i gegenüber der Austauschstromdichte i_0 , die im stromlosen Zustand fließt, verändert:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \right) \right\} \quad (4.21)$$

Die Durchtrittsüberspannung η_D ist in der flüssigen Elektrochemie als Differenz des elektrischen Potentials an der Phasengrenze im stromlosen und stromführenden Fall definiert. Sie kann positiv oder negativ sein, folglich kann die Elektrodenreaktion im strombelasteten Zustand verlangsamt oder beschleunigt sein.

Im Gegensatz hierzu spielt bei der Kinetik einer Plasmaelektrode die ausgeprägte Raumladungszone die entscheidende Rolle. Aufgrund der Boltzmann–Energieverteilung resultiert wiederum ein exponentieller Zusammenhang. Die eigentliche Phasengrenzreaktion wird eine zusätzliche Rolle spielen, lässt sich aber experimentell nicht separieren.

Thermodynamik einer Grenzfläche: Zentraler Begriff in der Thermodynamik der Grenzfläche ist die Oberflächenenergie oder die Oberflächenspannung [Cammarata(1994)]. Während sich dieser Begriff für fluide Phasen problemlos als Änderung der freien Enthalpie mit der Oberfläche definieren lässt, ist ihre Bedeutung für Festkörper zweideutig. Abgesehen von dem Problem der Beschreibung der Grenzfläche als zweidimensionales oder nur Atomdurchmesser umfassendes Grenzgebiet ist durch die mögliche mechanische (elastische) Arbeit am Festkörper der Begriff der Oberflächenspannung zu erweitern.

Die *Oberflächenenergie* einer Grenzfläche Festkörper|Fluid ergibt sich nach Gibbs aus zwei Summanden: Zunächst aus der *Oberflächenspannung*, die zur Schaffung einer neuen Oberfläche zu überwinden ist, also zum Beispiel beim Spalten eines Kristalls. Daneben kann eine existierende Oberfläche elastisch verspannt werden, ohne die Anzahl der Oberflächenatome zu ändern. Der physikalische Grund für die auftretende *Spannungsenergie* sind dabei nicht die freien Valenzen der Oberflächenatome, sondern er liegt in der Veränderung von Gitterabständen.

Eine verbreitete formale Beschreibung ist hierbei die Shuttleworth-Gleichung. Allerdings ist umstritten, ob sie korrekt ist [Gutman(1995)].

Die Oberflächenspannung γ hängt von der chemischen Bedeckung, dem angelegten Potential ϕ bzw. der Oberflächenladung Q/A ab. Bei konstanter Zusammensetzung der Phasengrenze lässt sich die Potentialabhängigkeit durch die *Lippmann-Gleichung* beschreiben:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{n_j=const.} = -\frac{Q}{A} \quad (4.22)$$

Wird an eine nicht ideal reversible Phasengrenze eine Spannung angelegt, verändert sich die Oberflächenladung. Für feste Elektroden sind modifizierte Lippmann-Gleichungen entwickelt worden [Sieradzki(2001), Heusler(1994)], die auch die Beeinflussung der Spannungsenergie berücksichtigen. Die verschiedenen Autoren gelangen allerdings zu unterschiedlichen Ergebnissen und die korrekte Formulierung der Oberflächenspannung einer festen Elektrode ist auch heute nicht abschließend geklärt.

4.3 Morphologische Entwicklung der wachsenden Schichten

4.3.1 Ein qualitatives morphologisches Stabilitätskriterium

Das Problem der morphologischen Stabilität einer bewegten Phasengrenze soll zunächst ausgehend von Gleichung (4.20) qualitativ untersucht werden. Dazu wird das Verhältnis der Phasengrenzgeschwindigkeiten v_b und v'_b von zwei Bereichen betrachtet, in denen die Länge der Phasen α und β unterschiedlich ist ($l^\alpha \neq l^{\alpha'} = l^\alpha + \Delta l$), die formale

Behandlung ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{v_b}{v'_b} &= \frac{-i/(zF) \cdot V_m \cdot \frac{l_{tot} \cdot \sigma^\alpha \cdot \sigma^\beta}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha} \Delta\phi}{-i/(zF) \cdot V_m \cdot \frac{l_{tot} \cdot \sigma^\alpha \cdot \sigma^\beta}{(l^\alpha + \Delta l) \cdot \sigma^\beta + (l^\beta - \Delta l) \cdot \sigma^\alpha} \Delta\phi} \\ &= 1 + \Delta l \cdot \frac{\sigma^\beta - \sigma^\alpha}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha} \end{aligned} \quad (4.23)$$

oder mit $v'_b = v_b + \Delta v_b$

$$\Delta v_b = \Delta l \cdot v_b \cdot \frac{\sigma^\alpha - \sigma^\beta}{(l^\alpha + \Delta l) \sigma^\beta + (l^\beta - \Delta l) \sigma^\alpha} \quad (4.24)$$

Es ist bemerkenswert, dass das Verhältnis der Phasengrenzgeschwindigkeiten linear mit der Distanz Δl der Phasengrenzen steigt. Weiterhin ist es von dem Verhältnis der Leitfähigkeiten $\sigma^\beta/\sigma^\alpha$ abhängig. Für diese Gleichungen gilt allerdings immer noch die Annahme der gleich großen Querschnittflächen der beiden Phasen.

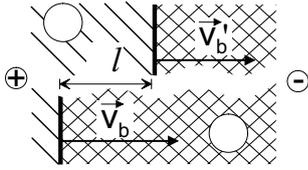


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Wachstumsbedingungen von zwei unterschiedlich langen, parallel angeordneten Ionenleitern („α-Phase“), die in eine β-Phase wachsen. Damit die Kristallstücke auf gleiche Längen wachsen, muss $v_b > v'_b$ sein.

Als Beispiel für die Bedingung, die zu einem stabilen Wachstum der Phasengrenze führt, soll der in Abbildung (4.5) dargestellte Fall untersucht werden. Die Phase α wächst hier in die β -Phase ($v_b > 1$), Δl ist in diesem Fall positiv. Damit eine gestörte Phasengrenze planar wächst muss gelten: $v_b > v'_b \Leftrightarrow v_b/v'_b > 1$, daraus folgt:

$$\begin{aligned} 1 + \Delta l \cdot \frac{\sigma^\beta - \sigma^\alpha}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha} &> 1 \Big|_{\text{PG stabil}} \\ \Delta l \cdot \frac{\sigma^\beta - \sigma^\alpha}{l^\alpha \cdot \sigma^\beta + l^\beta \cdot \sigma^\alpha} &> 0 \Big|_{\text{PG stabil}} \end{aligned}$$

Durch Berücksichtigung der Vorzeichen der Produkte folgt als *morphologisches Stabilitätskriterium* für diesen Fall

$$\sigma^\beta > \sigma^\alpha \Big|_{\text{PG stabil}} \quad (4.25)$$

Dies ist ein Spezialfall eines allgemeinen Kriteriums [Schmalzried(1995)]: Eine Phasengrenze wächst stabil, wenn der Teilchenfluss in der aufwachsenden Phase die Wachstumsgeschwindigkeit begrenzt („geschwindigkeitsbestimmender Fluss“ innerhalb der wachsenden Phase).

Das gefundene morphologische Stabilitätskriterium ist in Abbildung (4.6) illustriert. Dieses Ergebnis wird auch anschaulich verständlich, wenn beachtet wird, dass die Teilchenflüsse direkt dem elektrischen Potentialgradienten folgen. Der Gradient des elektrischen Feldes ist an einer dicker gewachsenen Stelle im Ionenleiter größer, wenn seine Leitfähigkeit größer ist als die der Nachbarphase. Durch die Steuerung des Ionenflusses kommt es zur Selbstverstärkung einer zufällig entstandenen Auswölbung, die Phasengrenze ist deshalb morphologisch instabil.

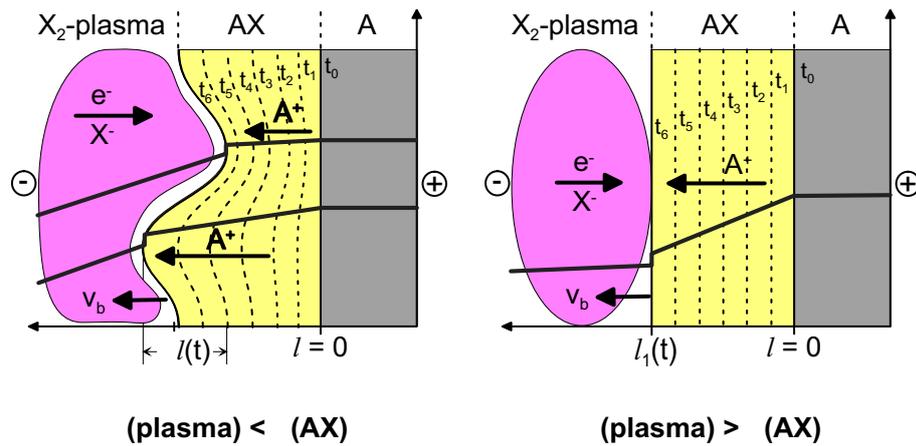


Abb. 4.6: Das morphologische Stabilitätskriterium für das benutzte Modellsystem Kationenleiter|elektronegatives Plasma. Ist die Leitfähigkeit des Plasmas kleiner als die des Ionenleiters, liegt ein morphologisch instabiles Wachstum der Phasengrenze vor. Diese Abbildung stammt aus [Janek(1997)].

4.3.2 Lineare morphologische Stabilitätsanalyse

Im vorherigen Abschnitt ist ein Plausibilitätsargument für die morphologische Stabilität einer Phasengrenze gezeigt worden. Eine weitergehende Analyse der morphologischen Entwicklung der Phasengrenze ist mit Hilfe einer linearen Störungsrechnung möglich. Diese Berechnung wurde erstmals von WAGNER und, offensichtlich unabhängig davon, etwas später von MULLINS und SEKERKA durchgeführt. Die zuletzt genannten Autoren konnten durch die Berücksichtigung der Oberflächenenergie weitergehende Aussagen über die Strukturierung einer Phasengrenze treffen. Diese formale Behandlung ist als *Mullins–Sekerka–Stabilitätsanalyse* [van Saarloos(1998)] bekannt.

Diese Analyse lässt sich auf alle Systeme anwenden, in denen die Bewegung einer Phasengrenze linear vom Gradienten eines Skalars abhängt und diese skalare Größe konservativ ist, also einer Laplace-artigen Gleichung folgt ($v_b \propto \nabla\varphi$ und $\nabla^2\varphi = 0$).

Wie durch eigene experimentelle Ergebnisse (Kap. 6.4) gezeigt werden konnte, ist die Wachstumsgeschwindigkeit direkt proportional zu $\nabla\phi$, folglich ist die erste Bedingung erfüllt.

Die Laplacegleichung impliziert ein lineares Potentialprofil, somit konstante Leitfähigkeit und die lokale Elektroneutralität in den betrachteten Phasen. Diese Bedingung ist grundsätzlich weder in Ionenkristallen, die sich aus einzelnen unterschiedlich geladenen Teilchen zusammensetzen, noch in Gasplasmen, in deren Randschichten starke Raumladungszonen existieren, erfüllt. Zur Anwendung der Laplacegleichung genügt es jedoch, wenn die Größe des kleinsten Volumens, in dem die Elektroneutralität noch gilt, klein gegenüber dem Gesamtvolumen des Systems ist. Da die Breite der Plasmarandschicht klein gegenüber der des Plasmainneren ist, lässt sich die lokale Abweichung von der Elektroneutralität vernachlässigen. Diese *effektive Grenzflächenbeschreibung* wurde bereits erfolgreich bei der Mullins–Sekerka–Analyse der Grenzfläche eines ionisierten Gases angewendet [van Saarloos(1996)].

Auch auf Festkörperreaktionen lässt sich die lineare Stabilitätsanalyse anwenden, wie bereits in den Achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts von SCHMALZRIED und MARTIN [Martin(1984)] gezeigt wurde. Der Einfluss eines elektrischen Feldes, beziehungsweise eines elektrischen Stroms auf die morphologische Stabilität einer Phasengrenze ist von ihren Mitarbeitern SCHIMSCHAL–THÖLKE [Schimschal–Thölke(1993)] und TEUBER [Teuber(1998)] untersucht worden.

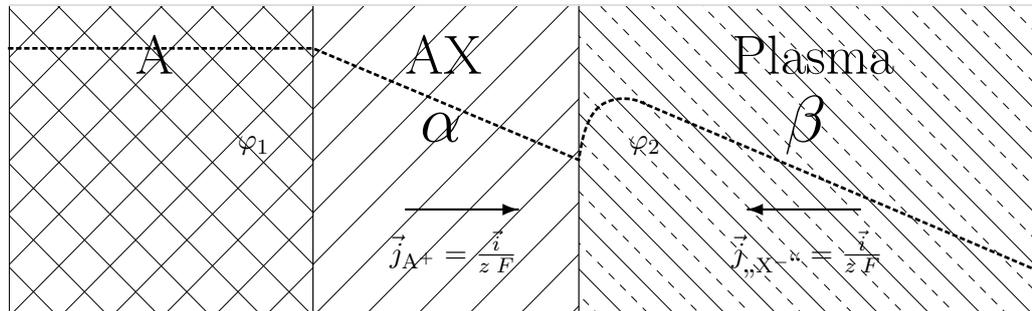
Wie man relativ schnell und einfach zeigen kann, können die in den zuletzt genannten Arbeiten gemachten Berechnungen auf die plasma–elektrochemischen Versuche des Autors übertragen werden. Die formale Beschreibung ist praktisch identisch, weshalb vorliegend auf eine Abschrift verzichtet und statt dessen auf diese Promotionsschriften verwiesen wird.

Praktisch lässt sich eine plasma–elektrochemische Reaktion durch das Wachstum eines Kationenleiters in einen Anionenleiter beschreiben, wie es in Abbildung (4.7) dargestellt ist. Die Geschwindigkeiten der Phasengrenzen des Kationenleiters ergeben sich aus dem Kationenfluss.

Als einfaches Beispiel und Referenzzustand wird in den Rechnungen stets das eindimensionale Wachstum der Grenzfläche betrachtet, dabei können natürlicherweise keine morphologischen Instabilitäten auftreten. Nach Hittorf kann das immobile Anionenuntergitter des Ionenleiters als Bezugssystem für die Geschwindigkeit v_b der Phasengrenze Ionenleiter|Plasma benutzt werden, dadurch ergibt sich die Geschwindigkeit der stabilen Phasengrenze $\alpha|\beta$ zu

$$v_s = j_{A^+} \cdot V_m (AX). \quad (4.19)$$

Bei der linearen Stabilitätsanalyse wird die zeitliche Entwicklung einer sehr kleinen Auswölbung an einer Phasengrenze betrachtet. Da sich jede Störung als Superposition einzelner sinusförmiger Störungsmoden mit einer Wellenlänge von λ beschreiben lässt,



$$\vec{v}_b(1) = -\vec{j}_{A^+} \cdot V_m(A) \quad \vec{v}_b(2) = \vec{j}_{A^+} \cdot \{V_m(AX) - V_m(A)\}$$

Abb. 4.7: Modellbild zur Beschreibung des Wachstums der ionenleitenden Phase AX in einem Gasplasma. Die Geschwindigkeit der Phasengrenzen ist auf die Laborkoordinaten bezogen.

reicht es, ihre Fourier-Komponenten zu untersuchen. Dadurch werden reziproke Längenmaße erhalten, man bezeichnet sie als *Wellenvektor*

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (4.26)$$

Ziel der Rechnung ist es zunächst zu bestimmen, ob eine Störung mit dem Wellenvektor q mit der Zeit wächst oder schrumpft. Die zeitliche Entwicklung der Amplitude A der Störung wird durch den folgenden Ansatz beschrieben:

$$A(t) = A(0) \cdot \exp(p t) \quad (4.27)$$

Die Größe p wird als *Wachstumsrate* bezeichnet. Negative Werte von p führen zu einer glatten, nicht strukturierten Oberfläche.

Der Fluss, der zum Wachstum der ionischen Phase führt, besteht aus einem chemischen Diffusionsfluss und der elektrischen Drift. Bei den vom Autor durchgeführten Berechnungen wurden die diffusiven Flüsse wieder vernachlässigt. Wie von TEUBER gezeigt wurde, ist die Abweichung vom realen Verhalten allerdings sehr gering und kaum experimentell nachweisbar.

Die in der vorgenannten Arbeit durchgeführte Stabilitätsanalyse unter galvanostatischen Randbedingungen benötigt die geringste Anzahl vereinfachender Annahmen und lässt sich gut auf die experimentellen Bedingungen einer plasma-anodischen Oxidation übertragen.

Ohne die Berücksichtigung der Oberflächenenergie ergibt sich für die Wachstumsrate

der Störungsmoden auf der Phasengrenze [Teuber(1998)]:

$$p = v_s \frac{\sigma^\alpha - \sigma^\beta}{\sigma^\alpha \tanh(q) + \sigma^\beta \tanh(q \cdot |\Delta x^\alpha|)} \quad (4.28)$$

Δx^α bezeichnet dabei die Breite der wachsenden Schicht senkrecht zur Phasengrenze. Diese Gleichung ist in Abbildung (4.8) links aufgetragen. Da unter den experimentellen Bedingungen v_s immer positiv ist, ist die Phasengrenze morphologisch stabil, wenn $\sigma^\beta > \sigma^\alpha$ ist. Dasselbe Ergebnis folgte auch schon aus der einfachen Betrachtung, die zu Gleichung (4.25) geführt hat. Die Wachstumsraten der instabilen Moden steigen mit steigendem Wellenvektor q , folglich sollte sich die Oberfläche bis auf die atomare Größenordnung verzweigen. Die kleinste physikalisch mögliche Störungsmode wächst am schnellsten.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben, lassen sich weitergehende Aussagen über die Oberflächenmorphologie machen, wenn die Oberflächenenergie γ berücksichtigt wird. Sie wirkt der Verzweigung der Oberfläche in immer kleinere Strukturen, wie es nach Gleichung (4.28) zu erwarten ist, entgegen. Dadurch wird das Wachstum kleiner Störungsmoden gebremst, und es wird eine maximal schnell wachsende Wellenlänge gefunden, die charakteristisch für die Oberflächenmorphologie ist.

Um einen einfachen analytischen Ausdruck für die Wachstumsrate zu erhalten, soll die Berechnung im Folgenden auf instabile Phasengrenzen beschränkt werden. Ist die Leitfähigkeit der α -Phase groß gegenüber der β -Phase ($\sigma^\alpha - \sigma^\beta \approx \sigma^\alpha$), stellt die Phasengrenze eine Isopotentialfläche dar. Das Problem kann folglich gelöst werden, ohne dass die Volumeneigenschaften der β -Phase einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass sich in der wachsenden Schicht in erster Näherung ein stationäres Konzentrationsprofil aufbaut, die Zunahme der Schichtdicke beeinflusst die Rechnung somit nicht.

Da der Widerstand des Plasmas nur geringfügig von der Länge der Plasmasäule abhängt (vgl. Kap. (6)), bleibt der Gradient des elektrischen Potentials in der wachsenden Schicht konstant, wenn der Versuch galvanostatisch betrieben wird. Die einzelnen Rechenschritte sind in diesem Fall identisch zu den in [Schimschal–Thölke(1993)] beschriebenen Rechenschritten, wenn man zusätzlich beachtet, dass die β -Phase gasförmig ist.

Das Ergebnis der auf die plasma–elektrochemische Metalloxydation übertragenen Berechnung lautet:

$$p = v_s \cdot q + \Gamma \cdot q^2 \cdot \alpha_1 \left[D^\delta \sqrt{K_F} + \frac{v_s}{\alpha_1} - \frac{v_s}{\alpha_1 - q} \right] \quad (4.29)$$

α_1 ist wiederum eine Funktion von p ,

$$\alpha_1 = -\frac{v_s}{2 \cdot D^\delta} - \frac{1}{D^\delta} \cdot \sqrt{\frac{v_s^2}{4} + D^\delta \cdot (D^\delta \cdot q^2 + p)}, \quad (4.30)$$

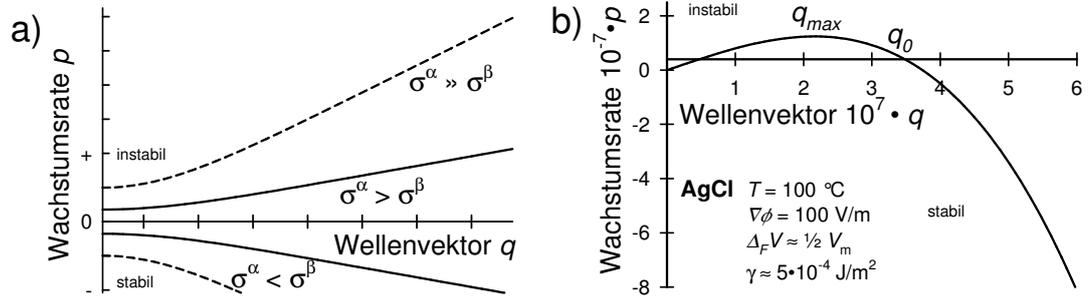


Abb. 4.8: Wachstumsrate p als Funktion des Wellenvektors q für eine Phasengrenze, die durch einen elektrischen Strom bewegt wird. a) Links ist die Formel (Gl. 4.28) ohne Berücksichtigung der Oberflächenenergie dargestellt, b) rechts ist die Oberflächenenergie berücksichtigt. Diese Dispersionskurve stellt die Näherung gemäß der Gleichung (4.32) dar, die Abweichung zu einer Darstellung gemäß der exakten Gleichung (4.29) ist jedoch stets kleiner als 1%.

das Ergebnis kann in dieser Form nur implizit dargestellt werden. Als weitere Größe ist die so genannte Kapillarlänge Γ in der Gleichung enthalten, sie lässt das Reaktionsvolumen der Frenkelreaktion $\Delta_F V$ und die Oberflächenenergie γ mit einfließen:

$$\Gamma = \frac{\Delta_F V \cdot \gamma}{2 \cdot R T} \quad (4.31)$$

Weiterhin ist der ambipolare oder chemische Diffusionskoeffizient der Ionen⁵ (Gl. (3.6)) in dieser Gleichung enthalten:

$$D_{A^+}^\delta = \frac{2 \cdot D_{V_A'} \cdot D_{A_i^\bullet}}{D_{V_A'} + D_{A_i^\bullet}} \quad (3.6)$$

Die Gleichung (4.29) kann durch einige Näherungen wesentlich vereinfacht werden: Der Wert der Wachstumsrate ist im internationalen Einheitensystem immer klein ($p \ll 1$), die Wellenlänge der Störung ist ebenfalls sehr klein ($q \gg 1$). Auch der ambipolare Diffusionskoeffizient und die Geschwindigkeit der stabilen Phasengrenze sind klein ($D^\delta \ll 1$, $v_s \ll 1$). Daher ist $\alpha_1 \cong -q$ und für p gilt:

$$p \cong q \left(v_s - \Gamma \cdot q^2 \cdot D^\delta \sqrt{K_F} \right) \quad (4.32)$$

Die letzte Gleichung wurde erstmals in dieser Arbeit abgeleitet, sie ist in Abbildung (4.8) rechts gezeichnet. Die Veränderung der Dispersionskurve ist signifikant: Nur noch

⁵ Ambipolare Diffusion von Leerstellen und Zwischengitterteilchen findet z.B. im Temperaturgradienten oder an einer gekrümmten Oberfläche im Kohäsionsdruckgradienten statt.

Störungen, deren Wellenvektor unterhalb einer bestimmten Grenze q_0 liegen, tragen zum morphologisch instabilen Wachstum bei. Weiterhin ist die Wachstumsrate einer ausgezeichneten Störung q_{max} maximal. Es erscheint sinnvoll, dass diese Störung die Struktur der Oberfläche prägt und als charakteristische Längenskala auf der Oberfläche zu erkennen ist.

Eine Diskussion der Gleichung (4.32) zeigt zunächst, dass für kleine q (große Wellenlängen) die Wachstumsrate p linear mit q steigt ($p \propto q$). Bei großen q -Werten wird dann der negative kubische Term bestimmend und führt zur Abnahme der Wachstumsrate. Für den Wellenvektor der am schnellsten wachsenden Störung q_{max} und für q_0 , also der Störungsmoden, die unverändert mit der Phasengrenze wandert, ergeben sich die einfachen Beziehungen:

$$q_0 = \sqrt{\frac{v_s}{D^\delta \cdot \Gamma \cdot K_F}} \quad \lambda_0 = 2 \pi \cdot \sqrt{\frac{D^\delta \cdot \Gamma \cdot K_F}{v_s}} \quad (4.33)$$

$$q_{max} = \frac{q_0}{\sqrt{3}} \quad \lambda_{max} = \sqrt{3} \cdot 2 \pi \cdot \sqrt{\frac{D^\delta \cdot \Gamma \cdot K_F}{v_s}} \quad (4.34)$$

Die typische Länge der Strukturierung der Oberfläche hängt demnach nur von zwei intensiven Größen⁶ ab: der Stromdichte und der Temperatur. Für die Abhängigkeit von der Stromdichte gilt die auch schon von TEUBER numerisch gefundene und experimentell bestätigte Beziehung:

$$\lambda_{max} \propto \frac{1}{\sqrt{\nabla\phi}} \propto \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4.35)$$

Die zweite Proportionalität ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz $i = -\sigma \nabla\phi$.

Die Temperaturabhängigkeit der Strukturierung ist wesentlich schwerer zu beschreiben: Die Diffusionskoeffizienten sind proportional zur Leitfähigkeit (Gl. (3.5)), die Frenkel-Konstante hängt exponentiell von der Temperatur ab (Gl. (2.1)). Für die Oberflächenspannung wurde eine empirische Formel von VAN DER WAALS und GUGGENHEIM angegeben:

$$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \quad (4.36)$$

mit γ^0 als Oberflächenenergie bei 0 K und T_c als Temperatur des kritischen Punktes. Für viele Festkörper ist der Exponent $n \approx 1$, die Oberflächenspannung nimmt also linear

⁶Neben der Temperatur ändert auch noch eine Oberflächenladung die Oberflächenspannung. Beeinflusst ein Potentialsprung an der Phasengrenze die Oberflächenenergie einer Elektrode, kann dieser Einfluss durch die angesprochenen Modifizierungen der Lippmann-Gleichungen beschrieben werden. Ist die Leitfähigkeit der α -Phase nur wenig kleiner als die der β -Phase, beeinflusst auch sie die morphologische Entwicklung der Phasengrenze. Dieser Einfluss muss durch eine veränderte Berechnung der Wachstumsrate berücksichtigt werden, eine solche Rechnung wird in [Teuber(1998)] gezeigt.

mit der Temperatur ab. Diese Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung kann auch aus den gemessenen Werten für das geschmolzene Salz [Moser(1982)] extrapoliert werden. Die Oberflächenspannung eines ionischen Festkörpers ist bei Raumtemperatur etwa $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$. Allerdings liegt der Betrag der Spannungsenergie in mindestens der gleichen Größenordnung, wobei der genaue Wert von der mechanischen Vorbehandlung des Materials abhängt.

Die mit diesen Werten berechneten Wellenlängen λ_{max} der am schnellsten wachsenden Störung sind in Abbildung (4.9) dargestellt.

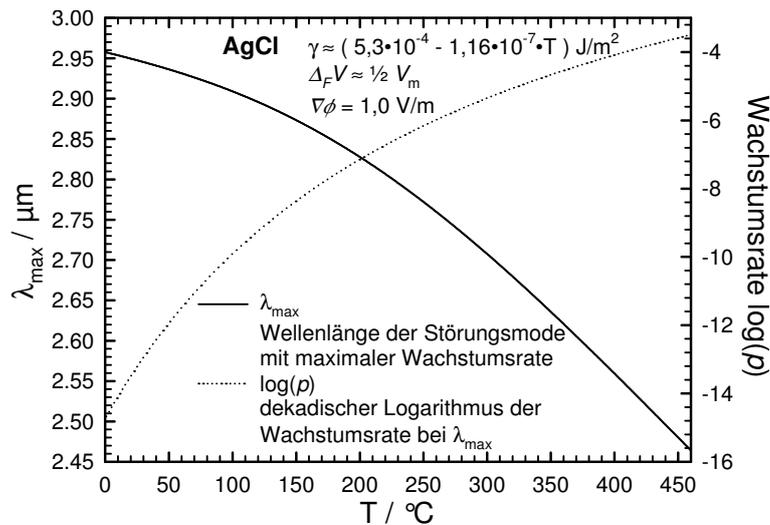


Abb. 4.9: Eine Abschätzung der Wellenlänge λ_{max} der am schnellsten wachsenden Störungsmode und ihre Wachstumsrate p als Funktion der Temperatur.

Abschließend bleibt zu vermerken, dass die quantitativen Aussagen dieser Rechnung nicht überinterpretiert werden sollten. Der Gültigkeitsbereich der linearen Störungsanalyse bleibt schon aufgrund der mathematischen Behandlung auf die Anfangsentwicklung sehr kleiner Störungsamplituden beschränkt. Zur Beschreibung von dendritischem Wachstum sind Störungsrechnungen höherer Ordnung oder numerische Simulationen nötig.

Weiterhin hängt die Lösung (Gl. (4.33)) stark von der Oberflächenenergie ab. Sie ist grundsätzlich von der kristallografischen Ausrichtung der Oberfläche abhängig. Zum einen, da die Spannungsenergie ein Tensor ist, zum anderen, weil die Oberflächenspannung selbst von der atomaren Struktur der Oberfläche abhängig ist.

Für die festen Silberhalogenide existieren nach Kenntnis des Autors keine exakten Werte für die Oberflächenenergie, daher ist auch ihre Temperaturabhängigkeit völlig unbekannt.

5 Experimenteller Aufbau und Methoden

Ein wohl definierter Versuchsaufbau ist für jede experimentelle Untersuchung unerlässlich. Dies gilt besonders für Plasmaexperimente: Die Plasmaparameter sind aufgrund der nicht linearen Eigenschaften von Plasmen stark abhängig von den (experimentellen) Randbedingungen. Kleine Variationen im Aufbau können daher zu nicht vorhersagbaren Veränderungen der experimentellen Ergebnisse führen. Dies ist in der Plasmatechnologie ein allgemein bekannter Tatbestand. Daher wird in diesem Kapitel der Versuchsaufbau ausführlich besprochen.

Ein Plasma kann auf unterschiedliche Art und Weise erzeugt werden. Beispiele für verschiedene experimentelle Aufbauten werden in diesem Kapitel kurz diskutiert. Ausgehend von der experimentellen Idee wird die selbst konstruierte Apparatur zur Durchführung plasma-elektrochemischer Experimente beschrieben. Im Anschluss werden die Durchführung der Experimente und die verwendeten experimentellen Techniken erläutert.

5.1 Plasmaexperimente: mögliche praktische Realisierung

Zur Plasmaerzeugung werden grundsätzlich elektrische und elektromagnetische Felder eingesetzt. Die ersten systematischen Untersuchungen an Gasplasmen sind bereits im 19. Jahrhundert durchgeführt worden. Die dabei verwendeten DC-Plasmen werden mit Gleichspannung erzeugt. Sie werden als Glimmentladung bezeichnet, wenn ein räumlich ausgedehntes Plasma entsteht. Bei hohen Drücken brennt das Plasma lediglich als Lichtbogen, dafür wird im allgemeinen der Name „Korona-Entladung“ verwendet.

Eine Weiterentwicklung der experimentellen Technik zur Plasmaerzeugung war die Verwendung von Wechselspannungen. Bei hohen Frequenzen kann die zur Plasmaerzeugung benötigte Energie über elektromagnetische Wellen berührungsfrei eingekoppelt werden. Dabei wirken die Elektroden als „Antennen“, die ein elektromagnetisches Feld aussenden, nicht aber zum Einsammeln elektrischer Ströme benötigt werden. Sie können außerhalb des teilevakuierten Gasraums angebracht werden und so zur *elektrodenlosen Plasmaerzeugung* dienen.

Die von HITTORF im Jahr 1884 eingeführte elektrodenlose Hochfrequenzentladung wird heute meist mit 13,56 MHz (22 m Wellenlänge; *Radiofrequenz*) oder bei 2,45 GHz (12,2 cm; *Mikrowellenstrahlung*) betrieben, diese Frequenzen können genehmigungsfrei

benutzt werden.

Unabhängig von der Art und Weise der Plasmaerzeugung besteht die Apparatur stets aus den folgenden Bauteilen:

1. Vakuumdichter Rezipient zur Aufnahme der Proben bzw. Werkstücke
2. Geräte zur Vakuumerzeugung, -regulierung und -messung
3. Gasversorgung mit Durchflussregulierung
4. Elektrische Leistungsversorgung und Einkopplung in das Plasma

Bei den durchgeführten elektrochemischen Experimenten sind zusätzlich Elektroden für einen DC-Stromkreis nötig gewesen. Weiterhin ist das Heizen oder Kühlen von Probe in aller Regel erforderlich. Zur in situ Überwachung der Gasentladung werden in der Technik und der Forschung oft weitere Messgeräte (Langmuir-Sonde, Spektrograph) an die Apparatur angeschlossen.

Verschiedene mögliche experimentelle Realisierungen zur Betreibung von Gasentladungen werden im Folgenden kurz dargestellt:

Den geringsten experimentellen Aufwand erfordert eine *Gleichspannungsentladung* (DC-Plasma). Dabei wird im Feinvakuum zwischen zwei Elektroden eine Spannung von etlichen hundert bis einigen tausend Volt angelegt. Die Leistung wird durch ohmsches Heizen¹ in das Gas eingekoppelt. Der Nachteil dieser einfachen und kostengünstigen Methode bei der Verwendung in plasma-elektrochemischen Experimenten ist, dass das angelegte elektrische Potential zur Plasmaerzeugung benötigt wird. Daher kann es nicht unabhängig von den Plasmaparametern zur elektrochemischen Kontrolle von Plasma-Wand-Wechselwirkungen benutzt werden.

DC-Plasmen werden technisch zum Plasmabeschichten (*Sputter Coating*) und bei der Oberflächenmodifizierung von Metallen, z.B. in der Automobilindustrie, benutzt. Ebenfalls in DC-Plasmen wurden erste plasma-elektrochemische Experimente in der Arbeitsgruppe des Autors durchgeführt [Rosenkranz(1997)]. Ein möglicher experimenteller Aufbau, wie er ähnlich auch für eigene Vorversuche benutzt wurde, ist in Abbildung (5.1) dargestellt. Weitere Beispiele für die experimentelle Realisierung einer DC-Entladung finden sich z.B. bei den Herstellern von Sputtercoatern.

Mikrowellenplasmen zeichnen sich durch eine geringe räumliche Ausdehnung und hohe Energiedichten aus. Technisch werden sie dort benutzt, wo hohe Plasmadichten wünschenswert sind, beispielsweise zur Oberflächenmodifikation von Metallen bei Atmosphärendruck [Engemann(1997)] oder zur Oberflächenmodifikation von Substraten mit geringem Volumen, wie z.B. Wollfasern [Klausen(1995)].

¹In der Literatur bezeichnet das ohmsche Heizen üblicherweise den Leistungsverlust, der durch Teilchenstöße im Gas entsteht.

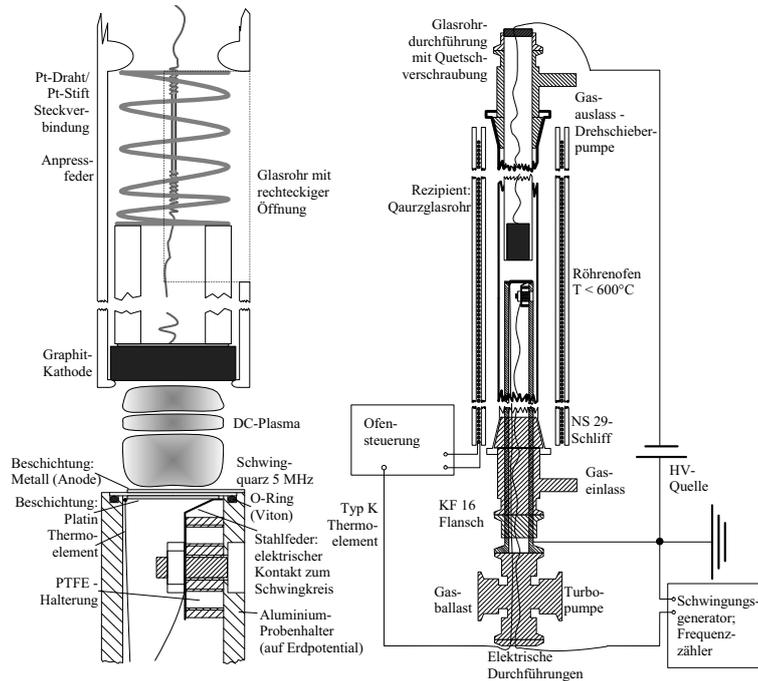


Abb. 5.1: Schematische Darstellung eines DC-Plasmareaktors. Der abgebildete Versuchsaufbau soll die Untersuchung der Kinetik einer DC-Plasmaoxidation mit einer Quarzmikrowaage [Sauerbrey(1959)] ermöglichen und wurde vom Autor entworfen.

Eine vom Autor konstruierte und in Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt des Instituts für physikalische Chemie der Universität Marburg realisierte Plasmaanlage zur Erzeugung von μW -Plasmen zeigt Abbildung (5.2). Die Leistungseinkopplung einer elektrodenlosen Entladung besteht aus zwei Teilen: der Hochfrequenzerzeugung und einem Hohlleiterbauteil („cavity“), das die Hochfrequenz in das Plasma leitet. Die Mikrowellenstrahlung wird in einem Magnetron erzeugt, die cavity dient zur Einkopplung ins Plasma. Optimiert wird die Einkopplung durch ein Stellglied („tuner“) und einen „Kurzschlusschieber“, durch deren Einstellung die Leistungsabgabe an das Gasplasma maximiert wird.

Die Apparatur ist als Durchflussreaktor konzipiert, ein Gasstrom kann das ionisierte Gas konvektiv in den Rezipienten transportieren. Dieser experimentelle Aufbau wird als „downstream Quelle“ bezeichnet. Ein anderer experimenteller Aufbau zur Einkopplung von Mikrowelle mit Hakenantennen findet sich in [Haferkamp(1997)].

Eine *RF-Entladung* ist räumlich weit ausgedehnt und meist sehr homogen. Die Plasmatemperatur und die Energiedichte im Plasma bleiben dabei relativ klein. Große Werk-

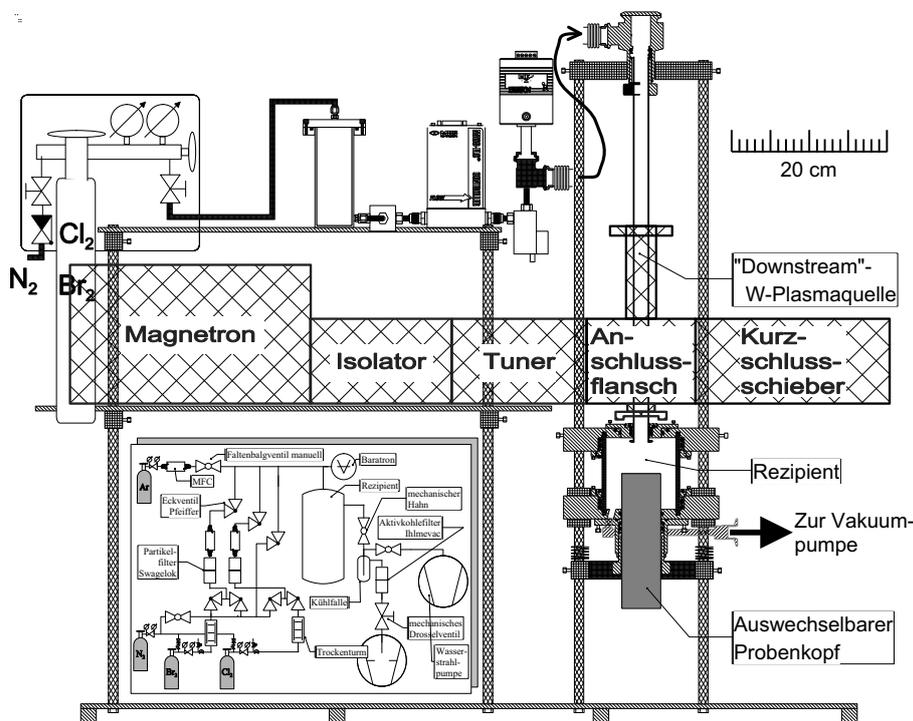


Abb. 5.2: Darstellung eines vom Autor konstruierten μ W-Plasmareaktors und der Gasversorgung für korrosive Gase. Der Versuchsaufbau wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [Reinshagen(2001)] erstmals eingesetzt.

stücke können nur mit RF-Niederdruckplasmen gleichmäßig bearbeitet werden. Industriell wichtige Verfahren sind die Beschichtung mittels PECVD („*plasma enhanced chemical vapor deposition*“) [Weber(1990), Deutschmann(1991), Liebing(1997)] und die Bearbeitung von Siliciumwafern in verschiedenen Prozessen.

Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten, eine Radiofrequenzladung zu erzeugen. Industriell weit verbreitet sind Parallelplattenreaktoren, wie sie auch in den oben referierten PECVD-Arbeiten benutzt wurden. Der Aufbau entspricht dabei einem Kondensator, in dem die flächigen Elektroden in wenigen Zentimetern Abstand positioniert und an eine Hochfrequenzquelle angeschlossen sind. Durch das eingesetzte elektrische Wechselfeld werden die geladenen Plasmabestandteile beschleunigt und geheizt.

Neben dieser kapazitiven Plasmaerzeugung kann die Ankopplung der Radiofrequenz elektrodenlos induktiv erfolgen. Eine Induktionsspule erzeugt im Plasma Ringströme, das Plasma kann daher als Sekundärspule eines Transformators aufgefasst werden. Die

eigentliche Leistungseinkopplung erfolgt dabei durch ohmsches Heizen und durch Beschleunigung von Ladungsträgern im Magnetfeld [Seo(2000)].

Trotz der induktiven Leistungsankopplung kann die Entladung einen kapazitiven Charakter haben. Bei kleinen RF-Leistungen und somit kleinen Felddichten im Plasma führt die Spannungsdifferenz zwischen dem leistungsversorgten und dem geerdeten Ende der Spule zu einer kapazitiven Ankopplung der RF-Leistung.

Ein elektrisches Anpassungsnetzwerk („*Matchbox*“) hat die Aufgabe, die Gesamtimpedanz der Anordnung immer so zu transformieren, dass keine Leistung am Übergang von Induktionsspule zum Plasma reflektiert wird.

Das bei größeren Felddichten erzeugte induktiv angekoppelte Plasma wird im Englischen als *inductively coupled plasma (ICP)* bezeichnet. Wird die Induktionsspule nicht in Form eines Solenoids sondern flach als Spirale gewickelt, wird der Aufbau als *transfer coupled plasma (TCP)* bezeichnet. Eine Übersicht über die Theorie und die experimentellen Aufbauten zur Erzeugung von hochdichten Plasmen liefert beispielsweise [Popov(1995)].

5.2 Experimentelle Idee und Prozessparameter

Das grundsätzliche Ziel dieser Arbeit ist es, elektrochemische Experimente mit Plasmen als gasförmigen Elektrolyten durchzuführen und zu erproben. Von den denkbaren plasma-elektrochemischen Reaktionen (vgl. Abschnitt 4.2) wurde die anodische Metalloxidation als einfach zu untersuchende Modell ausgewählt. Die Eignung verschiedener Plasmen für diese plasma-elektrochemische Reaktionen ist in Tabelle (5.1) dargestellt.

Aufgrund ihrer Vorteile wurde eine induktive RF-Entladung als Arbeitsmittel ausgewählt, in die zusätzliche Elektroden eingebracht wurden. Zwischen dieser *Arbeits-* und *Gegenelektrode* kann eine Potentialdifferenz angelegt werden, um chemische Reaktionen auf der Arbeitselektrode zu beeinflussen.

Zur Steuerung der Festkörper-Plasmareaktion steht eine Anzahl von experimentellen Parametern zur Verfügung. Die kinetischen und thermodynamischen Parameter im festen Substrat können durch die Temperatur und den Stromfluss definiert eingestellt werden. Die Plasmaparameter der Entladung lassen sich dagegen nur indirekt beeinflussen. Da oft keine einfachen linearen Beziehungen zwischen den Prozess- und Plasmaparametern existieren, ist eine direkte Kontrolle der Thermodynamik des Plasmas nicht möglich. Die wichtigsten Prozessparameter und ihre Rolle bei den Versuchen des Autors sind:

Gasfluss: Er beeinflusst vor allem die Reinheit des Prozessgases. Das stets auftretende Absputtern von Wandmaterial und Elektrodenmaterial verunreinigt die Plasmaphase und kann zu einer Verschmutzung oder Beschichtung des Substrats führen. Durch große Gasflüsse werden diese Verunreinigungen aus dem Gasraum entfernt.

Druck: Der Druck beeinflusst zum Einem die Plasmadichte und zum Anderen die Beweglichkeit der Gasteilchen. Bei sehr kleinen Drücken neigt das selbst erzeugte Plasma

Entladungsart	Vorteile	Nachteile
DC	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ praktisch keine Temperaturerhöhung ⊕ einfacher und billiger Aufbau 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖ stark inhomogene Entladung ⊖ starkes Kathodensputtern ⊖ Elektroden im Reaktionsraum ⊖ begrenzte Leistungseinkopplung
μW	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ hohe Plasmadichte ⊕ hohe Energiedichte ⊕ inhomogene Plasmadichten können gezielt erzeugt werden ⊕ hohe Gasdrücke möglich Feinvakuum <i>und</i> Grobvakuum 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖ starke Temperaturerhöhung des Substrats ⊖ geringe Wellenlänge = geringe Ausdehnung der Entladung ⊖ μW-Strahlung ist physiologisch gefährlich (Augenschädigung)
RF	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ große Wellenlänge = homogene und großräumige Entladung ⊕ kapazitive und induktive Ankopplung möglich ⊕ kleine oder große Plasmadichte erzielbar ⊕ geringe Temperaturerhöhung 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖ Elektromagnetische Störstrahlung (<i>EMI</i>) stört elektrische Messungen ⊖ Reduzierte Gasdrücke im Bereich von 10^{-3} mbar bis 10^2 mbar

Tabelle 5.1: Vergleich verschiedener Methoden zur Plasmaerzeugung aus der Sicht elektrochemischer Anwendungen. In der Tabelle sind subjektiv eingeschätzte Vor- und Nachteile der Entladungsarten für die Verwendung in plasma-elektrochemischen Reaktionen aufgeführt.

zu Instabilitäten. Sie sind oft als kleine „Lichtbögen“ zu erkennen und führen zu elektrischen Kurzschlussströmen, die die Reproduzierbarkeit der Experimente beeinträchtigt. Bei niedrigen Drücken steigt die mittlere freie Weglänge an, durch die höhere Beweglichkeit verteilen sich die Verunreinigungen aus der Kathode oder aus der Rezipientenwand verstärkt im Rezipienten.

Hohe Drücke verhindern dagegen ein effizientes Einkoppeln der elektrischen Leistung und folglich lässt sich ein Plasma meist nicht mehr zünden.

Um Druck und Gasfluss unabhängig regeln zu können, muss die Pumpleistung gedrosselt werden können.

Lage und Länge der Einkopplungsspule: Diese Parameter beeinflussen die Felddichte lokal. Eine lange (kurze) Spule begünstigt die kapazitive (induktive) Einkopplung der Leistung, durch Variation der Spulenposition und Spulenlänge kann die lokale Plasmadichte immer gesteuert werden.

Eingekoppelte Leistung: Die Leistung bestimmt zusammen mit dem Gasdruck über die Felddichte $\vec{E}/^1N$ und somit die Plasmadichte. Bei niedrigen RF-Leistungen ist die

Plasmadichte zu gering, um Prozesse effizient zu beeinflussen. Sehr große Plasmadichten führen jedoch auch zu einer Verstärkung der Nebenreaktionen, vor allen der Sputtereffekte. Deshalb dürfen die Bedingungen nicht zu aggressiv sein, um das Plasma sinnvoll für Festkörperreaktionen nutzen zu können.

5.3 Aufbau des verwendeten Plasmareaktors

Erste Versuche wurden in einem einfachen Glasaufbau durchgeführt. Dabei konnten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Als größtes experimentelles Problem trat die Störung aller elektrischen Messungen durch elektromagnetische Störstrahlung (*electromagnetic interference (EMI)*) auf. Die Messung der Proben temperatur mittels Thermoelementen war nicht möglich, da in allen elektrischen Zuleitungen ein etwa $\hat{U} = 20$ V starkes Störsignal aus der Radioquelle eingestrahlt wurde. Die Intensität der ausgesendeten Radiostrahlung ließ sich mittels einer kleinen Antenne, die an einem Oszilloskop angeschlossen wurde, abschätzen.

Durch die Verwendung von Chlorgas kam es zur massiven Korrosion aller Metallbauteile, insbesondere die Durchflussregler wurden dadurch irreparabel zerstört. Zusätzlich musste an der Vakuumpumpe in kurzen Abständen Ölwechsel durchgeführt werden.

Die experimentellen Parameter (Plasmadichte, Substrattemperatur, Gasreinheit etc.) konnten letztlich nicht kontrolliert in diesem Aufbau eingestellt werden.

Aufgrund dieser massiven experimentellen Probleme wurde die Apparatur komplett neu konzipiert und gebaut. Als Vorlage dienten dem Autor dabei die bereits beschriebenen Plasmareaktoren. Der daraus resultierende apparative Entwurf wurde dann in Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover realisiert.

5.3.1 Verwendete Materialien

Als Materialien werden chemikalienbeständige Kunststoffe und korrosionsfeste Metalle verwendet [Dillon(1998)]. Als Metall für den Rezipienten wird Aluminium eingesetzt, es reagiert mit Chlor zu dem flüchtigen AlCl_3 , das im Durchflussbetrieb abgepumpt wird. Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit besitzt es eine hohe thermische Leitfähigkeit und schirmt elektromagnetische Felder wirksam ab. Mit dem Gasraum in Berührung stehendes Aluminium ist zuvor eloxiert worden [Pletcher(1990)].

In Anlehnung an den Aufbau von kommerziellen Plasmareaktoren wird als Arbeitselektrode das geerdete Gehäuse verwendet. Die spannungsversorgte Gegenelektrode besteht aus Graphit. Kohlenstoff kann durch Chlor bis zum leicht flüchtigen Tetrachlorkohlenstoff oxidiert werden. Unter Plasmabedingungen kommt es häufig zur unvollständigen Oxidation von Graphit. Dadurch entstehen schwer flüchtige chlorierte Kohlenstoffverbindungen, die zu einer Verunreinigung des Rezipienten führen können. Diese Verun-

reinigungen sind nach einiger Zeit als dunkle Beläge im Rezipienten sichtbar, konnten jedoch mit verdünnter Salpetersäure (5%) entfernt werden.

Als elektrisch isolierendes Material wurde Teflon, Quarzglas und Aluminiumoxid verwendet. Al_2O_3 zeichnet sich durch eine relativ geringe Sputterrate aus, SiO_2 hat dagegen eine hohe Sputterrate [Chapman(1980), S. 394]. Das Sputtern wird durch den Ionenfluss auf die Oberfläche verursacht (Abschnitt 3.3), die Sputterrate bezeichnet das Verhältnis von einschlagenden Ionen zu ausgeschlagenen Teilchen. Sie hängt reziprok von der Sublimationsenthalpie ab [Lieberman(1994), S. 288]. Teflon besitzt demnach eine hohe Sputterrate. Es kann daher nur dort innerhalb des Reaktors eingesetzt werden, wo das Plasma wenig dicht ist.

Bauteile, die mit dem nicht ionisierten korrosiven Reaktionsgas in Berührung kommen, werden standardmäßig aus einem chrom- und nickelreichen Austenitstahl (CrNiMo; AISI-Sorte 316L, DIN Nr.: 1.4404) gefertigt. In diesem Stahl kommt es zur Bildung einer dünnen inerten Chromoxidschicht auf der Metalloberfläche. Die Bildung der Oxidschicht kann bei unempfindlichen Bauteilen durch ein kurzes Spülen mit verdünnter Salpetersäure gefördert werden. Das Material ist relativ unempfindlich gegen trockenes Chlor, dagegen wird es von feuchtem Chlor angegriffen [Dillon(1998)]. Als aggressive Spezies wirken dabei nicht die Chlormoleküle sondern Oxochloride. Daher ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit im Halogengas unbedingt zu vermeiden.

5.3.2 Der Rezipient

Eine technische Zeichnung des im Folgenden beschriebenen Rezipienten gibt Abbildung (5.3) wieder. Der Aufbau wurde weitgehend modular gestaltet, sodass bei der Gestaltung von Experimenten große Flexibilität gegeben ist.

Der Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus zwei Aluminiumplatten als Flanschen, zwischen denen ein großes Quarzglasrohr (Quarzschmelze Ilmenau GmbH; 100/90×250) eingebaut wird. Die Enden des Glasrohrs sind feuerpoliert, zusätzlich wurden sie mittels Diamantpolitur (6 μm) geglättet. Für das Rohr sind passende Nuten in den Al-Flanschen gefräst, O-Ringe (Material: Viton; Technischer Handel Freudenberg) in diesen Nuten dichten das Glasrohr ab. Der untere Aluminiumflansch (Bodenplatte) ist mit vier Stativstangen auf einer Grundplatte befestigt. Die Bodenplatte enthält eine kleine Bohrung zur Gaszufuhr. Hier ist ein Flansch (KF DN 16) durch Pratzen (M6; Ilmvac GmbH) befestigt. In der Mitte der Bodenplatte ist der mittels O-Ring gedichtete Probenkopf verankert.

Der obere Aluminiumflansch (Deckel) des Rezipienten ist durch drei Stativstangen mit der Bodenplatte verbunden. Die eingesetzten O-Ringe können über diese Stativstangen vorgespannt werden, was sich allerdings für die Vakuumdichtigkeit der Apparatur als nicht erforderlich erwiesen hat. In der Mitte des Deckels befindet sich der Pumpenanschluss, der ebenso wie der Gaseinlass ausgeführt ist. Der Deckel ist abnehmbar und

ermöglicht so einen einfachen Zugriff auf den Probenhalter.

Als elektrische Durchführung befindet sich im Deckel eine Bohrung, durch die ein Platinstift in einem Alsintröhrchen geführt ist. Der Platinstift bildet den Stecker für einen dünnen Metalldraht, der in geeigneter Weise zu einer Wendel gewickelt ist und so als Buchse verwendet werden kann. Die elektrische Durchführung ist durch einen Vakuumkleber (Huntington; Typ: VS-101) abgedichtet.

Zur elektrochemischen Kontrolle der Experimente befinden sich zwei Elektroden in dem Rezipienten. Der Probenhalter bildet eine Elektrode, als zweite Elektrode dient ein Graphitblock. Der geerdete Probenhalter wird in dieser Arbeit als *Arbeitselektrode* bezeichnet, die *Gegenelektrode* ist der spannungsversorgte Graphitblock.

Der in Abbildung (5.3) dargestellte kühl- und heizbare Probenhalter besteht aus einem Aluminiumrohr, dessen Deckel durch ein feines Gewinde befestigt ist. In dem Deckel befindet sich einige 1/10 mm unter der Oberfläche ein Mantelthermoelement (Thermo-coax, Miniatur Mantelthermoelement; Typ: 2ABAc034/TI/400/D/2AB25/2m). Darunter ist ein Kupferblock angebracht, der als Wärmespeicher dient. Eine Heizflüssigkeit wird in eingelötete Kupferrohre durch diesen Probenkopf gepumpt, zu ihrer Aufnahme und Durchleitung ist eine große U-förmige Nut in den Kupferblock eingefräst. Das Substrat befindet sich während der Versuche in der Mitte auf dem Probenteller.

Der Probenhalter und damit auch das Substrat sind fest mit dem geerdeten Gehäuse verbunden, es kann also zunächst nicht zwischen dem Stromfluss zum Substrat und zum Gehäuse unterschieden werden. Zur Kontrolle der elektrochemischen Experimente ist jedoch eine genaue Messung der Ströme durch das Substrat nötig. Deshalb müssen das Gehäuse und der Probenhalter sorgfältig gegenüber dem elektrisch leitfähigen Plasma isoliert werden. Zur elektrischen Isolierung ist ein Quarzglasstopf über den Probenhalter gestülpt. Im Boden dieses Topfes befindet sich ein 1 cm großes Loch, sodass die Probe Kontakt zum Plasma hat. Ein unter dem Glasstopf passendes eingesetztes Teflonrohr fixiert das Glas und isoliert darüber hinaus den Probenhalter.

Der Boden des Rezipienten ist durch Teflonbauteile elektrisch isoliert. Zu unterst befindet sich eine Unterlegscheibe, die an der Stelle des Loches zur Gaszufuhr durchbohrt ist. Darüber befindet sich ein ringförmiges U-Profil, das mit 6 symmetrisch angebrachten Bohrungen zur Verteilung des zugeführten Gases versehen ist. Das U-Profil und die Unterlegscheibe werden durch einen durchbohrten „Stift“, der in der Bodenplatte steckt, gegen unabsichtliches Verschieben gesichert.

Die Gegenelektrode ist mit dem beschriebenen Stecksystem elektrisch kontaktiert. Die gesamte Steckverbindung ist durch ein passend bearbeitetes Alsintröhr (Al₂O₃-Keramik; Fa. Haldenwanger) gegen das Plasma isoliert. Die Zuleitung besteht aus einem Pt/Rh10

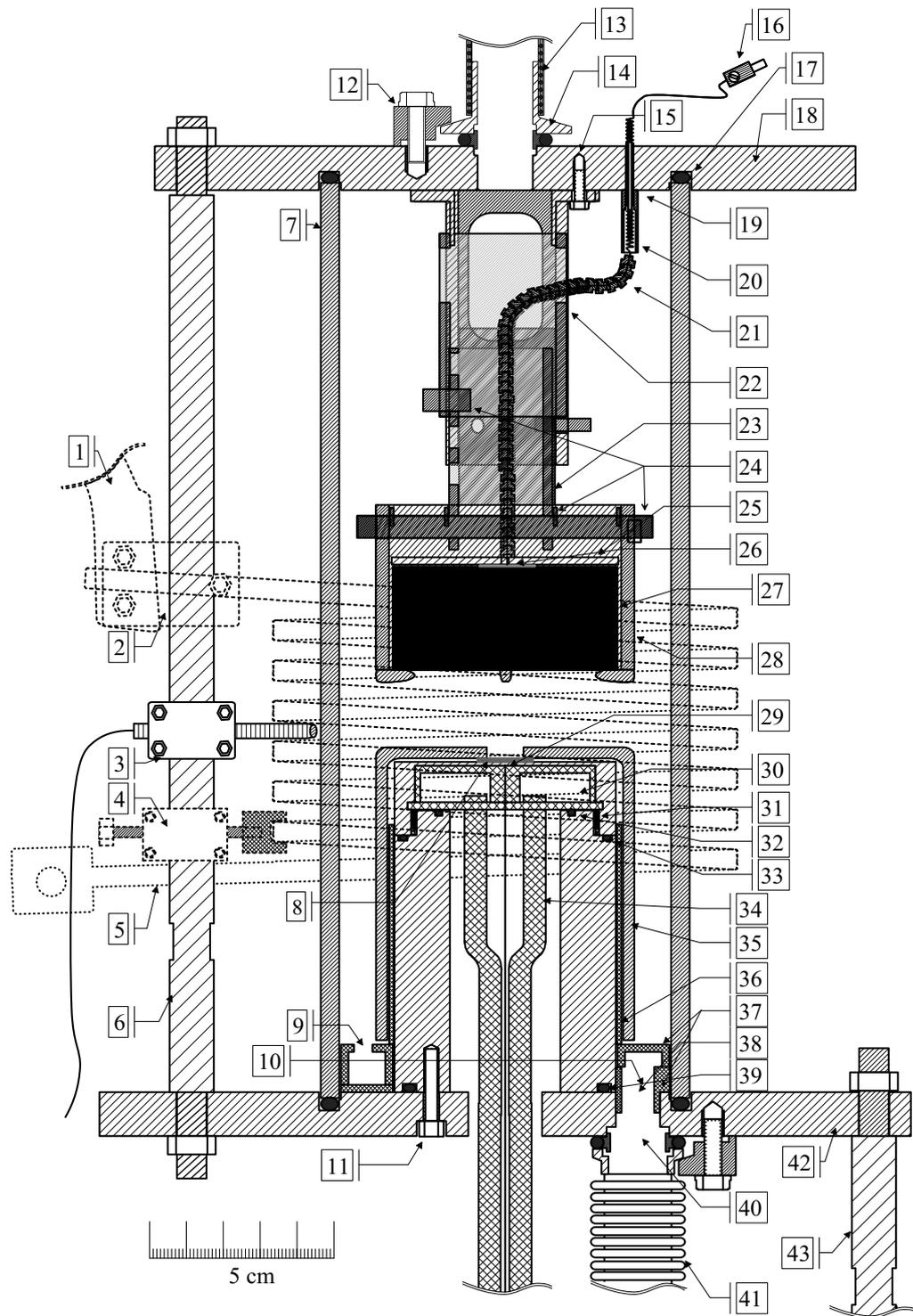


Abb. 5.3: Maßstabsgetreue Zeichnung des Aufbaus des Plasmareaktors:

- (1) Anschluss Erdpotential: Cu-Blech;
- (2) Halterung und Masseanschluss der Induktionsspule: Klemmschraubung;
- (3) Glasfaseroptik mit Halterung (Anschluss eines Spektrographen);
- (4) isolierte Halterung der Spule: Alsintstab und Teflonblock durch eine Klemmverschraubung gehalten;
- (5) Kupfer-Spule (HF-Einkopplung);
- (6) Stativstangen ($3 \times 120^\circ$);
- (7) Quarzglasrohr 90/100 \times 250;
- (8) Arbeitselektrode: Substrat;
- (9) Gasverteilung in der Teflonisolierung: Bohrung $\varnothing \approx 5 \text{ mm}$ $6 \times 60^\circ$;
- (10) Gaseinlass: Bohrung $\varnothing \approx 8 \text{ mm}$;
- (11) Inbus M4 $3 \times 120^\circ$; (12) Pratten M6 ($3 \times 120^\circ$);
- (13) PVC-Schlauch mit eingegossener Stützspirale DN 16;
- (14) DN 16 Flansch mit Schlauchstutzen;
- (15) M3-Inbus $3 \times 120^\circ$;
- (16) Elektrischer Anschluss der Kathode;
- (17) O-Ring 90 \times 4; (18) Aluminium-Deckel 190 \times 160;
- (19) Elektrische Durchföhrung: Pt-Stab $\varnothing = 1 \text{ mm}$ in Alsint-Kapillare eingeklebt;
- (20) Isolierung: Alsint-Kapillare;
- (21) Pt-Rh10-Draht 300 μm isoliert mit Isolierperlen und einem Teflonschlauch;
- (22) Kathodenhalter (Aluminiumhalterung/Alsintrohr mit Fenstern zur Gaszuföhrung);
- (23) Alsintrohr als Elektrodenhalterung;
- (24) Steckverbindungen aus Alsint-Röhrchen;
- (25) Isolierung durchbohrte Glasplatte $\varnothing \approx 61 \text{ mm}$;
- (26) elektrischer Kontakt Pt-Folie;
- (27) Gegenelektrode: Graphit-Stab $\varnothing \approx 62 \text{ mm}$;
- (28) Quarzglasrohr 70/64 mit Haltehäkchen zur Aufnahme der Graphitelektrode;
- (29) Mantelthermoelement in einer Nut des Probenhalters eingesetzt ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$);
- (30) Flüssigkeitsheizung (Silikonöl, gepumpt mit einem Thermostaten);
- (31) Gewinde M51:1; (32) O-Ring 34 \times 2; (33) O-Ring 53 \times 2;
- (34) Heizmittelleitung Kupferrohr ($\varnothing = 6 \text{ mm}$);
- (35) Quarzglasstopf 70/64 mit einem Probenloch ($\varnothing \approx 10 \text{ mm}$);
- (36) Teflonisolierungen des Probenhalters PTFE-Rohr 64/60;
- (37) Teflonisolierungen des Gehäuses, ringförmiges U-Profil und Unterlegscheibe;
- (38) Gaseinlass 10 mm (um 90° versetzt); (39) O-Ring 50 \times 3;
- (40) Gaseinlass DN 16 (90° versetzt); (41) Metallwellschlauch DN 16;
- (42) Aluminium-Bodenplatte 220 \times 160;
- (43) Stativstange mit Schlüsselweite 10, 4 \times auf 200 \times 100.

Draht (\varnothing 0,3 mm), der durch einen Teflonschlauch (Bohlender GmbH) und durch Alsintholierperlen elektrisch isoliert ist. Der Platindraht ist am Ende an einer Platinfolie befestigt, die die Graphitelektrode kontaktiert. Die elektrische Verbindung wird von oben durch eine durchbohrte Duranglasscheibe angedrückt und gleichzeitig elektrisch gegen das Plasma isoliert. Die Gegenelektrode besteht aus einem massiven Stab (Mustersendung der Fa. C. Conradt Mechanical & Electrical GmbH) und befindet sich in einem Quarzglasrohr. Durch vier angesetzte Glashäkchen wird die Graphitelektrode nach unten gehalten.

Als höhenverstellbare Befestigung der Elektrode dienen zwei ineinander steckende Alsinthrore. Das innen liegende Rohr hat insgesamt neun Bohrungen, die in drei übereinander liegenden Tripeln aus um 120° horizontal versetzten Bohrungen bestehen. Am äußeren Rohr sind passend dazu horizontal versetzt drei Bohrungen angebracht. Dadurch entsteht eine höhenverstellbare Steckverbindung. Das äußere Rohr ist mit Vakuumkleber an einen Aluminiumflansch angeklebt, der durch drei Aluminiumschrauben am Deckel befestigt ist. Der Aluminiumflansch und das obere Alsinthrohr sind mit großen Fenstern zur Gasabfuhr versehen.

Im tiefer hängenden inneren Rohr befinden sich am unteren Ende zwei diametrale Bohrungen. Das elektrodenhaltende Glasrohr ist mit zwei identisch angebrachten Bohrungen versehen und kann durch die einen Alsinthstab am inneren Halterrohr befestigt werden. Dieser horizontal eingeschobene Verbindungsstab besitzt vier Sacklöcher, in die kleine Alsinthkapillaren eingelassen sind. Diese Querstecker fixieren den Elektrodenhalter gegen seitliches verrutschen.

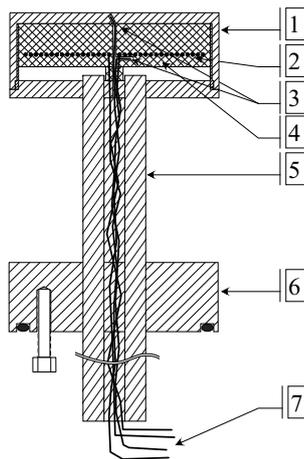


Abb. 5.4: Ein elektrisch beheizter Probenkopf für höhere Temperaturen. ($100^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$)

- (1) Verlötetes Probenkopfgehäuse aus Aluminium
- (2) Heizleiter
- (3) Mantelthermoelemente: direkt unter der Probe und am Heizleiter
- (4) Heizleiter-Halterung: Kupfer
- (5) Zuleitungen: für elektrische Leitungen und für die Luftzufuhr –abfuhr der Gegenkühlung
- (6) Anschlussflansch mit O-Ringdichtung und Befestigungsschrauben
- (7) Mantelthermoelemente und Zuleitungen zum Heizleiter

5.3.3 Probenköpfe

Auf Grund des modularen Aufbaus der Anlage ist es möglich, die Kathode und den Substrathalter relativ einfach auszuwechseln. Neben dem in Abbildung (5.3) dargestellten Probenkopf für niedrige Temperaturen ist in den Versuchen auch ein elektrisch beheizter Probenkopf für Temperaturen bis maximal 450 °C zum Einsatz gekommen (Abb. (5.4)). Die Heiztemperatur wird durch das als Gehäuse verwendete Aluminium begrenzt, die Druckfestigkeit des Aluminiums sinkt bei höheren Temperaturen dramatisch ab. Der Probenkopf besteht im Wesentlichen aus einem Heizdraht (Thermocoax Heizleiter Typ: SEI 15/50), der in einer Spirale durch eine Kupferplatte gewickelt ist. Das Gehäuse ist mit der Heizplatte durch Wärmeleitpaste (IBF Chemotechnik Elektronik GmbH; Typ: Ferrotherm BG) thermisch verbunden. Als Temperaturfühler werden die schon erwähnten Mantelthermoelemente verwendet. Um die Regelcharakteristik der Heizung zu verbessern, kann sie durch ein Aluminiumrohr mit Kühlluft rückgekühlt werden. Insgesamt ist der Probenhalter mit drei Röhren, zusätzlich zur Gegenkühlung noch eine Röhre für die elektrischen Zuleitungen und eine Röhre für die Luftabfuhr, auf einem Flansch befestigt.

Probenhalter für höhere Temperaturen können problemlos eingesetzt werden, wenn als Material Edelstahl oder für sehr hohe Temperaturen Keramik verwendet wird.

5.3.4 Aufbau der peripheren Baugruppen

Die nötige Peripherie zur Betreibung der Chlorgasentladung ist in Abbildung (5.5) dargestellt. Sie besteht aus den oben aufgelisteten Baugruppen, deren experimentelle Realisierung im Folgenden im einzelnen beschrieben wird.

Elektrische Leistungsversorgung und Kopplung: Die Radiofrequenz wird durch einen kommerziell erhältlichen Hochfrequenz-Generator (Hüttinger; Typ: PFG 300 RF) erzeugt und durch ein 3,66 m langes Koaxialkabel über ein Anpassungsnetzwerk („Matchbox“; Hüttinger, automatic tuning network; Typ: PFM1500A Ind.) zu einer Spule geleitet. In der Matchbox befinden sich zwei regelbare Kondensatoren (C_{load} und C_{tune}), die von dem Hochfrequenz-Generator automatisch positioniert werden. Am Hochfrequenz-Generator kann eine Leistung von maximal 300 W eingestellt werden. Die eingesetzte und die reflektierte Leistung sowie die Stellung der Kondensatoren in der Matchbox werden am Generator angezeigt. Die Matchbox und der RF-Generator können über eine serielle Schnittstelle durch einen PC ausgelesen und gesteuert werden.

Der spannungsführende Pol der Matchbox ist über ein etwa 4 cm breites Kupferblech mit dem unteren Ende der Spule verbunden. Aufgrund des Skin效ekts wird der Strom nur auf der Oberfläche der Zuleitung transportiert, daher ist ihre Oberfläche ausreichend groß gestaltet. Die Lage des Kupferbleches ist durch Teflonhalterungen fixiert. Die Induktionsspule besteht aus einem Kupferrohr (\varnothing 6mm), das in 5 Windungen zu einem etwa 5 cm langen Solenoid mit einem Innendurchmesser von 11 cm gebogen ist. Am unteren Ende fixiert sie die Nut eines gefrästen Teflonblocks, der elektrisch isolierend durch

Alsintstäbe mit einer Klemmvorrichtung an einer Stativstange befestigt ist. Das geerdete Ende der Spule ist mit einer Klemmung aus Kupfer an eine Stativstange befestigt. Um weitere Induktivitäten in der Erdleitung zu vermeiden, ist die Spule direkt mit dem Massepol der Matchbox durch ein geflochtenes Kupferband verbunden. Die Konfiguration ist in Abbildung (5.3) und (5.6) gezeigt.

Zur Abschirmung der Radiostrahlung ist der Reaktor komplett von einem Faraday-Käfig umgeben. Dazu sollte ein möglichst leitfähiges Material verwendet werden. Es kann gelocht sein, wenn die Löcher kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung sind und die durchschnittliche Dicke des Materials ausreichend groß ist. Die Intensität des elektromagnetischen Feldes nimmt im Metall exponentiell ab. Innerhalb der „Eindringtiefe“ nimmt die Intensität um den Faktor $1/e$ ab. Im realisierten Aufbau ist die Abschirmung aus gelochtem verzinkten Eisenblech gefertigt. Sie ist mit dem Massepol der Matchbox verbunden, der als zentraler Erdungspunkt des gesamten Aufbaus dient. Die sternförmige Verbindung aller Masseleitungen an eine Ableitung verhindert die Störung elektrischer Messungen durch Erdschleifen.

Gasversorgung: Als Gase werden Argon (Reinheit: 4.8), Stickstoff (4.0), Sauerstoff (2.0) und Chlor (2.8) verwendet. Der Gasfluss wird über Massendurchflussregler reguliert. Der Durchflussregler für Chlorgas (MKS; Typ 1179AX21CS1BV; 20 sccm) ist mit dem chemikalienbeständigen Viton gedichtet, dieses Material hat darüber hinaus eine geringe Permeabilität für Wasserdampf. Für Argon und den hauptsächlich zum Spülen benutzten Stickstoff wurden korrosionsempfindlichere Durchflussregler mit integriertem Absperrventil benutzt (MKS; Typ 1259CJ: Ar 50 sccm und N₂ 100 sccm). Die Durchflussregler steuert eine Mehrkanalkontrolleinheit (MKS; Typ 647B 4R1NE). An dieses Steuergerät ist ebenfalls das Manometer angeschlossen. Es kann als automatischer PID-Regler den Gasdruck über die Durchflüsse regulieren. Die Gasleitungen für die Inertgase bestehen aus Kupferrohr. Die Zuleitung zum 100 sccm MFC kann durch einen Dreiweghahn von Stickstoff auf Sauerstoff umgestellt werden.

Das Chlorgas wird aus einer Kleinflasche durch einen einstufigen Flaschendruckminderer für korrosive Gase (Linde; Typ FMD 500-21) entnommen. Der Druckminderer kann mit Stickstoff gespült werden. Das Chlorgas wird in Edelstahlrohre (Dockweiler; Typ VSR 80 6,35×1,22) weitergeleitet. Direkt hinter der Gasentnahme ist ein selbstkonstruierter Trockenturm mit Molekularsieben (4 Å) installiert. Der Turm besteht aus einem 100 mm hohen Edelstahltopf mit einem Durchmesser von 50 mm. Dieser ist mit einem O-Ring (Material: Viton; Technischer Handel Freudenberg) gedichteten Deckel verschlossen. Um das Eindringen von Staub aus dem Trockenturm oder aus den Leitungen in den Durchflussregler zu verhindern, ist vor diesem ein Partikelfilter (Swagelok, Inline Filter; Typ SS-4F-T7-2) angebracht. Die Verbindung zwischen den einzelnen Bauteilen der Gasversorgung ist entweder geschweißt oder geschieht über Klemmverschraubungen (Swagelok; B.E.S.T. Ventil-Fitting GmbH).

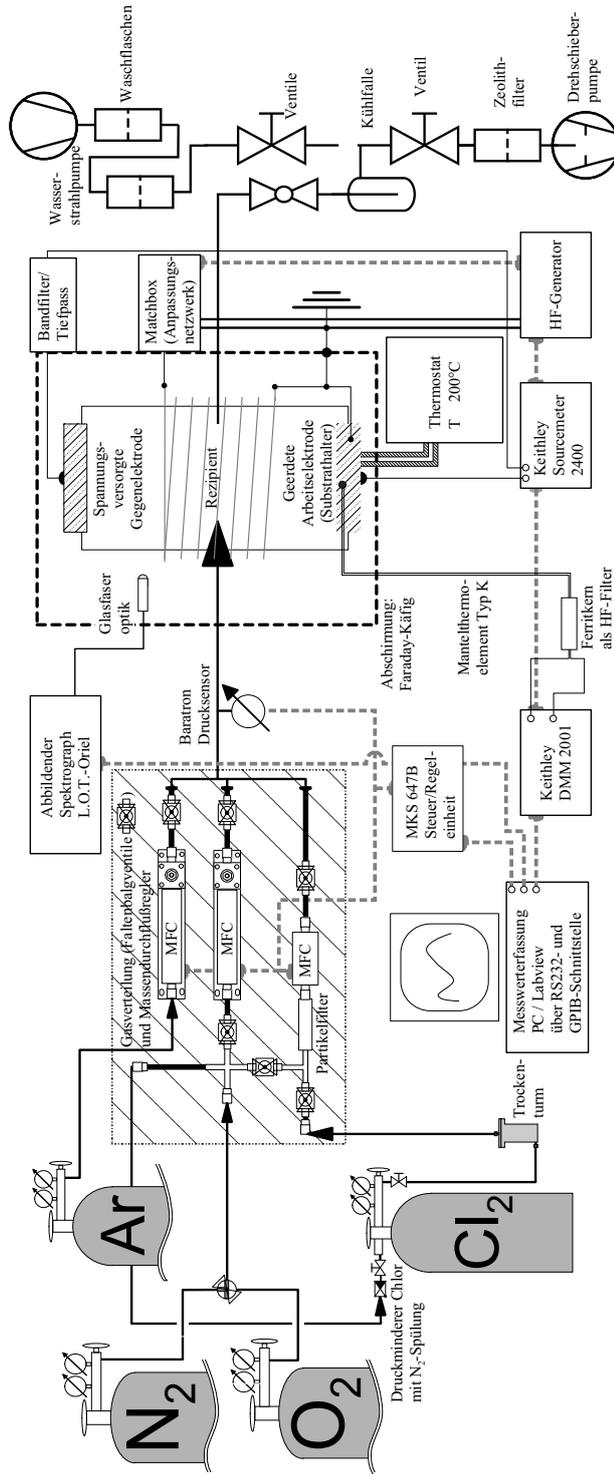


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit der Gasversorgung und allen Messgeräten.

Der Rezipient und die Durchflussregler können vom Chlorgasstrom abgetrennt und mit Inertgas gespült werden. Dazu sind die Gasflussregler auf einer Grundplatte montiert und untereinander verbunden. Diese Verbindungen können durch eingeschweißte Faltenbalgventile (Swagelok (Nupro); Typ SS-4BK-V51) verschlossen werden. Da keine Feuchtigkeit in die Chlorgasleitungen eindringen darf, wurde die Leckdichtigkeit mit einem Heliumlecksuchsystem (Pfeiffer; Typ HLT 150) und einer Schnüffelsonde überprüft. Die Abbildung (5.5) enthält einen detaillierten Plan der Gasversorgung.

Vakuunteil: Die Gase fließen durch Edelstahlkapillaren in ein kleines Mischgefäß, an diesem ist auch der kapazitive Druckaufnehmer (MKS Baratron; Typ: 122A) angebracht. Sie werden durch einen Wellschlauch aus Edelstahl in den Rezipienten geleitet und aus diesem über einen biegsamen PVC-Schlauch mit eingegossener Polyesterspirale (Pfeiffer Vakuum) aus diesem abgepumpt. Alle Vakuumverbindungen sind mit Kleinflanschen DN 16 ausgestattet. Als Vakuumpumpe wird eine zweistufige Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vakuum; Typ: DUO 008A) verwendet. Die Leistung der Vakuumpumpe kann mit einem Vakuumventil reduziert werden. Zum Schutz der Vakuumpumpe vor dem korrosiven Chlorgas ist eine Kühlfalle hinter dem Reduzierventil angebracht. Die mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kühlfalle besteht aus Glas und ist mit Glas-Metall-Übergängen (Swagelok; Typ: G304-8-GM-3) an die Vakuumschläuche angeflanscht. Die Kühlfalle hat eine dritte Öffnung, die mit einem gläsernen Kükenhahn verschlossen ist. Dieser Anschluss mit Schlaucholive dient zum Belüften und Entleeren der Kühlfalle. Hierzu wird sie von der Rotationspumpe durch ein weiteres Ventil getrennt. Das eingefrorene Chlor wird in der geöffneten Kühlfalle aufgetaut und durch eine Wasserstrahlpumpe in Waschflaschen gesaugt. Bei ausreichender großer Verdünnung disproportioniert Cl_2 im Wasser und kann so entsorgt werden. Zum weiteren Schutz der Vakuumpumpe und zur Verhinderung der Rückströmung von Ölnebeln in den Rezipienten ist eine Zeolithfalle (Leybold Vakuum, Feinvakuum Adsorptionsfalle; Typ FA 30-60) direkt auf dem Ansaugstutzen der Drehschieberpumpe installiert.

Im fertigen Aufbau lag der Basisdruck unterhalb der Messgrenze des Baratrons (10^{-3} mbar), weiterhin konnte die Leckdichtigkeit mit einem Helium-Lecksucher erfolgreich überprüft werden.

Elektrische Messungen und Spannungsversorgung: Im Versuchsaufbau sind ein Mehrkanal-Multimeter (Keithley; Typ: DMM 2001) und eine Strom-Spannungsquelle (Keithley; Typ: digital source meter 2400) integriert.

Das Voltmeter dient zum Auslesen der über RS 232 Schnittstellen analog ausgegebenen Betriebsparameter des Hochfrequenz-Generators und des Anpassungsnetzwerks. Weiterhin wird die Temperatur über die im Probenhalter integrierten Thermoelemente gemessen. Die Verbindung der Thermoelemente erfolgt zur Abschirmung der Störstrahlung durch Stecker mit integriertem Ferritkern (Newport Omega; Typ: OST-K-MF-FT).

Die Strom-Spannungsquelle (Sourcemeeter) dient zur galvano- und potentiostatischen

Kontrolle der plasma–elektrochemischen Experimente. Aus experimentellen Gründen ist die Masse über den geerdeten Faraday–Käfig an das Gehäuse angeschlossen. Dadurch ist das Potential des Substrats auf das Erdpotential festgelegt. Die spannungsführende Zuleitung ist an die Gegenelektrode angeschlossen. Die Funktion der Stromquelle wird durch hochfrequente Störstrahlung beeinträchtigt. Daher ist innerhalb der Abschirmung vor der Gegenelektrode ein Filter eingesetzt. Dieser RF–Filter besteht aus einer Kombination von Notch–Filter, Tiefpass und Ferritkern [Baggen(1991)]. Die elektrischen Leitungen bestehen aus Koaxialkabeln.

Temperaturregulierung des Substrathalters: Der Rezipient kann mit verschiedenen Substrathaltern ausgestattet werden. Bei den meisten Versuchen kam ein heiz– und kühlbarer Probenkopf, wie in Abbildung (5.3) dargestellt, zum Einsatz. Die Temperierung geschieht dabei durch beheiztes Silikonöl, das von einem Thermostat (Landgraf Laborgeräte, Fa. Huber; Typ: Polystat cc1) in Kupferrohren zum Probenkopf gepumpt wird. Alternativ kann statt des Thermostaten ein Kryostat angeschlossen werden und so mit einem geeigneten Kühlmittel eine Kühlung des Substrats erzielt werden. Die Temperatur des Öls wird nicht automatisch reguliert. Etwa 1 Stunde nach Einschalten des Thermostaten erreicht die Apparatur eine konstante Temperatur. Bei Erzeugung des Plasmas muss die Thermostattemperatur um etwa 5 °C verringert werden, nach etwa 20–30 Minuten stellt sich wieder ein stationärer Zustand ein. Die Temperatur wird bei den Versuchen von Hand nachgeregelt, dadurch kann sie bis auf etwa $\pm 0,5$ °C konstant gehalten werden. Der Thermostat kann bis zu 200 °C beheizt werden, die maximale Substrattemperatur beträgt etwa 160 °C. Bei hohen Temperaturen kommt es zur Erwärmung des gesamten Gehäuses und die entstehende Wärme muss mit „PC-Lüftern“ (Conrad Electronic) abgeführt werden. Die Wärmeausdehnung der Bodenplatte kann sonst das Glasrohr des Rezipienten zum Platzen bringen.

5.4 Plasmadiagnostik – Emissionsspektroskopie

Die augenscheinlichste Eigenschaft eines Plasmas ist sein mehr oder weniger intensives Leuchten. Aus Farbe, Intensität und Position der Plasmasäule lassen sich bereits mit dem bloßen Auge einfache Rückschlüsse über die Plasmadichte und Gasreinheit treffen. Eine Fotografie des Rezipienten unter den typischen experimentellen Bedingungen ist in Abbildung (5.6) dargestellt und vermittelt einen optischen Eindruck der verwendeten Entladung.

Die sichtbare Strahlung kann durch optische Emissionsspektroskopie quantitativ analysiert werden. Diese berührungsfreie in situ Methode misst die von angeregten Molekülen ausgesandten Photonen verschiedener Frequenz. Die Anregung zur Emission wird

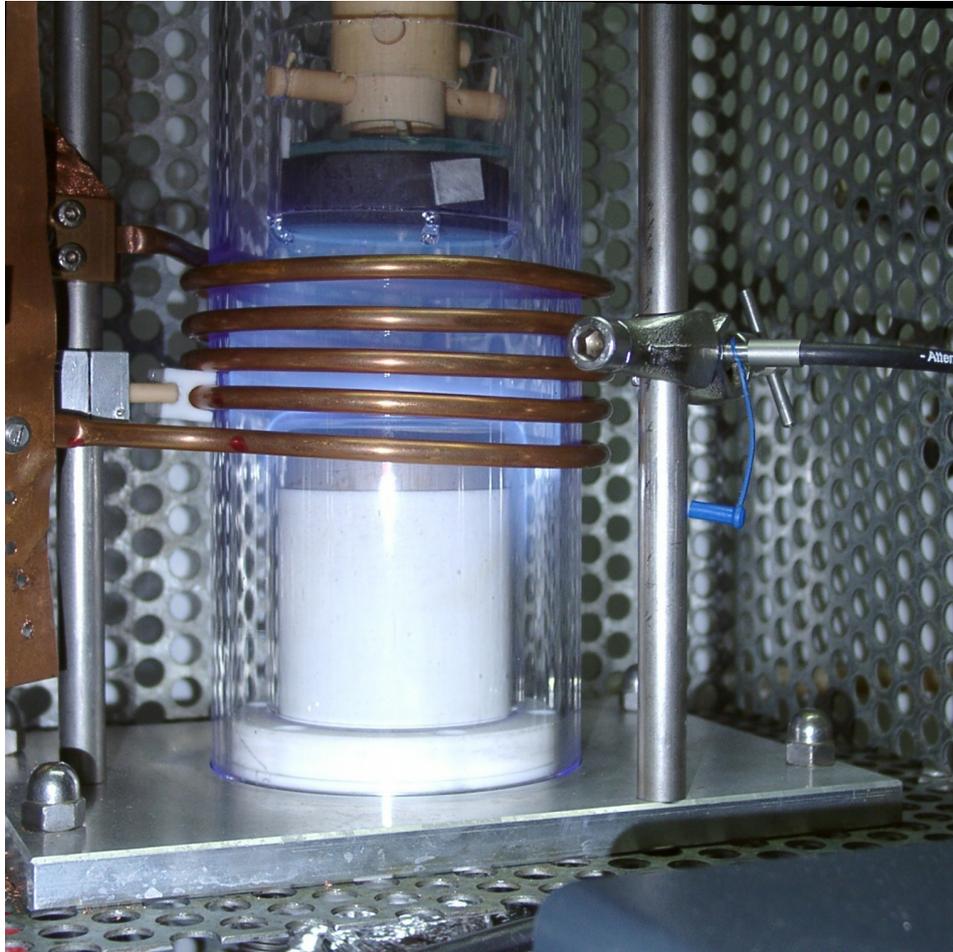


Abb. 5.6: Eine Fotografie des Versuchsaufbaus während eines plasmaelektrochemischen Oxidationsversuchs ($p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$) mit blau leuchtendem Chlorgasplasma. Die beschriebene Induktionsspule, die Anode und die Kathode mit Kathodenhalter sind zu erkennen. Die Graphitelektrode wird durch kleine Teflonstücke fixiert. Rechts befindet sich die Sammellinse zur Aufnahme eines Emissionsspektrums. Der Faradaykäfig ist teilweise entfernt und gibt den Blick auf das Entladungsrohr frei.

in kalten Plasmen praktisch nur durch Elektronenstöße (Gl. (R 3.3) und (R 3.4)) verursacht. Die Emission ausgehend von einer Spezies ist zu ihrer Konzentration proportional [Gottscho(1984)]:

$$I_A = \alpha_A^{e^-} \cdot {}^1N_A \quad (5.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\alpha_A^{e^-}$ ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, die durch ein Integral über die Elektronenenergie E ausgedrückt wird:

$$\alpha_A^{e^-} = K(\lambda) \cdot \int_0^\infty Q(p, {}^1N_{e^-}) \cdot \sigma_A^{e^-}(E) \cdot {}^1N_{e^-}(E) dE \quad (5.2)$$

Hierin ist

$K(\lambda)$: Eine Konstante, die von der Empfindlichkeit des Spektrographen abhängt. Die Effizienz der Lichteinkopplung eines Gittermonochromators ist stark von der Wellenlänge abhängig.

$\sigma_A^{e^-}(E)$: Reaktionsquerschnitt für die Anregung der emittierenden Spezies (A-Atom) durch die Stoßreaktion mit Elektronen der Energie E .

${}^1N_{e^-}(E)$: Energieabhängige Elektronendichte im Volumen, dass durch den Detektor erfasst wird (lokale Elektronenenergieverteilungsfunktion).

$Q(p, {}^1N_{e^-})$: Quantenausbeute für die Emission aus dem angeregten Zustand des Atoms A^* in Abhängigkeit vom Gasdruck und der Elektronendichte. ($0 \leq Q(p, {}^1N_{e^-}) \leq 1$)

Durch diese Betrachtung wird deutlich, dass $\alpha_A^{e^-}$ nicht konstant ist. Sie ist stark von der Bandenlage und der chemischen Natur der untersuchten Spezies abhängig. In einem begrenzten Parameterbereich ist die Intensität einer Bande allerdings der Konzentration der emittierenden Spezies proportional, wenn die Anregung aus dem Grundzustand erfolgt.

Komplizierter ist die Beschreibung der Lichtemission von Molekülen. Die spektroskopischen Auswahlregeln verbieten bestimmte elektronische Übergänge. Erlaubte elektronische Übergänge werden in aller Regel durch Rotations- und Schwingungsübergänge überlagert. Während die elektronischen Übergänge eine Energie von einigen eV bis 10 eV haben, beträgt die Differenz der untersten Energieniveaus der Vibration wenige zehntel bis 1 eV, die der Rotation 0,001–0,01 eV. Im Neutralgas ist bei Raumtemperatur (0,0254 eV) nur die Rotation angeregt. Energiereiche Elektronen können aber alle Zustände anregen. In einem nicht hoch aufgelösten Spektrum sind Molekülbanden daher stark verbreitert.

Der Reaktionsquerschnitt für die Elektronenstoßanregung von negativ geladenen Ionen ist wegen der Coulomb–Abstoßung klein. Damit ist die Mindestenergie für diese Stöße sehr groß, nur sehr energiereiche Elektronen können Anionen anregen. Die Lichtemission der negativen Teilchen ist daher sehr schwach und meist nicht messbar.

Nicht nur Elektronenstöße können zur Anregung führen, sondern auch die Adsorption von Licht. In der Praxis werden heutzutage Laser zur optischen Anregung benutzt, diese Untersuchungsmethode wird als *Laser induzierte Fluoreszenz (LIF)* [Sawin(1987c)] bezeichnet. Die hohe Kohärenz des Lasers ermöglicht eine ortsabhängige Spektroskopie auch an negativ geladenen Teilchen.

Die Untersuchung der Elektronentemperatur und ihrer Verteilung ermöglicht die „*optical emission actinometry*“ (OEA) [Donnelly(1996)]. Dabei wird eine geringe Menge Inertgas, das einen ähnlichen Stoßquerschnitt wie die untersuchte Spezies hat, in das Plasma gegeben. Der genaue Anteil des Inertgases im Plasma ist dabei bekannt, es dient als interner Standard zur Bestimmung der absoluten Konzentration von Plasmabestandteilen.

5.4.1 Der Spektrograph

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Spektrographen MS260i der Firma L.O.T. Oriol durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen automatisierten 1/4 m Monochromator. Ein Computerprogramm steuert den Spektrographen, es stellt auch Routinen zur Auswertung der Spektren bereit. Das Licht wird durch eine kleine Linse gesammelt und über eine Glasfaser in den Monochromator eingekoppelt. Es kann an verschiedenen Plangittern gebeugt werden. Die für die Untersuchungen verwendeten Plangitter haben eine Strichzahl von 1200 l/mm (Modell 77742) und 2400 l/mm (Modell 77740). Das höher auflösende Gitter besitzt einen Bandpass von etwa vierzig nm. Aus physikalischen Gründen kann es nur Licht bis zu einer oberen Wellenlänge von 700 nm beugen. Das Gitter mit der halben Strichzahl hat einen doppelt so großen Bandpass, seine Effizienz ist mit 80% um 15 Prozentpunkte größer. Diese Effizienz ist bei beiden Gittern stark von der Wellenlänge abhängig und nimmt bis auf 20% innerhalb des nutzbaren Wellenlängenbereichs ab. Dagegen ist der Bandpass nur im geringen Maß von der Wellenlänge abhängig.

Als Detektor ist eine digitale Kamera (16 bit CCD mit 1024×256 Pixel; Andor Technology; Typ: DV420) angeschlossen. Daher ergibt sich die spektrale Auflösung aus dem Bandpass dividiert durch die Spaltenzahl der Kamera. Der CCD–Kamerachip wurde bei den Messungen durch eine integrierte Peltierkühlung auf etwa -65 °C gekühlt.

Die Kalibration der Wellenlänge erfolgt durch die Steuerungssoftware automatisch; sie ist auf wenige nm genau. Die Kalibration eines Spektrums kann durch manuelles

Zuordnen einiger bekannter Spektrallinien weiter verbessert werden. Die Intensität einer Emissionsbande wird in dieser Arbeit aus der Fläche einer Spektrallinie bestimmt, es ergeben sich allerdings kaum Unterschiede zu den aus der Linienhöhe ermittelten Intensitäten.

5.5 Emissionsspektrum des Chlorgasplasmas

Eine Reihe von experimentellen Arbeiten beschäftigen sich mit dem optischen Emissionsspektrum von Chlorgas, es ist bereits intensiv spektroskopisch charakterisiert worden. Einige dieser Arbeiten sind in Tabelle (5.2) zusammen mit den verwendeten Emissionsbanden referiert. Eine Übersicht über weitere Arbeiten findet sich bei [Olthoff(1999)].

Linienlage / nm	Spezies	Übergang	Quelle
258	Cl ₂	${}^3\Pi_g \longrightarrow {}^3\Pi_u$ (Laseremission)	[Donnelly(1996)]
305	Cl ₂	$\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}_2(4s\sigma_g^1\Pi_g) + e^-$	[Donnelly(1998a)]
306	Cl ₂	$\text{Cl}_2(4s\sigma_g^1\Pi_g) \rightarrow \text{Cl}_2({}^1\Pi_u) + h\nu$	[Donnelly(1996)]
384,4 385,1 386,1	Cl ⁺	$4p^5D^0 \longrightarrow 4p^5P$	[Donnelly(1985)]
413,3	Cl ⁺	$4p'^1D \longrightarrow 4s'^1D^0$	[Donnelly(1985)]
408 430 455	Cl ₂ ⁺	$\text{Cl}_2^+ + e^- \rightarrow \text{Cl}_2^+(A^2\Pi_u) + e^-$ $\text{Cl}_2^+(A^2\Pi_u) \rightarrow \text{Cl}_2^+(X^2\Pi_g) + h\nu$	[Donnelly(1985)]
741,4	Cl	$4p^2P^0 \longrightarrow 4s^4P$	[Donnelly(1985)]
725,7 754,7	Cl	$4p^4S^0 \longrightarrow 4s^4P$	[Donnelly(1985)]
792,4	Cl	$4p^2P^0 J' = 3/2$	[Donnelly(1998b)]
822,0	Cl	$4p^2D^0 J' = 3/2$	[Donnelly(1996)]
822,2	Cl	$4p^2D^0 J' = 5/2$	
837,6	Cl	$4p^2D^0 J' = 7/2$	[Sawin(1987a)]

Tabelle 5.2: Referierte Arbeiten zur optischen Emissionsspektroskopie an Chlorgasplasmen. Für die Moleküle sind die Reaktionen, die zur Emission führen aufgelistet. Die Atombanden sind elektronischen Zuständen zugeordnet.

Ein vollständiges Spektrum einer Gasentladung lässt sich mit dem hier verwendeten Spektrographen nur aus Einzelspektren zusammensetzen. Dazu wurden möglichst hoch aufgelöste Spektren mit „überlappenden“ Spektralbereichen aufgenommen. Vom

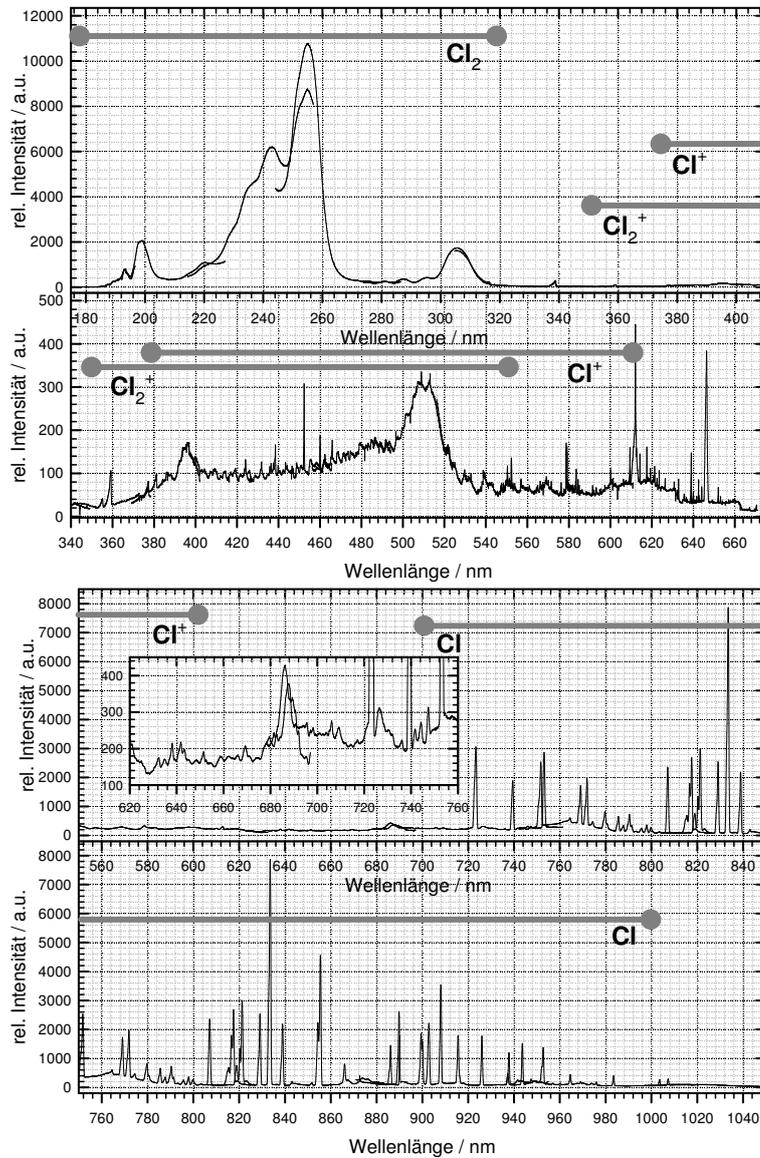


Abb. 5.7: Das Emissionsspektrum eines RF-Chlorgasplasmas ($p_{\text{Cl}_2} = 1,5$ mbar, $P_{\text{RF}} = 50$ W). Das oben abgebildete höher aufgelöste Emissionsspektrum der Chlorgasentladung im Bereich von 180–670 nm enthält die Molekülbanden von Cl_2 und Cl_2^+ . Das Spektrum ist aus einzelnen Spektren, die jeweils einen Bandpass von etwa 40 nm haben, zusammengesetzt. Einige Banden höherer Ordnung sind bei genau verdoppelter Wellenlänge der Bande 1. Ordnung zu erkennen.

Im unteren Teil ist das Spektrum im Bereich von 550–1050 nm abgebildet. Die Linienbanden stammen von Chlorradikalen und –kationen. Der Bandpass der einzelnen Spektren beträgt 84 nm.

Die Spektren sind wie im Text beschrieben anhand der Intensitäten überlappender Banden skaliert worden.

Autor wurde ein Programm geschrieben, das die Flächen innerhalb der gemeinsamen Wellenbereiche der Teilspektren integriert und die relative Intensität eines Spektrums so skaliert, dass beide Flächen gleich groß sind. Auf diese Weise wird die von der Wellenlänge abhängige Empfindlichkeit des Spektrographen teilweise ausgeglichen. Entsprechend gewonnene Emissionsspektren sind in Abbildung (5.7) dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeit des Spektrographen bei unterschiedlich eingestellten Wellenbereichen kommt es stellenweise zum Überschneiden der Linien.

Alle Linien lassen sich dem Chlorgas zuordnen. Die Atombanden sind in einer frei zugänglichen Internetdatenbank [NIST] verzeichnet. Die komplexere Emission des Chlormoleküls kann mit Hilfe des Potentialdiagramms [Peyerimhoff(1981)] erklärt werden. Die relativ zahlreichen Banden lassen sich stark vereinfacht in Gruppen den einzelnen Plasmaspezies zuordnen:

Cl_2 : bis 310 nm; intensive und breite Banden

Cl_2^+ : 350–550 nm; stark entartete und relativ intensitätsschwache Banden. Nur einzelne Bandenköpfe heben sich ab [Huberman(1966)].

Cl I: 700–1000 nm; intensive Linienbanden

Cl II: 375–610 nm; Linienbanden des Chlorkations

Zur Untersuchung des Plasmas wurden hauptsächlich die Banden bei 305 nm (Cl_2), bei 413 nm (Cl^+), bei 430 nm (Cl_2^+) und bei 822/837 nm (Cl) benutzt. Diese Emissionen erfolgen aus dem Grundzustand und sind direkt proportional zu den Konzentrationen der nicht angeregten Spezies (siehe Tabelle 5.2).

Die am Chlorgasplasma durchgeführten optischen Emissionsmessungen ermöglichen somit die Bestimmung der relativen Dichten von angeregtem Neutralgasteilchen, Radikalen und Kationen.

5.6 Durchführung der Experimente

Um eine möglichst genaue Kontrolle der Experimente zu gewährleisten, werden alle experimentellen Parameter von einem Computer ausgelesen und elektronisch gespeichert. Die Datenerfassung erfolgt durch ein selbst geschriebenes Programm auf der Basis von Labview®. Angesteuert werden der Massenflussregler, das Voltmeter und die Stromspannungsquelle. Das Voltmeter dient zum Auslesen des Thermoelements sowie der Betriebsparameter des Hochfrequenz-Generators und des Anpassungsnetzwerks. Der Gasdruck, die Gasflüsse und die Stromspannungsquelle werden durch das Programm gesteuert. Ein typisches Messprotokoll eines Oxidationsversuchs ist in Abbildung (5.8) wiedergegeben.

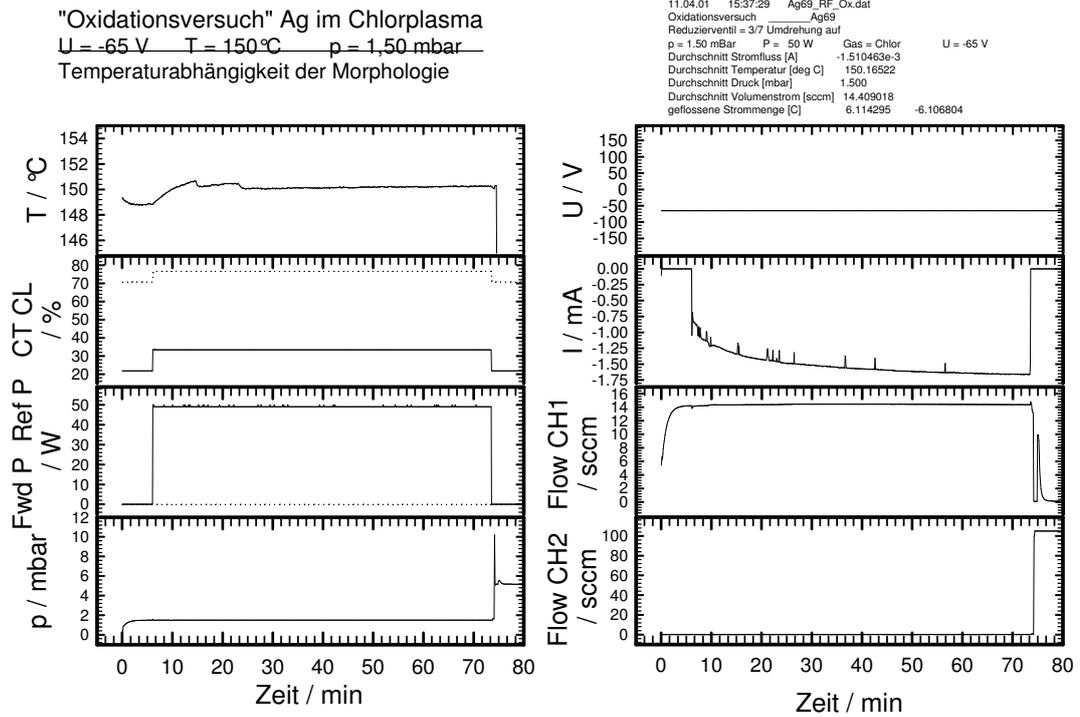


Abb. 5.8: Grafische Darstellung der aufgenommenen Messwerte während eines typischen Oxidationsversuchs: (links von oben nach unten) Substrathaltertemperatur; Position der Matchbox-Kondensatoren; eingespeiste und reflektierte RF-Leistung; Druck; (rechts von oben nach unten) Spannung; Stromfluss; Durchflussmenge des Chlorgases und des Spülgases. Nach dem Einschalten der RF-Leistung ändert sich die Leitfähigkeit des Plasmas etwa 20 Minuten lang deutlich, danach wird langsam ein stationärer Zustand erreicht. Zum Beenden des Versuchs wird die Chlorgaszufuhr geschlossen und Spülgas durch die Durchflussregler in die Apparatur geleitet.

Vor jedem Versuch wird der Rezipient in einem möglichst großen Gasstrom (≈ 65 sccm bei 2,5 mbar) mit einem Sauerstoffplasma gereinigt. Erst danach erfolgt der Einbau der Proben in die Apparatur.

Im „Ruhezustand“ öffnet ein Steuerprogramm in kurzen Intervallen die Durchflussregler, die zu diesem Zeitpunkt an die Spülgasleitung angeschlossen sind. Der Druck in der Apparatur ändert sich dadurch ständig. Diese Druckspülung befreit die Apparatur auch von an den Wänden adsorbierten Gasresten äußerst effizient.

5.6.1 Kinetische Messungen

Die verwendeten Silbersubstrate wurden aus einer polykristallinen Silberfolie ($d = 0,5$ mm; 99,9% Chempur Feinchemikalien) ausgestanzt. Die Silberscheiben mit einem Durchmesser von 15 mm werden mit Siliciumcarbid-Schleifpapier plan geschliffen, um anschließend eine Seite dieser Scheibchen mit Diamantpolitur (bis $0,25 \mu\text{m}$) zu polieren.

Nachdem der Substrathalter temperiert ist, wird die Chlorgaszufuhr geöffnet. Durch die PID-Regelung des Gasstromes wird der gewählte Druck innerhalb von etwa 2 Minuten eingestellt. Beim Erreichen des Sollwerts wird die RF-Quelle eingeschaltet. Dadurch steigt die Substrathaltertemperatur langsam an, sie wird am Thermostaten nachgeregelt.

Zum Beenden des Versuchs wird der Chlorgasstrom hinter dem Masseflussregler durch das Faltenbalgventil geschlossen und die RF-Leistungsversorgung ausgeschaltet. Nachdem das restliche Chlor aus den Leitungen und dem Rezipienten abgepumpt ist, werden sie mit Stickstoffgas gespült. Anschließend werden die Ventile zwischen Vakuumpumpe und Rezipienten geschlossen und die Apparatur mit N_2 geflutet. Nachdem das aufgefangene Cl_2 aus der Kühlfalle mithilfe der Wasserstrahlpumpe entfernt wurde und die Apparatur abgekühlt ist, wird das Substrat ausgebaut.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden zunächst die Massen der Probe vor und nach einem Versuch bestimmt. Die gesuchte Schichtdicke ergibt sich mittels einer einfachen geometrischen Berechnung aus der Gewichts Differenz:

$$\text{Schichtdicke} = \frac{\text{Differenzmasse } (\hat{=} \text{ Chlormasse})}{\text{Molmasse Cl}} \cdot \frac{\text{Molvolumen AgCl}}{\text{oxidierte Substratfläche}} \quad (5.3)$$

Dabei wird angenommen, dass uniforme und dichte Schichten mit der Dichte des Materials unter Standardbedingungen entstehen. Die Fehlergrenze beider Einzelwägungen beträgt $\pm 0,05$ mg, daraus ergibt sich ein Fehler der Schichtdickenbestimmung von etwa $\pm 0,93 \mu\text{m}$. Bei einigen Messungen wurde dieser Fehler durch eine mehrfach wiederholte Wägung der Proben und somit einer statistischen Bestimmung der Probenmasse deutlich reduziert.

5.6.2 Morphologische Untersuchungen

Die Versuche wurden wie im vorherigen Abschnitt beschrieben durchgeführt. Morphologische Untersuchungen wurden ex situ mit verschiedenen Rasterelektronenmikroskopen (REM) am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (Universität Hannover), am Institut für experimentelle Unfallchirurgie und am Physikalische Chemischen Institut (jeweils Justus-Liebig-Universität Gießen) durchgeführt. Um mögliche Verunreinigungen zu analysieren, wurde bei jeder elektronenmikroskopischen Untersuchung eine Elementaranalyse mittels energiedisperser Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Die beiden Geräte an der Justus-Liebig-Universität waren hochauflösende REM mit einer Feldemissionskathode, die bei niedrigen Beschleunigungsspannungen betrieben werden können. Dadurch war eine Beschichtung der Proben für die Bildaufnahme nicht nötig. Mit Hilfe eines EDX-Detektors konnte daher auch die Konzentration von Kohlenstoff als mögliche Verunreinigung detektiert werden.

5.6.3 Messungen der U–I Charakteristik und von Emissionsspektren

Als Arbeitselektrode dient bei diesen Messungen ein dünnes Platinblech, das auf dem Substrathalter gelegt wird. Die Plasmaparameter ändern sich nach Einschalten der RF-Leistung einige Zeit lang, deshalb wird das Plasma etwa 1 Stunde vor Beginn jeder Messung gezündet.

Zur Messung der U–I Charakteristik wird der Stromfluss bei jeder Spannung 10–20 mal gemessen, aus den letzten Werten dieser Messreihe wird der fließende Strom als Mittelwert gebildet. Danach stellt das selbst geschriebene Messprogramm einen neuen Spannungswert ein. Die gesamte Messung dauert somit etwa 20–30 Minuten.

Die Emissionsspektren wurden entweder lokal oder integral über ein größeres Volumen aufgenommen. Zur Durchführung der Orts aufgelösten Messung wurde das Licht mit einer Sammellinse möglichst dicht am Rezipienten aufgefangen. Die andere Messung wurde mit dem Lichtleiter ohne Linse in einem größeren Abstand vom Rezipienten durchgeführt. Die Aufnahmedauer wurde immer so eingestellt, dass die Empfindlichkeit des Detektors (CCD-Kamera) fast komplett ausgesteuert wurde.

5.7 Nebenreaktionen und mögliche Prozessparameter

Zur Diskussion möglicher Nebenreaktionen bietet sich ein Vergleich mit zwei industriell verbreitet Konkurrenzprozessen zur Plasmaoxidation an: dem *Sputter-Coating* und dem *Plasmaätzen*. Die für eine plasma-elektrochemische Reaktion verwendbaren Prozessparameter werden im starken Maß durch diese Konkurrenzreaktionen begrenzt. In jedem Plasmaprozess kommt es zum Absputtern von Material an den Wänden und verstärkt an kathodisch geschalteten Elektroden. Daneben sind Plasmen auch chemisch sehr aggressive Medien, die stets Substanzen aus dem Reaktor „ätzen“ können.

Das Substrat kann daher durch die Verunreinigung der Gasphase verschmutzt werden. Im realisierten Aufbau traten in ersten Versuchen Verunreinigungen mit Teflon und Kohlenstoff auf. Eine typische Oberflächenmorphologie einer stark verunreinigten AgCl-Schicht ist in Abbildung (5.9) dargestellt.

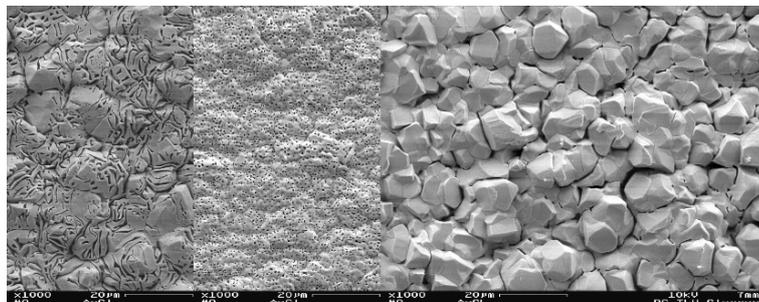


Abb. 5.9: Verschiedene Oberflächenmorphologien von Proben, die während plasmaelektrochemischer Versuche verunreinigt wurden. Die experimentellen Bedingungen waren bei allen Versuchen gleich.

Um eine ungewollte Verunreinigung der Probe zu vermeiden, wurde zunächst die Durchflussrate des Betriebsgases erhöht. Dadurch bleibt das Gas im Verlauf eines Versuchs relativ rein. Zusätzlich wurden der Elektrodenabstand und der Druck erhöht. Als letztes wurden Windungszahl und Lage der Induktionsspule so weit verändert, dass das Plasma weder im Bereich der Kathode noch im Bereich der verwendeten Tefloneinbauten eine hohe Dichte besitzt.

Um alle Nebenreaktionen möglichst weit zurück zu drängen, wurde versucht, die Bedingungen durch eine geringe Plasmaleistung allgemein „mild“ zu halten. Dabei sollten die elektrolytischen Eigenschaften des Plasmas erhalten bleiben.

Die relative lokale Dichte des optimierten und erfolgreich verwendeten Plasmas wurde durch optische Emissionsspektroskopie gemessen und ist in Abbildung (5.10) dargestellt.

Weiter begrenzt wird der Druck-, Leistungs- und Spannungsbereich, in dem die Anlage benutzt werden kann, durch Plasmainstabilitäten. Bei niedrigem Druck ($p \lesssim 0,15$ mbar) treten koronale Entladungen am Gehäuse oder an der Kathode auf. Sie führen zu einem schlagartigen Ansteigen der Stromdichte. Diese Kurzschlüsse der Plasmarandschicht werden durch eine symmetrische Gaszufuhr und eine mechanisch stabile Isolierung des Reaktorhauses verringert.

Neben Verunreinigungen der Probe kam es auch zur Verunreinigung des Rezipienten. Durch die langsame Beschichtung des Glasrohrs im Bereich der RF-Spule mit einem dunklen Belag änderten sich auch die Plasmaparameter von Versuch zu Versuch langsam. Die Verunreinigung konnte, wie schon beschrieben, durch die Reinigungsprozedur mit

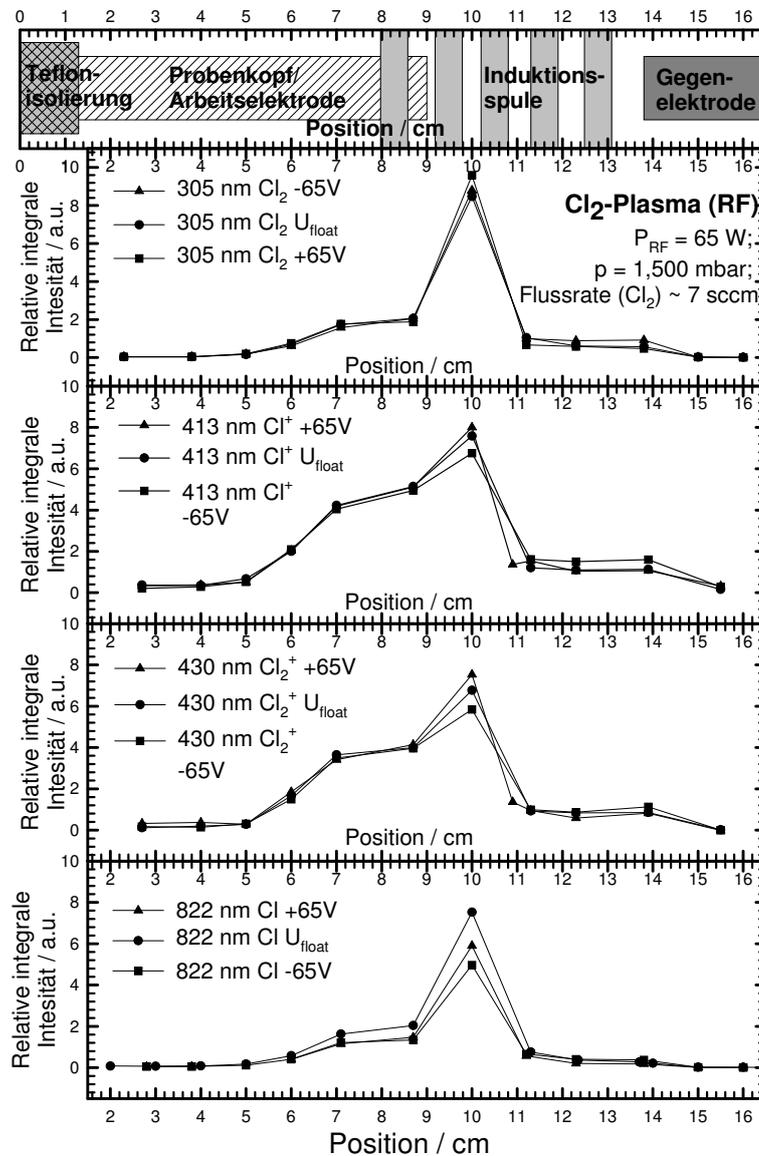


Abb. 5.10: Abhängigkeit der Intensität verschiedener Banden des Chlorgasplasmaspektrums von der Position relativ über der Bodenplatte bei drei verschiedenen eingestellten DC-Biaswerten. Die Banden der verschiedenen Spezies sind beliebig zueinander skaliert, eine genaue Untersuchung der Wirkung des DC-Bias auf das Plasma mittels Emissionsspektroskopie erfolgt jedoch in Kapitel 6. In der obersten Grafik sind die ungefähren Positionen einiger Bauteile an der Stelle der Emissionsmessungen eingezeichnet.

einem Sauerstoffplasma oder in „hartnäckigen“ Fällen durch die Reinigung mit einer verdünnter oxidierender Säure beseitigt werden. Durch Plasmaätzen kam es trotzdem zu einer bleibenden Veränderung des Glasrohrs, da es im Laufe der Zeit etwas blind wurde.

Im vom Autor selbst konstruierten Aufbau wurden letztlich erfolgreich Plasmaexperimente bei einem Druck von wenigen zehntel bis zu 10 mbar durchgeführt. Ein Plasma kann dabei mit etwa 3 Watt bis 300 Watt Leistung erzeugt werden. Eine beliebige zusätzliche DC-Spannung kann an das Substrat angelegt werden, um gezielt Strom durch dieses fließen zu lassen. Dabei wird die Reinheit des Prozesses durch einen ausreichend hohen Gasdurchfluss gewährleistet. Die Substrattemperatur kann durch Kühlung auf unter 0 °C abgesenkt werden. Mit Hilfe des geheizten Probenkopfs wurde eine maximale Substrattemperatur von 400 °C erreicht. Durch eine veränderte Heizung können aber Temperaturen bis weit über 1000 °C erzeugt werden.

Im solchermaßen betriebenen Aufbau konnten Produktschichten mit einer großen lateralen Uniformität erzeugt werden.

6 Gasplasmen in der Elektrochemie

In diesem Kapitel wird hauptsächlich die Verwendung von Gasplasmen im elektrochemischen Kontext untersucht. Dazu werden zunächst einige Originalarbeiten diskutiert, in der dieser experimentelle Ansatz verfolgt wird. Es folgt eine theoretische Beschreibung der U-I Charakteristik eines Plasmas. Danach werden die eigenen experimentellen Untersuchungen der elektrolytischen Eigenschaften der verwendeten Gasentladungen vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels steht die Beschreibung der durchgeführten Experimente zur Kinetik plasma-elektrochemischer Reaktionen.

6.1 Beispiele experimenteller Vorarbeiten

Die Idee zur Nutzung von Plasmen als elektrische Leiter ist schon früh entstanden und in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. In einer Reihe von technischen Produkten werden Plasmen als elektrische Leiter benutzt. Das sicher bekannteste Beispiel ist die Leuchtstoffröhre. Zur Einführung wird eine Auswahl an Arbeiten vorgestellt, in denen Plasmen als stromführendes Medium innerhalb der Elektrochemie benutzt werden. Diese Arbeiten an Silbersubstraten zeigen, wie die Plasmaoxidation an Metallen bereits früh innerhalb der Plasmachemie untersucht wurde.

Die möglicherweise erste Arbeit, in der Elektrochemie mit Plasmen betrieben wurde, stammt aus dem Jahr 1887. Wie in vielen anderen sehr frühen Arbeiten wird dabei eine Koronaentladung an Luft benutzt. GUBKIN [[Gubkin\(1887\)](#)] erhielt aus einer AgNO_3 -Lösung durch eine plasma-elektrochemische Reduktion auf der Lösemitteloberfläche feinverteiltes Silber.

Eine weitere frühe Arbeit an Silber wurde im Jahr 1938 veröffentlicht [[Güntherschulze\(1938\)](#)]. Es wurde erneut eine Koronaentladung benutzt, um Silberdrähte zu oxidieren. In Abhängigkeit von der Feuchte der verwendeten Luft werden verschiedene Produkte gebildet. Die Oxidationsgeschwindigkeit des in trockener Atmosphäre entstehenden Ag_2O ist konstant, sie wird als „elektrochemisch“ bezeichnet. In feuchter Luft entsteht AgNO_3 gemäß einer diffusionskontrollierten Kinetik (parabolisches Wachstumsgesetz).

Die technisch etwas schwieriger zu realisierenden DC-Glimmentladungen sind erst später zur Plasmaoxidation benutzt worden. Aus dem Jahr 1957 stammt ein Experiment

zur Plasmaoxidation von Silber [Suzuki(1957)], als Produkt dieser Plasmaoxidation an Luft wurde nur Ag_2O gefunden.

An anderen Metallen sind ähnliche Untersuchungen durchgeführt worden. Eine Übersicht über einige Veröffentlichungen liefert [Gourrier(1981)].

Technisch relevant geworden ist die Nitridierung von Industriestählen und die Oxidation von Silicium¹. Der erstgenannte Prozess wird z.B. in der Automobilindustrie zur Modifikation der Oberflächenhärte und als Korrosionsschutz für verschiedene Bauteile verwendet.

Die Siliciumoxidation ist ein Prozessschritt in der Fertigung von integrierten Schaltungen („metal-oxide-semiconductor field effect transistor“ *MOS-FET*). Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung dieses Bauteils ist die Plasmaoxidation von Silicium sehr gut untersucht. Eine etwas ältere Übersicht bietet die Referenz [Ray(1981)], eine neuere Zusammenfassung von Experimenten findet sich in [Hess(1999)]. Wie bereits früh erkannt wurde, kann ein Gasplasma die Rolle eines „trockenen“ Elektrolyten in Ätzprozessen übernehmen. Weiterhin lassen sich die Ladungsträgerflüsse innerhalb des SiO_2 durch elektrische Felder beschleunigen. Eine stärker praktisch und eine stärker theoretisch ausgerichtete Arbeit aus der Halbleiterforschung wird im folgenden kurz vorgestellt.

Der Einfluss eines DC-Bias auf die Oxidationsgeschwindigkeit in RF-Plasmen wurde unter anderen von Nakamura et. al. [Kamioka(1996)] anhand von Silicium und Sauerstoff experimentell untersucht. Durch ellipsometrische Messungen wurde eine Vergrößerung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei anodischen und kathodischen Potentialen festgestellt. Die Oxidationsgeschwindigkeit von dickeren Oxidschichten ($\gtrsim 3\text{--}5\text{ nm}$) wird hingegen nur durch einen positiven Bias beschleunigt. Dieses Ergebnis wird durch die elektrische Drift von Sauerstoffanionen im SiO_2 erklärt.

Nach [Choksi(1992)] kann die Oxidationskinetik von Silicium mikroskopisch folgendermaßen beschrieben werden: Neutrale Sauerstoffatome werden auf der Siliciumoberfläche adsorbiert. Daneben werden einige sehr „schnelle“ Radikale aus dem Plasma in die Siliciumoberfläche implantiert. Diese Radikale werden durch den begleitenden Elektronenbeschuss reduziert. Aus der mit Sauerstoff übersättigten Schicht unter der Oberfläche bewegen sich die Anionen anschließend im elektrischen Feld über Zwischengitterplätze durch das Oxid. Das elektrische Feld kann dabei extern gesteuert oder durch die Selbstaufladung der Plasmarandschicht entstanden sein.

Weitere Arbeiten zur Plasmaoxidation von Silicium bei verschiedenen experimentellen Bedingungen finden sich in den oben genannten Übersichtsartikeln.

¹Diese beiden Prozesse werden immer noch intensiv untersucht. Eine Suche im Science Citation Index nach den Begriffen „plasma oxidation“ und „plasma nitriding“ zeigt, dass in den letzten Jahren durchschnittlich etwa 2–3 Arbeiten pro Monat zu den jeweiligen Themen erschienen sind. Die Beeinflussung der Oxidation durch elektrische Felder wird als „plasma anodization“ oder „plasma anodic oxidation“ bezeichnet und ist weit weniger stark untersucht.

In neuerer Zeit wird die Plasmaoxidation von Kupfer in Chlorgasplasmen untersucht. Ausschlaggebend ist dafür die technische Relevanz dieser Reaktion: Bei der Fertigung integrierter Schaltungen wird zur Verbindung einzelner elektrischer Bauelemente Aluminium verwendet. Dieses Leitermaterial wird jedoch inzwischen zunehmend durch das leitfähigere Kupfer ersetzt.

Die bisher übliche Technik zur Erzeugung der Leiterbahnen besteht im Aufbringen einer uniformen Aluminiumschicht. Durch Plasmaätzen wird das nicht für Leiterbahnen benötigte Material entfernt. Dabei wird das Aluminium zu einem flüchtigen Chlorid oder Fluorid oxidiert und innerhalb der Vakuumapparatur durch einen starken Gasstrom abtransportiert.

Die bestehenden Fabrikationsanlagen können weiter genutzt werden, wenn es gelingt Kupfer in Chlorgasentladungen zu bearbeiten [Lee(1998)]. Kupfer lässt sich allerdings erst bei höheren Temperaturen ($T > 220$ °C) plasmaätzen [Miyazaki(1997)]. Die Kinetik und die morphologische Entwicklung der Kupferchloridbildung sind bisher wenig untersucht worden. In den vorliegenden Untersuchungen [Kuo(2001), Lee(2001)] sind keinerlei festkörper–elektrochemische Aspekte berücksichtigt worden.

Silber besitzt von allen Metallen die höchste elektrische Leitfähigkeit und ist als Verbindungsmaterial für integrierte Schaltungen sehr attraktiv [Murarka(1995)]. Für die zukünftige Nutzung von Silber ist jedoch die Entwicklung eines Ätzverfahrens zur Strukturierung einer Silberschicht nötig, daher sind auch erste Arbeiten zum Plasmaätzen von Silber durchgeführt worden [Pearton(1997), Alford(1999)].

Die Bildung von festen, dickeren Silberhalogenidschichten in Halogenplasmen ist bisher kaum untersucht. Die Silberoxidation in Jod–/Argonplasmen ist von Ogumi et al. [Uchimoto(1994)] durchgeführt worden und korrekt mit elektrochemischen Deutungen in Zusammenhang gebracht worden [Ogumi(1995)]. Die entstandene Silberjodidschicht zeigte nach Angaben der Autoren eine deutliche Textur, ist also kristallografisch gerichtet aufgewachsen.

In der Arbeitsgruppe des Autors ist die Oxidation von Silber in einem μ W-Bromplasma im Rahmen einer Diplomarbeit [Plaggenborg(1996)] bearbeitet worden. Das Wachstum von AgBr auf AgCl-Einkristallen in DC-Bromplasmen war ebenfalls Thema einer kurzen Untersuchung [Rosenkranz(1997)].

Abschließend bleibt festzustellen, dass die Grundlagen der Plasmaoxidation hauptsächlich bis zur ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts erforscht wurden, sie sind kaum noch Gegenstand der Grundlagenforschung. Viele heute veröffentlichte Arbeiten befassen sich mit rein technischen Fragestellungen der Plasmaoxidation. Dem Autor sind nur einige Arbeiten einer französischen Arbeitsgruppe bekannt, die die Plasmaoxidation von reinen Metallen in RF-Sauerstoffplasmen behandeln [Brisset(1997a), Brisset(1997b), Brisset(2001)]. Nach der Blütezeit der plasma–chemischen Untersuchung von Oxidationsreaktionen gab es allerdings eine Reihe von Fortentwicklungen in der Plasmaerzeugung, sodass eine erneute Analyse der Plasmaoxidation sinnvoll ist.

Elektrolyt	Ladungsträgerkonzentration	Ladungsträgerbeweglichkeit / cm^2/Vs	Leitfähigkeit $\sigma = e_0 \sum^1 N_j \cdot u_j$ / $(\Omega \text{ cm})^{-1}$
Salzlösung (bei T^\ominus und p^\ominus)	$c_{\pm} = 0,1 \text{ mol/l}$ ${}^1N_{\pm} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$u_{\pm} \approx 10^{-3}$	10^{-2}
Ionenleiter (fest; AgCl; $T = 200^\circ\text{C}$)	$c_{\pm} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ${}^1N_{\pm} = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$u_+ = 4 \cdot 10^{-3}$ $u_- = 2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Salzschmelze (flüssig; NaCl; $T = 850^\circ\text{C}$)	$c_{\pm} = 30 \text{ mol/l}$ ${}^1N_{\pm} = 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$u_{\pm} \approx 10^{-3}$	3
Luftplasma (gasförmig; $p = 1 \text{ mbar}$; $T_+ = 500 \text{ K}$; $T_- = 10\,000 \text{ K}$)	$c_{\pm} = 10^{-11} \text{ mol/l}$ ${}^1N_{\pm} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$u_+ = 40$ $u_- = 150\,000$	10^{-3} $t_+ = 2,5 \cdot 10^{-4}$
Silber (bei T^\ominus und p^\ominus)	$c_- = 100 \text{ mol/l}$ ${}^1N_- = 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$u_- = 57$	$6,7 \cdot 10^5$
Silicium (bei T^\ominus und p^\ominus)	$c_{\pm} = 2,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol/l}$ ${}^1N_{\pm} = 15\,000 \text{ cm}^{-3}$	$u_- = 1350$ $u_+ = 480$	$4 \cdot 10^{-12}$ (undotiert)

Tabelle 6.1: Vergleich verschiedener elektrischer Leiter anhand der Ladungsträgerkonzentration, –beweglichkeit und Leitfähigkeit. Relativ zu anderen Substanzen ist AgCl bei 200°C ein mäßig guter ionischer Leiter. Die theoretische Leitfähigkeit eines Gasplasmas ist aufgrund der sehr hohen Beweglichkeit der Elektronen im Plasma in der Größenordnung von flüssigen Elektrolyten. Der Gesamtwiderstand eines Plasmas wird durch diese einfache Beschreibung nur unzureichend wiedergegeben. Die Ladungsträger werden innerhalb des Gasplasmas erzeugt, die Formel $R = A/(l \cdot \sigma)$ gilt in Plasmen nicht.

6.2 Das Plasma als elektrischer Leiter

Zunächst erscheint es nahe liegend, Plasmen als elektrische Leiter zu benutzen, da die mobilen Ladungsträger Elektronen und Ionen offensichtlich im Plasma vorhanden sind. Eine naive Berechnung der Leitfähigkeit aus den Plasmametern und den gaskinetischen Grundgleichungen ergibt eine Leitfähigkeit in der Größenordnung anderer Elektrolyte (siehe Tabelle (6.1)). Der elektrische Strom wird hierbei ausschließlich durch die Elektronen überführt.

Eine präzisere Zusammenstellung von gemessenen Werten für die Plasmaleitfähigkeit und die Ionen- und die Elektronenbeweglichkeiten enthält unter anderem [Janzen(1992), S. 61ff], Werte für eine Chlorgasentladung finden sich in [Economou(1990)].

Trotz der möglichen Angabe von Teilchenbeweglichkeiten und Leitfähigkeiten kann ein Plasma nicht einfach als gasförmiges Analogon eines flüssigen Elektrolyten betrachtet werden. Eine Gasentladung ist wesentlich komplizierter zu beschreiben. Im Gegensatz

zu einem „konventionellen“ elektrischen Leiter sind der Elektronen– bzw. Ionenstrom in einem Plasma nicht örtlich konstant. Als „konventionelle“ Leiter werden hier Elektrolyte bezeichnet, in denen Ladungsträger aus einer Elektrode austreten, den Elektrolyten durchqueren und in die Gegenelektrode eingebaut werden. Im Gegensatz dazu werden im Plasma die Ladungsträger im Volumen besonders vor den Randschichten erzeugt und vernichtet². Elektronen können zwar durch Sekundärelektronenemission und Ionen durch Sputterprozesse an den Elektroden entstehen, diese Vorgänge sind aber keine effizienten Ladungsträgerquellen. Die Elektronen, Anionen und Kationen diffundieren aus dem Volumen zu den Elektroden. Aufgrund der Debye-Abschirmung der elektrischen Felder liegt keine reine Driftbewegung vor, es handelt sich dabei eher um einen Diffusionsvorgang. Der elektrische Nettostrom im Plasma wird also durch die unterschiedliche Größe der positiven und negativen Ladungsträgerflüsse zur Anode und Kathode verursacht.

Aufgrund der starken Inhomogenität des Plasmas muss der Widerstand, den das Plasma dem elektrischen Strom entgegenstellt, in drei Raumbereichen unterschiedlich beschrieben werden:

- (i) Widerstand der Raumladungszone vor der Kathode
- (ii) Widerstand des Plasmainneren
- (iii) Widerstand der Raumladungszone vor der Anode

Wie in Abschnitt (3.2.2) ausgeführt, dringen elektrische Felder nicht weiter als ein bis zwei Debye-Längen ($\approx 0,2$ mm) in ein Plasma ein. Die Potentialabfälle in den Raumladungszonen sind also wesentlich größer als im Volumen des Plasmas. Entsprechend ist der Widerstand des Volumens gegenüber den Randschichtwiderständen fast immer vernachlässigbar klein.

6.2.1 Stromfluss durch eine Plasmarandschicht

Die theoretische Behandlung des Stromflusses durch eine Plasmarandschicht (*plasma sheath*) geht auf Langmuir zurück und ist für elektrostatische Sondenmethoden entwickelt worden („Langmuir-Sonde“ [Chen(1965), Swift(1970)]). Wenn der Einfluss des Plasmavolumens vernachlässigt werden kann, beschreibt diese Theorie die U–I Charakteristik eines Gasplasmas vollständig. Voraussetzung ist, dass der Stromfluss durch das Plasma klein ist und daher die Plasmaeigenschaften nicht beeinflusst.

²Aufgrund des Skin效ekts dringen elektrische Felder kaum ins Plasma ein, die eingestrahlte Leistung wirkt auf Ladungsträger nur in den Randschichten. Die grobe Abschätzung der Erzeugungsdichte von Ladungsträgern aus einem bimolekularen Zeitgesetz $d^1N_{A+}/dt = k \cdot ^1N_A \cdot ^1N_{e-}$ mit $k = 10^{-10}$ cm³/s und $^1N_A = 100 \cdot ^1N_{e-} = 2,43 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ (\cong 1mbar) ergibt etwa 5 mmol/(cm³ s) ionisierte Teilchen.

Die maximale Stromdichte der einzelnen Ladungsträger in der Randschicht wird durch die Diffusion aus dem Volumen begrenzt und ergibt sich aus den statistischen Wandstößen nach Gleichung (3.3):

$$i_{s,j} = \frac{1}{4} \cdot z_j \cdot F \cdot c_j \cdot \bar{v}_j = \frac{1}{4} \cdot z_j \cdot e_0 \cdot N_j \cdot \sqrt{\frac{8kT_j}{\pi m}} \quad (6.1)$$

Der Elektronen- bzw. Ionenstrom zu den Elektroden lässt sich demnach durch ein geeignetes äußeres Potential verringern, kann aber bei gegebener Plasmadichte nicht vergrößert werden.

Das Plasma ist im allgemeinen gegenüber dem Erdpotential positiv geladen. Der Elektronenfluss zu einer Elektrode, die ebenfalls negativer als das Plasma geladen ist, wird durch das eingesetzte Potential $\phi < \phi_P$ unterdrückt. Die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit entspricht näherungsweise einer Boltzmann-Verteilung. Setzt man diese Verteilung in die Gleichung (6.1) ein, ergibt sich daraus für die Elektronenstromdichte der folgende Ausdruck:

$$i_{e^-} = -e_0 \cdot N_{e^-} \cdot \frac{\bar{v}_{e^-}}{4} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0 (\phi_P - \phi)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.2)$$

Die Gesamtstromdichte zur Elektrode ist durch die Summe des Elektronenstroms und des ungestörten Ionenstroms gegeben:

$$\begin{aligned} i_{tot} &= i_{s,A^+} + i_{e^-} \\ &= e_0 \cdot N_{A^+} \cdot \frac{\bar{v}_{A^+}}{4} - e_0 \cdot N_{e^-} \cdot \frac{\bar{v}_{e^-}}{4} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0 (\phi_P - \phi)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Für den Gesamtstrom im Bereich $\phi > \phi_P$ (Unterdrückung des Ionenstroms; Anode) wird mit den gleichen Argumenten ein analoger Ausdruck mit vertauschten Indizes erhalten, dabei ist vor der Anode in diesem Fall eine negative Raumladungzone vorhanden.

Diese Gleichungen stellen eine erste Näherung dar, etwas modifizierte Ausdrücke sind hingegen exakter. Aufgrund des *Bohmschen Schichtkriteriums* (vgl. Abschnitt (3.2.2)) ist die Kationengeschwindigkeit v_B durch die gerichtete Beschleunigung im presheath gegenüber dem Volumen vergrößert. Sie beträgt beim Eintritt in die Debye-Schicht

$$v_B = \sqrt{\frac{kT_{e^-}}{m_{A^+}}} \quad (6.4)$$

und hängt damit von der Elektronentemperatur — und nicht von der Iontemperatur, — ab. Neben der Geschwindigkeit ist die Dichte der Kationen im gestörten Bereich an der Grenze der Debye-Schicht („*sheath edge*“) gegenüber den Werten im Inneren des

Plasmas verändert. Die Plasmadichte ist an der Schichtgrenze verkleinert und beträgt näherungsweise [Chapman(1980), S. 69]

$${}^1N_{A^+, \text{ sheath edge}} = 0,61 \cdot {}^1N_{A^+}. \quad (6.5)$$

Damit ergibt sich für den Kationenstrom im Sättigungsfall:

$$\begin{aligned} i_{s,A^+} &= e_0 \cdot {}^1N_{A^+, \text{ sheath edge}} \cdot v_B \\ &= e_0 \cdot 0,61 \cdot {}^1N_{A^+} \cdot \sqrt{\frac{kT_{e^-}}{m_{A^+}}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Zur Berechnung des Ionenstroms auf eine Elektrode existiert noch eine zweite Möglichkeit [Chapman(1980), S. 106ff]. Wenn die Kationen nicht mehr statistisch auf die Elektrode treffen, sondern durch die Raumladungszone beeinflusst werden, kann der Ionenstrom durch eine Raumladungszone nicht mehr mit der Gleichung (6.6) beschrieben werden. Statt dessen wird eine Gleichung verwendet, die von CHILD und LANGMUIR gleichzeitig entwickelt wurde, um den Stromfluss in einer planaren Vakuumdiode zu berechnen.

Sie beschreibt den Ionenstrom, der zwischen einer Elektrode fließt, die Ladungsträger freisetzt und einer Gegenelektrode, die sie einsammelt. Die Stromdichte ist nach dem *Child-Langmuir* Gesetz von der Spannungsdifferenz U , dem Elektrodenabstand d und der Kationenmasse m_{A^+} abhängig:

$$i_{A^+} = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{m_{A^+}} \right)^{1/2} \frac{U^{3/2}}{d^2} \quad (6.7)$$

In einer Gasentladung entspricht dieser Elektrodenabstand der Zone des nicht potentialfreien Plasmas (Dicke des sheath d). Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass praktisch nur eine Ladungsträgersorte in der Raumladungszone vorliegt. Dies ist dann der Fall, wenn die Spannungsdifferenz ausreichend groß ist, um alle Elektronen zu verdrängen [Lieberman(1994), S. 164]. Das Raumladungspotential muss also groß im Vergleich zur Elektronentemperatur sein.

In Gleichung (6.7) steht kein linearer Zusammenhang zwischen Spannungsdifferenz und Stromfluss, da das elektrische Potential innerhalb der Raumladungszone nicht linear abfällt. Zur Herleitung wird angenommen, dass der Ionenfluss stoßfrei geschieht. Dieses Gesetz ist daher nur gültig, wenn die Energie, die die Kationen durch Stöße verlieren, wesentlich kleiner als die im elektrischen Feld U aufgenommene Energie ist.

Durch Einsetzen der Gleichung (6.6) in das *Child-Langmuir* Gesetz (6.7) lässt sich die Breite d des gesamten sheath abschätzen, sie nimmt mit der 0,75ten Potenz der Spannung zu. Da mit dem Plasmasheath auch die effektive Elektrodenfläche wächst, steigt ein Ionensättigungsstrom leicht mit der Spannung an.

Es existieren verschiedene Modifikationen des Child–Langmuir Gesetzes [Lieberman(1994), S. 164ff]. Führen zum Beispiel Teilchenstöße zur Begrenzung der Mobilität der Ionen bei hohen Drücken, dann gilt in diesem Bereich:

$$i_{A^+} = \frac{9}{8} \epsilon_0 u_{A^+} \left(\frac{U^2}{d^3} \right) \quad (6.8)$$

Der Ionenstrom durch die Plasmarandschicht ist im Fall hoher Drücke bei niedrigen Spannungen zwar geringer, hängt aber stärker von ihr ab.

Der Elektronenstrom kann durch ein Beschleunigungsfeld $\phi > \phi_P$ signifikant vergrößert werden. Eine Berechnung ergibt für den „Elektronensättigungsstrom“ [Awakowicz(1998)]:

$$i_{s,e^-} = \frac{1}{4} \cdot e_0 \cdot N_{e^-} \cdot \bar{v}_{e^-} \cdot \left(1 + \frac{e_0(\phi_P - \phi)}{E_{kin}} \right) \quad (6.9)$$

Dabei kennzeichnet E_{kin} die kinetische Energie der angezogenen Teilchen.

6.2.2 Plasmarandschichten an zwei Elektroden: U–I Charakteristik einer Langmuir–Doppelsonde

Wie bereits oben angedeutet kann die Langmuir–Doppelsonde als ein Modell für die U–I Charakteristik von zwei beliebigen Elektroden im Plasma dienen. Den gesamten elektrischen Widerstand verursachen in dieser Beschreibung ausschließlich die Randschichten. Die Ladungsträgerströme berechnen sich nach den Gleichungen im vorhergehenden Abschnitt: Der Ionensättigungsstrom ergibt sich durch Berücksichtigung des Bohmschen Schichtkriteriums aus Gleichung (6.6). Ist das Elektrodenpotential im Vergleich zur Elektronentemperatur groß, muss der Strom durch die Raumladungszone („*space-charge-limited current*“) mit der Gleichung (6.7) beschrieben werden. Der Elektronensättigungsstrom ergibt sich aus Gleichung (6.9).

Mit den typischen Plasmaparametern eines kalten Plasmas berechnen sich die maximalen Stromdichten für den Ionenstrom in der Größenordnung von einigen 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die elektronischen Stromdichten liegen dagegen im Bereich von 20–30 mA/cm^2 . Gemäß Gleichung (6.3) reduziert eine Potentialdifferenz zwischen Plasma und Elektrode diese Ströme exponentiell auf Null, beispielsweise mindern 1 (5, 10) Volt Spannungsdifferenz den Strom auf etwa 1/3 (10^{-3} , 10^{-5}).

Sammeln die beiden Elektroden 1 und 2 nur die statistischen ungerichteten Ströme ein, und sind sie positiver als das Plasma geladen, gelten die folgenden Gleichungen

($\phi_1 < \phi_2$):

$$I_1 = A_1 \cdot i_{s,A^+} - A_1 \cdot i_{s,e^-} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0(\phi_P - \phi_1)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.10)$$

$$I_2 = A_2 \cdot i_{s,A^+} - A_2 \cdot i_{s,e^-} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0(\phi_P - \phi_2)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.11)$$

Da sich das Plasmavolumen nicht beliebig stark elektrostatisch auflädt (Quasineutralität), muss im stationären Zustand der Strom zu beiden Elektroden gleich groß sein.

$$I_1 = I_2 \quad (6.12)$$

Deshalb ist der messbare Gesamtstrom gleich dem Strom zur Anode und dem Strom zur Kathode, die Stromstärke im gesamten Stromkreis ist somit konstant:

$$I_{tot,s} = I_1 = I_2 \quad (6.13)$$

Werden die Gleichungen (6.10) und (6.11) in diese Gleichung (6.13) eingesetzt, so ergibt sich:

$$I_{tot,s} = A_1 \cdot i_{s,A^+} - A_1 \cdot i_{s,e^-} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0(\phi_P - \phi_1)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.14)$$

$$I_{tot,s} = A_2 \cdot i_{s,A^+} - A_2 \cdot i_{s,e^-} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_0(\phi_P - \phi_2)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.15)$$

Allerdings sind die Ströme zur Elektrode 1 und zur Elektrode 2 aneinander gekoppelt. Ein sinnvoller Ausdruck für den Gesamtstrom wird erhalten, wenn die Gleichung (6.15) durch Gleichung (6.14) geteilt wird:

$$\frac{A_2 \cdot i_{s,A^+,2} - I_{tot}}{A_1 \cdot i_{s,A^+,1} - I_{tot}} = \frac{A_2 \cdot i_{s,e^-,2} \cdot \exp \left\{ -e_0(\phi_{P,2} - \phi_2) / (k \cdot T_{e^-,2}) \right\}}{A_1 \cdot i_{s,e^-,1} \cdot \exp \left\{ -e_0(\phi_{P,1} - \phi_1) / (k \cdot T_{e^-,1}) \right\}} \quad (6.16)$$

Diese Gleichung kann nach I_{tot} aufgelöst werden³. Einfacher ist die Lösung jedoch, wenn die Plasmaparameter an beiden Elektroden identisch sind, denn in diesem Fall kann die Gleichung zu

$$\frac{I_{tot} + A_1 \cdot i_{s,A^+,1}}{A_2 \cdot i_{s,A^+,2} - I_{tot}} = \frac{A_1}{A_2} \exp \left\{ \frac{e_0(\phi_1 - \phi_2)}{k \cdot T_{e^-}} \right\} \quad (6.17)$$

³ Das Ergebnis ergibt einen sinodalen Verlauf der U-I Kennlinie und lautet:

$$I_{tot} = \frac{A_1 \cdot A_2 \cdot \left(i_{e^-,s,1} \cdot i_{A^+,s,2} \cdot \exp \left\{ \frac{e_0(\phi_{P,2} - \phi_2)}{k \cdot T_{e^-,2}} \right\} - i_{e^-,s,2} \cdot i_{A^+,s,1} \cdot \exp \left\{ \frac{e_0(\phi_{P,1} - \phi_1)}{k \cdot T_{e^-,1}} \right\} \right)}{A_1 \cdot i_{e^-,s,1} \cdot \exp \left\{ \frac{e_0(\phi_{P,2} - \phi_2)}{k \cdot T_{e^-,2}} \right\} - A_2 \cdot i_{e^-,s,2} \cdot \exp \left\{ \frac{e_0(\phi_{P,1} - \phi_1)}{k \cdot T_{e^-,1}} \right\}}$$

zusammengefasst werden. Sind auch beide Elektrodenflächen gleich, folgt daraus:

$$i_{tot} = i_{s,A^+} \cdot \tanh\left(\frac{e_0(\phi_1 - \phi_2)}{2kT_{e^-}}\right) \quad (6.18)$$

Zur Gültigkeit dieser Gleichungen müssen beide Elektroden so geladen sein, dass sie den Ionensättigungsstrom einsammeln. Diese Kationen-sammelnden Elektroden, die negativer als das Plasma geladen sind, sind nach der üblichen elektrochemischen Definition zwei Kathoden.

Ist eine Elektrode positiver geladen als das Plasmapotential, ist sie auch definitionsgemäß eine Anode ($\phi_1 = \phi_{Kathode} < \phi_P$; $\phi_2 = \phi_{Anode} > \phi_P$). Dabei kommt es zu einer Umkehrung der Polarisation der Raumladungszone vor der Elektrode, es gelten die folgenden Gleichungen:

$$I_{Kathode} = A_{Kathode} \cdot i_{s,A^+} - A_{Kathode} \cdot i_{s,e^-} \cdot \exp\left\{-\frac{e_0(\phi_P - \phi_{Kathode})}{k \cdot T_{e^-}}\right\} \quad (6.19)$$

$$I_{Anode} = A_{Anode} \cdot i_{s,e^-} - A_{Anode} \cdot i_{s,A^+} \cdot \exp\left\{-\frac{e_0(\phi_{Anode} - \phi_P)}{k \cdot T_{e^-}}\right\} \quad (6.20)$$

Der Elektronensättigungsstrom ist jedoch immer wesentlich größer als der Ionensättigungsstrom $i_{s,e^-} \gg i_{s,A^+}$. Die Elektroneutralitätsbedingung (6.12) gilt in der Form $A_{Kathode} \cdot i_{s,A^+} = A_{Anode} \cdot i_{s,e^-}$ immer noch. Daher ist der Gesamtstrom durch den Ionenstrom zur Kathode begrenzt.

Eine schematische Darstellung der typischen U–I Charakteristik von Langmuir-Sonden enthält Abbildung (6.1). Die üblicherweise in dieser Theorie benutzten Gleichungen sind jedoch nur unter den folgenden weiteren Voraussetzungen gültig:

- Da die Ströme die Plasmaeigenschaften nicht verändern sollen, müssen sie sehr klein sein. Bei Messungen mit *Langmuir-Sonden* wird das durch sehr kleine Elektroden erzielt. (*Elektroden Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$*)
- In der Plasmarandschicht vor den Elektroden soll es nicht zu zusätzlichen Stoßionisationen kommen. Daher muss die mittlere freie Weglänge groß sein. Es muss bei geringen Drücken ($p < 0,3$ mbar) gearbeitet werden. (*Stoßfreie Randschicht*)
- Die Elektrode muss chemisch inert sein. Weiterhin ist die Emission von Sekundärelektronen nicht berücksichtigt.
- Das Plasma ist frei von Magnetfeldern, also dürfen die Stromflüsse und die Plasmaerzeugung keine Magnetfelder erzeugen.
- Es existieren nur einfach positiv geladene Ionen im Plasma.

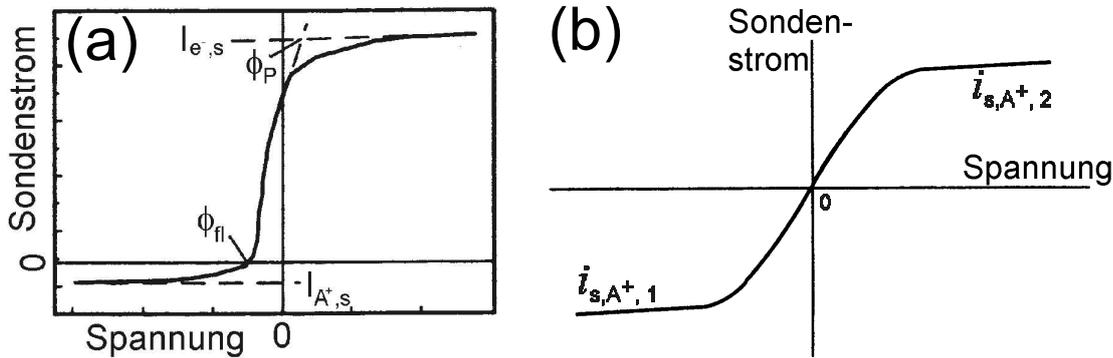


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der U-I Charakteristik einer Langmuir-Einzelsonde (a) und einer Doppelsonde (b): Bei der Messung (a) wird mit einer sehr kleinen Elektrode der Stromfluss durch das Plasma zum Erdpotential (Gehäuse) gemessen. Beim „freien Potential“ ϕ_{fl} ist der Ionen- und Elektronenfluss gleich groß. Unterhalb dieses Potentials ist der Stromfluss durch den Ionensättigungsstrom $I_{A^+,s}$ begrenzt. Dagegen ist der Strom bei Potentials über dem Plasmapotential ϕ_P ein reiner Elektronenstrom. Der Elektronensättigungsstrom $I_{e^-,s}$ ist aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen wesentlich größer als $I_{A^+,s}$. Die Doppelsonde (b) besteht aus zwei symmetrisch aufgebauten Elektroden. Folglich ergibt sich eine symmetrische U-I Kennlinie, die auf beiden Seiten durch den Ionensättigungsstrom begrenzt wird. Zur Definition der Symbole siehe auch Abb. (3.1). Die Abbildungen wurden aus [Grill(1993)] entnommen.

Zur Bestimmung der Plasmaparameter ist die Sondentechnik teilweise umstritten, da die Einhaltung der Voraussetzungen experimentell relativ schwer oder gar nicht zu bewerkstelligen ist. Es existieren allerdings eine Reihe von Modifikationen der vorgestellten Gleichungen. Dazu sei der Interessierte auf den oben erwähnten Übersichtsartikel von CHEN [Chen(1965)] verwiesen. Das elektrochemisch interessante Plasmapotential lässt sich allerdings aus Sondenmessungen stets korrekt bestimmen.

Ein Beispiel für die Anwendung von Langmuir-Sondenmessungen im Chlorgasplasma ist in [Donnelly(2000)] zu finden. Durch diese Messungen lässt sich die Gesamtkonzentration an positiven Ionen bestimmen. Dazu muss allerdings eine mittlere Masse der Kationen (Cl_2^+ und Cl^+) aus unabhängigen Messungen abgeschätzt werden. Diese Sondenmessungen stimmen mit den in Abschnitt 3.1.6 vorgestellten Ergebnissen überein.

Werden große Ströme durch das Plasma geleitet, dann sind Abweichungen vom Verhalten einer idealen Doppelsonde zu erwarten. Zum einen kann bei Verwendung von großen Elektroden das Plasmapotential durch die Elektroden beeinflusst werden. Andererseits kann es zu einer Verstärkung des Ionenflusses durch den Elektronenabfluss kommen.

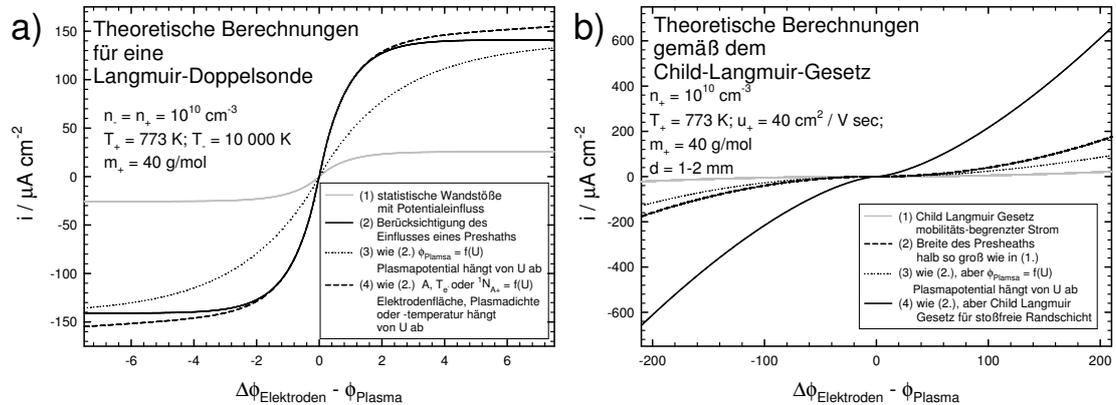


Abb. 6.2: Die U–I Charakteristik eines Plasmas ist von der Randschichtkinetik dominiert. Der Strom durch eine Randschicht lässt sich für verschiedene Grenzfälle analytisch beschreiben (siehe Text). Bei Verwendung von großen Elektroden oder großen Strömen wird auch das Plasmaminnere durch den DC–Bias beeinflusst. Der Einfluss einer willkürlich in die entsprechenden Gleichungen eingefügten Abhängigkeit des Plasmapotentials, der Plasmadichte sowie der Ladungsträgertemperatur vom Elektrodenpotential ist in den Grafiken eingezeichnet.

Ähnlich wie bei anderen Transportprozessen, z.B. der Interdiffusion, können die auftretenden Flusskopplungen durch die irreversible Thermodynamik behandelt werden. Wird der Elektrodenabstand groß, dann kann der Volumenwiderstand des Plasmas nicht mehr vollständig vernachlässigt werden.

Berechnete Strom–Spannungslinien für die verschiedenen vorgestellte Grenzfälle sind in Abbildung (6.2) dargestellt. In der linken Grafik (a) ist für Kurve (a.1) die Gleichung (6.2) und für Kurve (a.2) bis (a.4) die Gleichung (6.6) verwendet worden, rechts (Abb. (6.2b)) ist in den Kurven (b.1–b.3) die Gleichung (6.8), in der vierten Kurve die Gleichung (6.7) aufgetragen. Bei den Rechnungen wurden mögliche Beeinflussungen des Plasmas durch die Sondenpotentiale oder –ströme berücksichtigt, wie sie im Fall von großen Elektroden zu erwarten sind. Dazu wurden die entsprechenden Gleichungen mit physikalisch sinnvoll erscheinenden exponentiellen Zusammenhängen erweitert. Damit die Darstellung unabhängig vom Wert des Plasmapotentials bleibt, ist auf der Abszisse nicht die angelegte Spannung $U = \phi_2 - \phi_1$, sondern der um das Plasmapotential ϕ_P verschobene Wert $\Delta\phi - \phi_P$ dargestellt.

6.2.3 Leitfähigkeit des Plasmavolumens

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, schirmen Raumladungszonen vor den Elektroden elektrische Felder weitgehend ab. Die positiven und negativen Ladungsträgerströme zur Anode und zur Kathode sind jedoch unterschiedlich groß, daher verarmen die beiden Elektrodenräume unterschiedlich stark an Elektronen und Kationen. Zum Konzentrationsausgleich und zur Erhaltung der Elektroneutralität müssen Ladungsträger durch das Plasmavolumen diffundieren. Der gesamte Strom fließt folglich auch von Randschicht zu Randschicht durch das Plasmavolumen. Er wird dabei von den beweglicheren Elektronen überführt, sie rekombinieren im Anodenraum mit Kationen oder fließen zur Anode.

Ein elektrischer Nettofluss von Ladungsträgern muss gemäß dem Ohmschen Gesetz dem elektrischen Feld proportional sein, wobei der Proportionalitätsfaktor der elektrische Widerstand oder die elektrische Leitfähigkeit ist.

Die übliche Berechnung der Leitfähigkeit beginnt mit den Maxwell'schen Gleichungen (3.9–3.12). Der gesamte Stromfluss ($i_{tot,x} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial t} + i_x$) wird dabei aufgeteilt in einen Verschiebungsstrom, verursacht durch das elektrische Wechselfeld ($\vec{E}_x(t) = \hat{E}_x \cos \omega t$) und einem Leitungsstrom (Gl. (2.4); $i_x = -F c_{e-} u_{e-}$). Ein Plasma ist wie jedes Material gleichzeitig *Dielektrikum* und *elektrischer Leiter*, eine genaue Herleitung [Lieberman(1994), S. 93ff] ergibt für das effektive *Plasma-Dielektrizitätsmodul*:

$$\epsilon_P = \epsilon_0 \kappa_P = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_{e-}^2}{\omega(\omega - i(1/Z_{e-}))} \right] \quad (6.21)$$

und für die komplexe *Konduktanz des Plasmas*:

$$\sigma_P = \frac{\epsilon_0 \omega_{e-}^2}{i\omega + (1/Z_{e-})} \quad (6.22)$$

Hierin ist ω die Frequenz, mit der das äußere elektrische Feld moduliert wird; ω_{e-} ist die Plasmafrequenz (Gl. (3.19)); $1/Z_{e-} \equiv \nu_{e-}$ ist die Stoßfrequenz der Elektron-Neutralsgaspartikel Kollision (Gl. (3.2)) für die Impulsübertragung.

Werden die Gleichungen (3.2) und (3.19) in Gleichung (6.22) eingesetzt, wird die Steigerung der Plasmaleitfähigkeit mit größerer Ladungsträgerkonzentration und höherer Ladungsträgertemperatur deutlich. Sie steigt bei verringertem Gasdruck an, da in diesem Fall die mittlere Stoßzahl absinkt.

Für sehr niederfrequente Felder ($\omega \ll \nu_{e-}, \omega_{e-}$) kann die Gleichung (6.22) vereinfacht werden. In der Näherung des kalten Plasmas schreibt man in diesem Bereich für $\sigma_P \rightarrow \sigma_{DC}$:

$$\sigma_{DC} = \frac{\epsilon_0 \omega_{e-}^2}{\nu_{e-}} = \frac{e_0^2 1N_{e-}}{m_{e-} \nu_{e-}} \quad (6.23)$$

Für Hochfrequenz-Entladungen ist dagegen eine Diskussion des Dielektrizitätsmoduls sinnvoller: In typischen Niederdruck RF-Plasmen gilt $\nu_{e^-} \ll \omega \ll \omega_{e^-}$. Daraus folgt, dass das Plasma-Dielektrizitätsmodul ϵ_P kleiner als Null und dem Betrag nach viel kleiner als ϵ_0 ist. Ihre Impedanz $Z = 1/i\omega C \propto 1/(i\omega \epsilon_P)$ ist komplex positiv, sie verhält sich daher wie eine Induktivität.

Eine μW -Entladung ($\omega > \omega_{e^-}$) besitzt dagegen ein positives Dielektrizitätsmodul, das kleiner als ϵ_0 ist.

In jedem Fall ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit, die dem Verschiebungsstrom proportional ist, aus der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit ($\sigma = e_0 \sum z_j \cdot N_j \cdot u_j$). Diese Faktoren lassen sich prinzipiell aus gemessenen Plasmaparametern berechnen. Da sich der Diffusionskoeffizient auch aus der Gleichung (3.4) abschätzen lässt, kann mit der Nernst-Einstein-Beziehung (3.5) die elektrische Beweglichkeit aus diesen Parametern berechnet werden.

Es gilt zu beachten, dass es durch große Ströme aufgrund des hohen spezifischen Widerstands eines Niederdruckplasmas zu einem starken Ohmschen Heizen des Plasmas kommt.

6.2.4 Elektrochemische Eigenschaften eines Plasmaelektrolyten

In einem kalten Plasma, in dem relativ geringe Ladungsträgerdichten vorliegen, ist die Stromdichte durch den kathodischen Ionenstrom auf wenige hundert $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ begrenzt. Nach Gleichung (4.19) ergibt sich daraus für AgCl ein elektrochemisches Schichtwachstum von nur etwa $1 \mu\text{m}/\text{h}$, wünschenswert sind aber Stromdichten im Bereich von einigen mA/cm^2 und Wachstumsraten von $10 \mu\text{m}/\text{h}$. Es gibt jedoch verschiedene Methoden, ein Plasma zu einem brauchbaren Medium für elektrochemische Experimente zu konditionieren:

- Erhöhung der Plasmadichte

Die Erhöhung der Plasmatemperatur beeinflusst die Beweglichkeit der Teilchen und führt zu einer starken Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen. Diese Erhöhung der Elektronentemperatur führt zu einer Erhöhung des Plasmapotentials (Gl. (3.17)). Auf die Elektroden schlagen dann allerdings vermehrt energiereiche Teilchen ein und eine Verstärkung des Elektrodensputters ist zu erwarten.

Die Erhöhung der Plasmadichte führt ebenfalls zu einer starken Temperaturerhöhung der Anode, da die Anzahl der statistischen Wandstöße (Gl. (3.3)) zunimmt. In den dichteren μW -Entladungen kommt es daher zu einer deutlichen Beeinflussung der Substrattemperatur durch Teilchenbombardements.

Da die Stromdichte durch den kathodischen Strom begrenzt wird, reicht es, die Plasmadichte lokal an der Kathode zu vergrößern. Die Nebenreaktionen treten dann nur an der Kathode auf, der self bias steigt jedoch mit dem Unterschied der Plasmaparameter.

- Zusatz eines leicht ionisierbaren Gases

Die in Plasmaoxidationen verwendeten elektronegativen Gase haben eine hohe Ionisierungsenergie. Die Zugabe eines Edelgases oder von Wasserstoff kann zur Erhöhung der Plasmadichte genutzt werden. Die Plasmachemie von Gasmischungen ist häufig kompliziert und kann zu einer Beeinflussung der angestrebten elektrochemischen Reaktion führen.

- Anwendung starker elektrischer Felder

Durch die Anwendung großer elektrischer Felder kann die Breite des presheaths vergrößert werden, dadurch steigt die effektive Elektrodengröße an. Als Nebenreaktion kommt es zu einer Erhöhung der Aufschlagenergie der Ionen auf die Kathode (Kathodensputtern). Bei Spannungen im Bereich von hunderten Volt wird dem RF-Plasma ein DC-Plasma überlagert.

- Verkleinerung des Elektrodenabstands

Ist der Elektrodenabstand in der Größenordnung nur einiger Debye-Längen, dann durchdringt ein elektrisches Feld das Plasma praktisch vollständig. Dabei sollte der Stromfluss durch das Plasma drastisch ansteigen. Experimentell ist diese Anordnung allerdings nur schwer zu realisieren. Weiterhin ist mit einer starken Verunreinigung der Anode durch Kathodensputtern zu rechnen. Zudem darf der Elektrodenabstand die mittlere freie Weglänge des Gases nicht unterschreiten, da ansonsten die Entladung zusammenbricht.

- Vergrößerung der kathodisch geschalteten Gegenelektrode

Die maximale Stromstärke steigt linear mit der Kathodengröße an. Anodische Oxidationen auf der Arbeitselektrode sind durch eine größere Gegenelektrode mit einer größeren Stromdichte durchführbar. Ist die Gegenelektrode sehr groß, kann eine Kontrolle des Plasmapotentials durch ihr Potential erreicht werden. Der Unterschied der Elektrodengrößen führt zur Vergrößerung des self bias. Eine vergrößerte Stromdichte an der Anode kann natürlich auch durch eine Verkleinerung der Anode erzielt werden.

Das Auffinden eines für elektrochemische Anwendungen optimierten experimentellen Aufbaus ist mit Blick auf die oben angeführten Aspekte als Prozessoptimierung zu verstehen. Die Berechnung der maximalen Stromdichten für ein typisches kaltes Plasma (${}^1N_{A+} = {}^1N_{e-} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $T_{A+} \approx 773 \text{ K}$; $T_{e-} \approx 10\,000 \text{ K}$) unter Einbeziehung der

letztlich in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenflächen (Arbeitselektrode: $0,79 \text{ cm}^2$; Gegenelektrode: $29,2 \text{ cm}^2$) ergibt einen maximalen Strom durch das Plasma von $4,25 \text{ mA}$ ($115 \text{ }\mu\text{A}$) bei anodischem (kathodischem) Potential der Arbeitselektrode. Diese Werte sind allerdings linear abhängig von den eingesetzten Teilchendichten und steigen ebenfalls mit der Iontemperatur an (siehe Gl. (6.1) und (6.6)).

Das experimentell bestimmte Strom–Spannungsverhalten von verschiedenen RF–Plasmen ist in Abbildung (6.3) dargestellt. Eine Schemazeichnung der verwendeten Schaltung ist in Abbildung (6.4) noch einmal abgebildet. Die gemessenen Werten der Stromstärke und ihre Änderung mit der Spannung zeigen, dass das Leitfähigkeitsverhalten des Plasmas in der Tat zumindest näherungsweise durch die vorgestellten Gleichungen beschrieben wird. Wie in den nächsten Kapiteln am Beispiel einer Chlorgasentladung gezeigt werden wird, ist der genaue Verlauf der Kennlinie jedoch stark von den experimentellen Randbedingungen abhängig. Die ähnlich verlaufenden Kennlinien der RF–Gasentladungen von Argon, Stickstoff und Sauerstoff werden in diesem Abschnitt kurz diskutiert:

Bei anodischer Polarisierung der größeren Gegenelektrode wird die Stromdichte durch das Child–Langmuir Gesetz beschrieben. Dabei wird das Verhalten eher durch eine U^2 –Abhängigkeit (Gl. (6.8)) als durch die Gleichung (6.7) beschrieben. Weiterhin sind relativ dünne Grenzschichten d oder eine große elektrische Beweglichkeit der Kationen anzunehmen, damit die beobachteten Stromdichten erklärt werden können. Die elektrische Teilchenbeweglichkeit in Gasplasmen kann mit steigender elektrischer Feldstärke um mehrere Größenordnungen ansteigen [Chapman(1980), S. 111].

Schwer zu erklären ist das ausgeprägte Maximum des Stromflusses bei negativen Spannungswerten. Unter bestimmten Bedingungen hat die Entladung bei steigender Spannung einen stark abnehmenden Widerstand. Das Maximum lässt sich durch einen negativen Ohmschen Widerstand der Entladung, wie er durch einen self bias zwischen den Elektroden hervorgerufen wird, beschreiben. Im verwirklichten experimentellen Aufbau, in dem als Arbeitselektrode das geerdete Gehäuse dient, lassen sich als weitere mögliche Ursache Leckströme zum Gehäuse zunächst nicht ausschließen.

Anodische Potentiale führen zu einer Begrenzung des Stromflusses durch den Ionenstrom zur kleinen Arbeitselektrode. In diesem Bereich ist der Stromfluss durch den Ionensättigungsstrom (Gl. (6.6)) begrenzt. Der Übergang in diesen Sättigungsbereich sollte allerdings theoretisch wesentlich steiler verlaufen (vgl. Abb. (6.2)). Die Verbreiterung dieses Bereichs wird durch die unterschiedlichen Plasmaeigenschaften an den beiden Elektroden verursacht. Weiterhin ist der Ionensättigungsstrom nicht konstant, sondern erhöht sich mit steigender Spannung ein wenig. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Zunahme der Randschichtdicke mit zunehmender Spannung, wie ausgeführt erhöht sich dadurch die „effektive“ Elektrodenfläche.

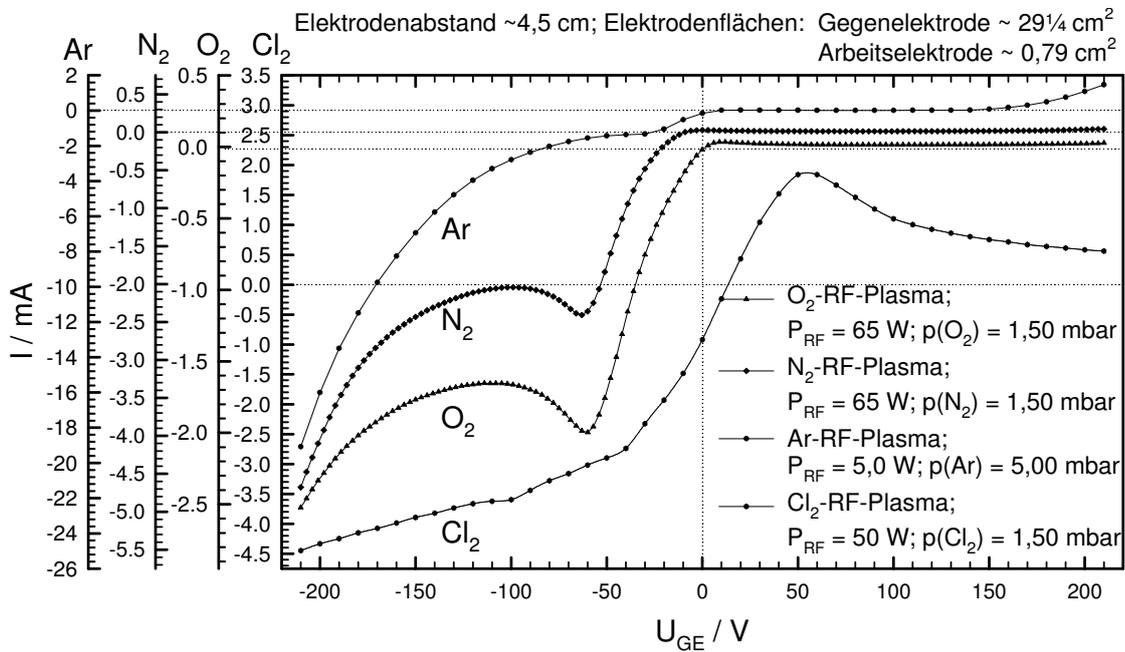


Abb. 6.3: U–I Charakteristik verschiedener Gase. Die Ströme durch die unterschiedlichen Gasplasmen sind mit verschiedenen Skalierungen aufgetragen. Argon lässt sich außerordentlich leicht in den „vierten Aggregatzustand“ überführen. Der Verlauf der Kennlinie ist immer von den experimentellen Parametern abhängig, wie im Abschnitt 6.3 am Beispiel der Chlorgasentladung gezeigt wird.

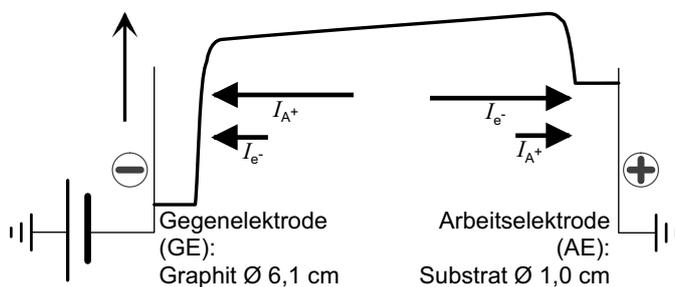


Abb. 6.4: Schematische Repräsentation des für die Experimente benutzten Gleichstromkreises. Eingetragen sind der mögliche Potentialverlauf im Plasma während einer anodischen Oxidation des Substrats und die Teilchenströme aus dem Plasmainneren.

6.3 Gemessene U–I Charakteristik und optische Emissionsmessungen von Chlorgasplasmen

Der Einfluss verschiedener Parameter auf die U–I Charakteristik von RF–Chlorgasplasmen ist im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht worden. Dabei wurden emissionsspektroskopische Untersuchungen zur weiteren Klärung der Vorgänge heran gezogen. Das Ergebnis der systematischen Messungen zur Optimierung der „Plasmaleitfähigkeit“ wird im Folgenden dargestellt.

6.3.1 Debye–Abschirmung

Im Gegensatz zu vielen anderen Elektrolyten dringen elektrische Felder in ein Plasma praktisch nicht ein. Eine Überprüfung der Debye–Abschirmung kann durch elektrostatische Sondenmessungen oder auch durch optische Emissionsspektroskopie erfolgen, wie gezeigt wird. Die Intensität der Emission verschiedener Plasmaspezies im Bereich vor der spannungsversorgten Gegenelektrode ist in Abbildung (6.5) dargestellt.

Das Plasma wird durch den DC–Bias beeinflusst, bei kathodischer Polarisierung der Gegenelektrode steigen alle Emissionsintensitäten an. Das Verhältnis der integrierten Peakflächen und damit der Teilchendichten ändert sich durch den DC–Bias nicht. Würden elektrische Felder weit in das Plasma eindringen, dann sollte die Kationendichte bei kathodischer Polarisierung der Gegenelektrode stärker ansteigen als die Neutralteilchendichte. Dies ist aber nicht der Fall, da das elektrische Feld wie erwartet innerhalb einiger Debye–Längen komplett abgeschirmt wird.

Die Abhängigkeit des Plasmapotentials vom DC–Bias lässt sich nicht abschätzen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass das Potential der großen Gegenelektrode das Plasmapotential beeinflusst. Zur genauen Untersuchung können Langmuir–Sondenmessungen dienen. Diese Messungen sind im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt worden.

Eine mögliche Korrelation des Plasmapotentials und der Intensität der Emissionen lässt sich aber folgendermaßen erklären: Bei niedrigem Elektrodenpotential ist eine Abnahme des Plasmapotentials zu erwarten. Das ist nur durch eine Änderung des Verhältnisses von Anionen– und Elektronendichte zur Kationendichte möglich. Das gleichmäßige Ansteigen aller Peaks lässt sich durch eine gestiegene Elektronendichte erklären, denn die größere Anzahl an Elektronenstößen führt zur verstärkten Lichtemission.

6.3.2 Druck

Eine einfache Beeinflussung der „Plasmaleitfähigkeit“ ist durch Veränderung des Gasdrucks möglich. Messungen der U–I Charakteristik einer Chlorgasentladung bei verschiedenen Gasdrücken sind in Abbildung (6.6) dargestellt. Bei niedrigen Drücken steigt die mittlere freie Weglänge im Gas mit dem reziproken Gasdruck an, dadurch steigt die

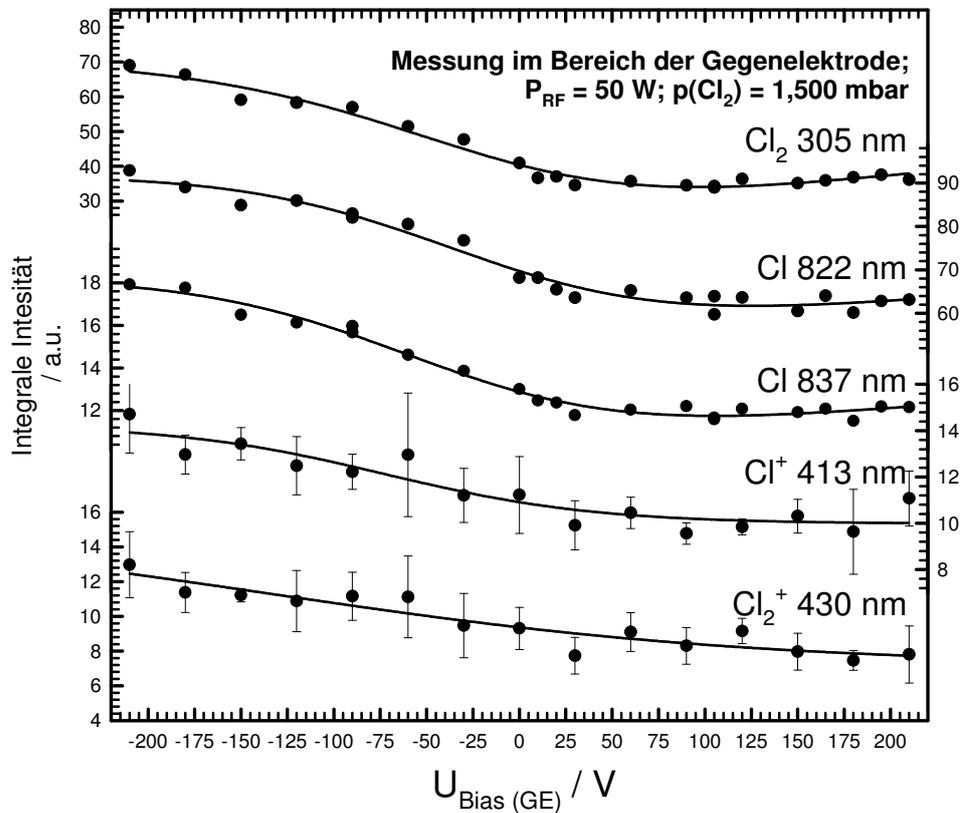


Abb. 6.5: Veränderung der Intensität der Emission einiger Plasmaspezies in Abhängigkeit vom DC-Bias. Gemessen wurde im Bereich der Gegenelektrode etwa 13,8 cm über der Grundplatte bei den folgenden experimentellen Bedingungen: $P_{RF} = 50 \text{ W}$; Elektrodenabstand = 4,5 cm; $p(\text{Cl}_2) = 1,50 \text{ mbar}$; Durchflussrate(Cl_2) $\approx 7 \text{ sccm}$; $A_{GE} = 29,2 \text{ cm}^2$; $A_{AE} = 0,79 \text{ cm}^2$. Die Intensität der Kationenlinien ist relativ gering und bereits mit einem Streuungsfehler versehen. Die eingezeichneten Linien sind lediglich als Führung für das Auge gedacht. Die angelegte Spannung verändert die Emissionsintensität der verschiedenen Plasmaspezies, aber nicht die relative Zusammensetzung des Plasmas. Die Quasineutralität bleibt in diesem Bereich, der auch den presheath umfasst, erhalten.

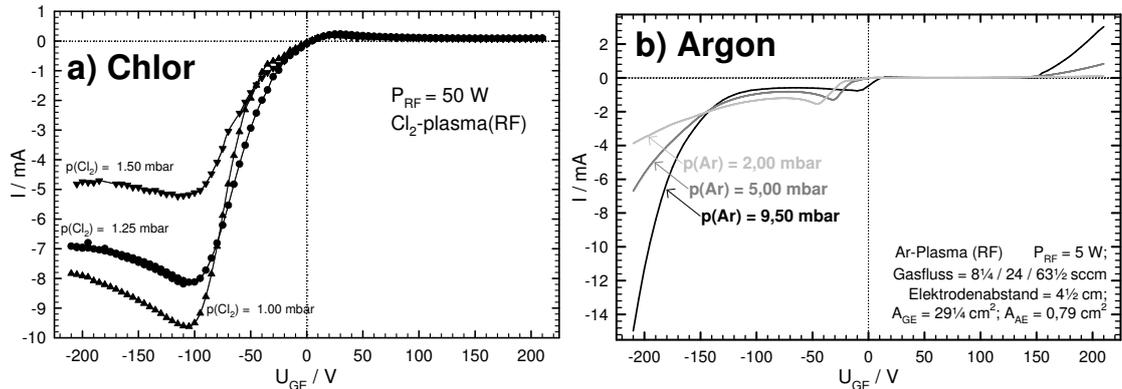


Abb. 6.6: U–I Charakteristik einer Chlorgas- und einer Argonentladung bei verschiedenen Drücken. Im Chlorgas gilt: Je niedriger der Gasdruck ist, desto höher wird die Leitfähigkeit des Plasmas. Die links abgebildeten Messungen (a) wurden mit einem nicht endgültig gewählten experimentellen Aufbau durchgeführt, insbesondere wurde die Lage und die Windungszahl der Induktionsspule nach dieser Messung verändert. Daher sind diese Strom-Spannungskurven mit später in dieser Arbeit erscheinenden Messungen nicht identisch.

Im Argon (b) steigt der Stromfluss nur bei mittleren Spannungen bei Druckabnahme, dagegen steigt die Leitfähigkeit in dem Bereich an, in dem das Verhalten durch das Child–Langmuir Gesetz beschrieben wird.

Beweglichkeit der Ladungsträger. Andererseits erhöht sich die Felddichte pro Teilchen \vec{E}/N , deshalb wird das Plasma heißer und dichter.

Die Druckänderung wirkt sich allerdings auf die Temperatur aller Plasmakomponenten ungleich aus: Durch die Druckerhöhung steigt die Stoßzahl der Elektronen an und die Elektronen verlieren dadurch einen Teil ihrer Energie an schwerere Teilchen. Bei steigendem Druck sinkt die Elektronentemperatur, wobei die Ionen- und Neutralgastemperatur ansteigt [Grill(1993), S. 11]. Im Bereich der Gültigkeit des Child–Langmuir Gesetzes (6.8) steigt daher die Leitfähigkeit mit dem Druck. Dagegen sinkt die Leitfähigkeit mit steigendem Druck, wenn der Ladungsträgertransport durch statistische Stöße mit der Elektrode begrenzt ist (Gl. (6.6)). Dieser Mechanismus ist in der Abbildung (6.6) am Beispiel des Argons bei hohem Elektrodenpotential deutlich zu erkennen.

Die lokale Feldstärke und damit die Ladungsträgertemperatur wird andererseits durch den experimentellen Aufbau vorgegeben. Daher verändern Einbauten im Rezipienten, stärker aber noch Modifikationen an der Plasmaeinkopplung, die „Plasmaleitfähigkeit“. Die abgebildeten Messungen am Chlorgas sind nicht mit dem vollständig optimierten Aufbau durchgeführt worden. Ein Vergleich mit den Messungen in den folgenden Abbil-

dungen dieses Kapitels illustriert somit auch den spezifischen experimentellen Einfluss des Aufbaus.

6.3.3 Plasmaleistung

Der Einfluss der eingekoppelten Plasmaleistung auf die U–I Charakteristik eines RF–Chlorgasplasmas wurde systematisch untersucht. Beispielhafte Messkurven sind in Abbildung (6.7) dargestellt. Die Sättigungsstromstärke steigt überproportional mit der eingestrahlichten Leistung an, dabei variiert der DC–Bias. Dieser Effekt kann durch die Veränderung der lokalen Plasmadichte (siehe Abb. (5.10)) verstanden werden. Erst ab einer bestimmten Leistung überbrückt das Plasma den Zwischenraum zwischen den Elektroden vollständig, da das Plasma bei niedrigen RF–Leistungen nur am spannungsversorgten Ende der Induktionsspule zündet.

In einer erweiterten Messreihe, in der die RF–Leistung über einen größeren Bereich variiert wurde, ist der Einfluss der Plasmaleistung auf den Stromfluss bei verschiedenen Spannungen und auf den self bias im stromlosen Zustand untersucht worden. Die Messwerte sind in Abbildung (6.8) zusammen mit den Ergebnissen einer spektroskopischen Untersuchung dargestellt. Messungen des Sättigungsstroms fanden bei +150 V, +210 V und bei -150 V statt. Die Stromdichte ist auf die Fläche der als Kathode geschalteten Elektrode, also bei positiven Spannungen auf die Arbeitselektrode ($A_{AE} = 0,79 \text{ cm}^2$) und bei negativen Spannungen auf die Gegenelektrode ($A_{GE} = 29,2 \text{ cm}^2$), bezogen. Die Sättigungsstromdichten sind bei allen drei Spannungswerten in der gleichen Größenordnung. Lediglich ein sehr großer self bias verstärkt sie geringfügig bei positiven

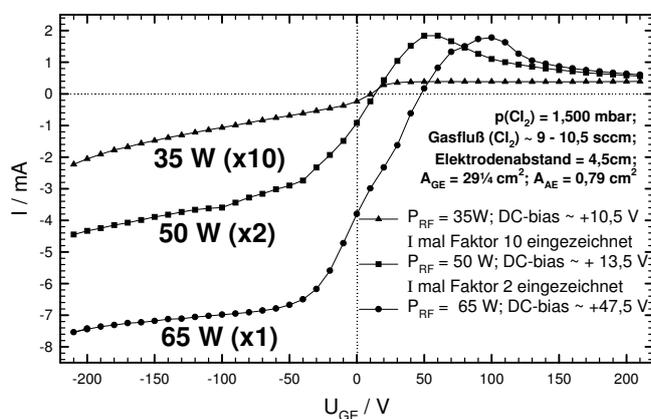


Abb. 6.7: Einfluss der eingesetzten Plasmaleistung auf die U–I Charakteristik einer Chlorgasentladung. Die Kurven für Plasmaleistungen von 35 W und 50 W sind um Faktor 10 und 2 verstärkt dargestellt.

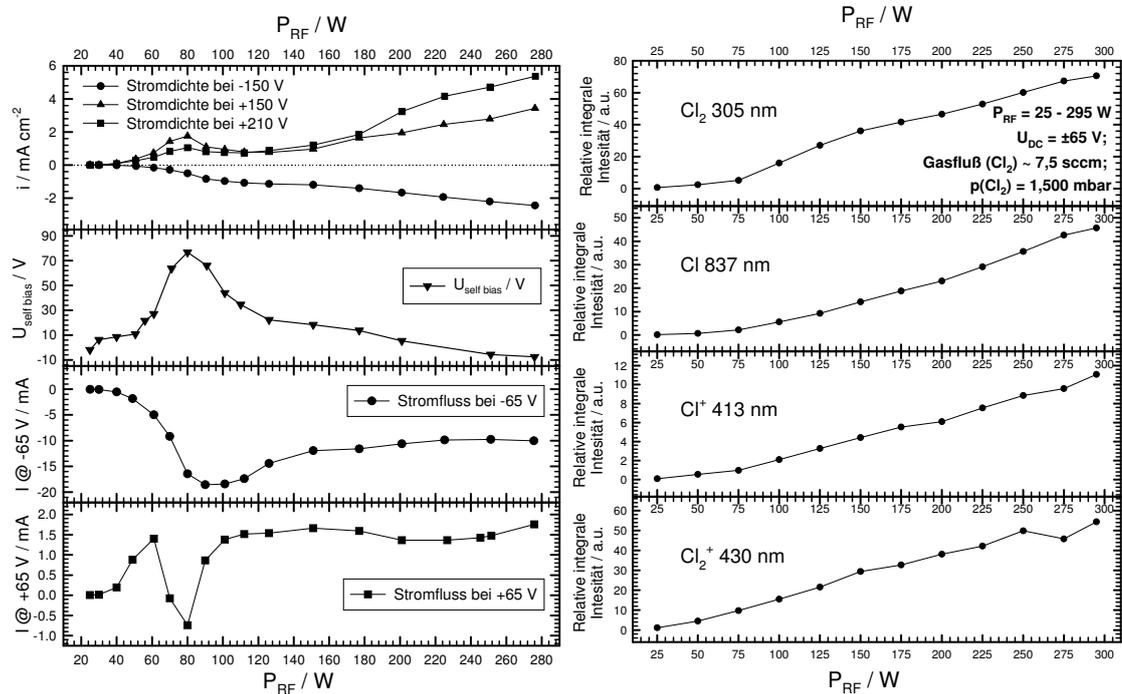


Abb. 6.8: Self bias und der Stromfluss bei verschiedenen DC-Biaswerten zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode als Funktion der Plasmaleistung. Zum Vergleich sind die Intensitäten der Emission einiger Plasmaspezies dargestellt. Die Stromdichten wurde mit den Flächen der als Kathode gepolten Elektrode berechnet. Der Durchmesser der Arbeits- bzw. Gegenelektrode beträgt 10 mm bzw. 61 mm. Die experimentellen Bedingungen sind: $P_{RF} = 25\text{--}275 \text{ W}$; $p(\text{Cl}_2) = 1,50 \text{ mbar}$; Durchfluss(Cl_2) $\approx 7,5 \text{ sccm}$; Elektrodenabstand = 4,5 cm.

Spannungen.

Die Emissionsintensitäten aller Plasmaspezies korrelieren sehr gut mit der Sättigungsstromdichte.

Kleine DC-Biaswerte führen nicht zum Sättigungsstrom, es resultiert aufgrund des nicht komplett unterdrückten Elektronenstroms zur Kathode ein reduzierter Stromfluss. Daher ist er nicht mehr proportional zur Plasmadichte. In den unteren rechten Messkurven (bei $U_{DC} = \pm 65 \text{ V}$) der Abbildung (6.8) hängt der Stromfluss deutlich vom self bias ab. Dies führt zu Maxima und Minima des Stromflusses in Abhängigkeit von der Plasmaleistung, die sich anschaulich durch den Potentialverlauf im stromlosen und stromdurchflossenen Zustand erklären. Wenn der self bias größer als das angelegte Potential U_{DC} ist, wird die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden abgesenkt, folglich ergibt

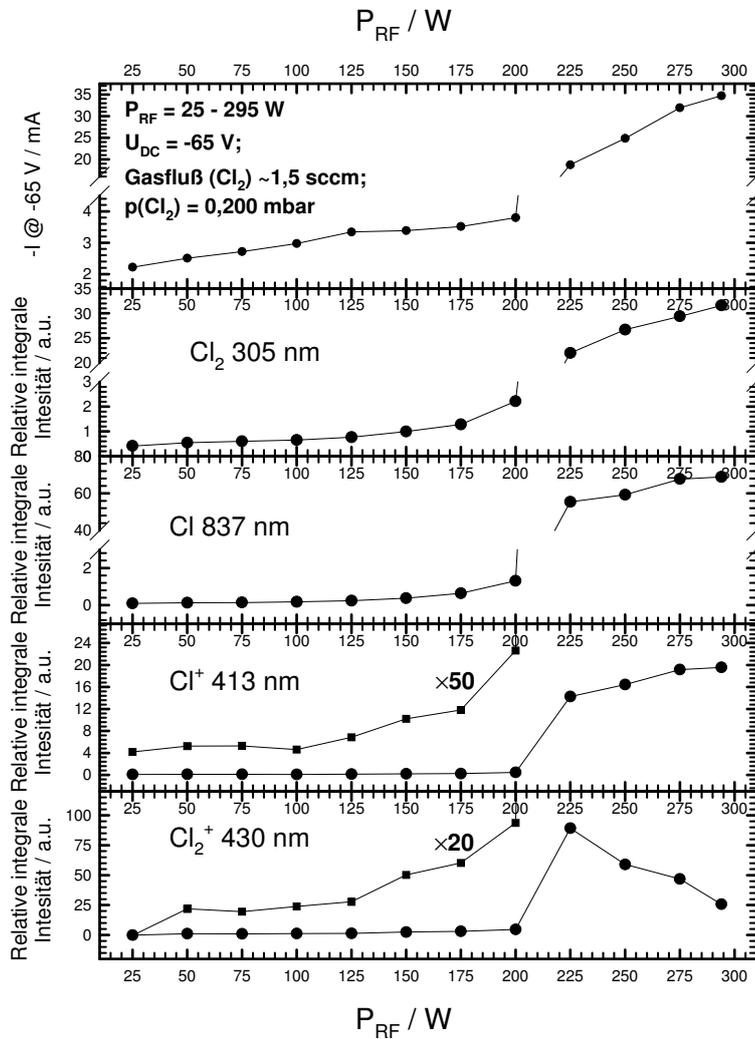


Abb. 6.9: Relative Intensität einiger Plasmaspezies und elektrischer Strom durch ein Cl_2 -Plasma bei konstanter Spannung. Die experimentellen Bedingungen sind: $P_{RF} = 25$ – 294 W; $p(Cl_2) = 0,20$ mbar; $U_{DC} = -65$ V; Elektrodenabstand = $4,5$ cm; Durchfluss (Cl_2) $\approx 1,5$ sccm. Der Durchmesser der Arbeits- bzw. Gegenelektrode beträgt 10 mm bzw. 61 mm.

sich ein negativer Stromfluss trotz angelegter positiver Spannung.

Die vorgestellte Messung wurde bei niedrigerem Gasdruck ($p = 0,20$ mbar) wiederholt. Durch die höhere Felddichte relativ zur Teilchenzahldichte $E/1N$ entsteht ein dichteres Plasma, das im Bereich zwischen den Elektroden homogener brennt. Daher bleibt der self bias in Abhängigkeit von der Plasmaleistung nahezu konstant. In Abbildung (6.9) ist die Stromleitung bei -65 V in Abhängigkeit von der eingestrahlt Leistung abgebildet. Die „Dichte“ des Plasmas wurde durch die Messung der Intensität der Strahlung verschiedener Plasmaspezies untersucht. Bis etwa 200 W Plasmaleistung nimmt die Leitfähigkeit linear mit der Plasmaintensität zu. Bei 225 W kommt es aufgrund der hohen Leistungsdichte zu einer nicht linearen Veränderung der Plasmaeigenschaften. Die Plasmaerzeugung wechselt bei dieser Leistung vom kapazitiv angetriebenen Modus zum induktiv angetriebenen Modus (vgl. Abschnitt 5.1). Plasmadichte und -temperatur steigen dabei stark an. Die Induktionsspule erzeugt unter diesen Bedingungen ein Plasma, das induktiv im ICP-Modus angetrieben wird. Die bereits in der Literatur [Donnelly(2000)] beschriebene Verringerung der Cl_2^+ -Konzentration gegenüber der Cl^+ -Konzentration im ICP-Plasma kann deutlich beobachtet werden.

6.3.4 Elektrodenfläche

Zur Untersuchung des Einflusses der Elektrodenfläche wurde die Fläche der Gegenelektrode mit Blenden aus durchbohrten Glasscheiben variiert, wobei die Arbeitselektrode unverändert blieb. Die Ergebnisse sind in Abbildung (6.10) dargestellt.

Die U-I Charakteristik ist nur gering verändert, wenn zur Gegenelektrode ein Elektronenstrom fließt. Die maximale Stromstärke bleibt praktisch konstant und liegt im Bereich der Messungen ohne Blende vor der Gegenelektrode (Abb. (6.11) und (6.7)). Bei kleineren Elektrodenflächen verschiebt sich die U-I Linie, der Verlauf wird am self bias flacher und das Maximum der Stromstärke wandert zu höheren Spannungen.

Bei kathodischer Polarisation der Gegenelektrode ändert sich die Stromstärke deutlich. Sie nimmt mit abnehmender Elektrodenfläche ab, dies ist rechts in Abbildung (6.10) durch einen Ausschnitt aus der Messkurve, in dem der Ionenstrom zur Gegenelektrode den Stromfluss begrenzt, gezeigt. Die Stromdichten bleiben auch in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential in diesem Bereich konstant. Die Stromdichten werden wie durch Gleichung (6.12) vorhergesagt durch den Kationenfluss begrenzt.

Der self bias ändert sich in diesem Experiment nur gering. Er wird offensichtlich durch die inhomogene Plasmadichte und nicht, wie in einer kapazitiven Entladung durch den Flächenunterschied der Elektroden (Gl. (3.18)), bestimmt.

6.3.5 Elektrodenabstand

Die Änderung der U-I Charakteristik durch veränderte Elektrodenabstände wurde für verschiedene Gase untersucht. In Abbildung (6.11) sind die Messkurven einer Chlorgas-

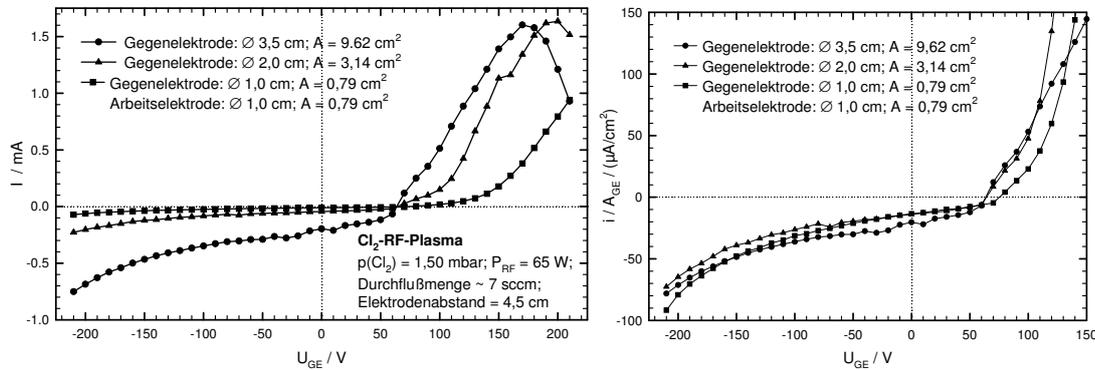


Abb. 6.10: U–I Charakteristik einer Chlorgasentladung (RF) bei verschiedenen Elektrodenflächen. Links ist die gemessene Stromstärke aufgetragen, rechts sind die auf die Fläche der Gegenelektrode bezogenen Stromdichten abgebildet. Die Fläche der Gegenelektrode verändert die Stromstärke bei kathodischer Polarisation proportional. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit, die zusätzlich durch den Umbau des Aufbaus begrenzt wird, ist die Stromdichte bei kathodisch geschalteter Gegenelektrode konstant. Die maximale „anodische“ Stromstärke wird ebenfalls kaum beeinflusst, allerdings ändert sich der Verlauf der Messkurve.

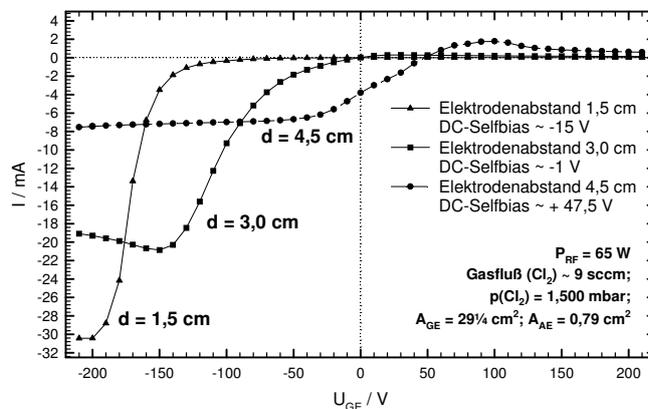


Abb. 6.11: Der Elektrodenabstand d beeinflusst deutlich die U–I Charakteristik der Chlorgasentladung. Im realisierten experimentellen Aufbau ist allerdings die Plasmadichte lokal stark unterschiedlich. Die Position der Gegenelektrode wurde in Richtung höhere Plasmadichte verschoben, dadurch erklärt sich die Zunahme der maximalen Stromdichte.

entladung bei drei verschiedenen Elektrodenabständen dargestellt. Man muss allerdings zum Verständnis der Messung wissen, dass die Plasmadichte in der Nähe der Gegenelektrode am größten ist (siehe Abb. (5.10)). Dadurch ändert sich der self bias deutlich. Ein Wechsel des Vorzeichens des self bias ändert die U–I Charakteristik des Plasmas: Ein positiver (negativer) self bias korreliert mit einem Maximum des Stromflusses bei positivem (negativem) Potential der Gegenelektrode. Die Verringerung des Elektrodenabstands erhöht die „Leitfähigkeit“ des Plasmas. Die mittlere Plasmadichte steigt im Bereich zwischen den Elektroden an, diese Steigerung der Plasmadichte macht vermutlich den größten Teil des Effekts aus.

Theoretisch ist die Leitfähigkeit in einem homogenen Plasma nur gering durch den Elektrodenabstand beeinflussbar, denn der Widerstand der Randschichten überwiegt bei weiten. In einer Reihe von ähnlichen Messungen mit verschiedenen Gasen konnte entsprechend auch keine systematische Veränderung der maximalen Stromdichten beobachtet werden.

Die Änderung der Position der Gegenelektrode stellt einen großen Eingriff in den Aufbau dar und ändert die lokalen elektromagnetischen Felddichten beträchtlich. Dadurch ändert sich die U–I Charakteristik stärker als alleine durch den Elektrodenabstand. Beobachtet wurde, dass ein kleinerer Elektrodenabstand zu schmalen Übergängen zwischen den beiden Stromsättigungen führte. Die Breite des Spannungsbereichs, in dem Ionensättigungsströme und reduzierte Elektronenströme fließen, ist zum Unterschied der Plasmadichten an beiden Elektroden proportional.

6.3.6 Einfluss des DC–Bias auf die „Plasmaintensität“

Grundsätzlich änderte sich das Verhältnis der Konzentrationen einzelner Plasmaspezies in allen Experimenten nur in Ausnahmefällen. Daher ist es zur Kontrolle der „Plasmaintensität“ nicht nötig, alle Plasmaspezies zu beobachten. Die Peakfläche und –höhe aller Banden sind in ähnlicher Weise von der Plasmatemperatur und –dichte abhängig. Daher reicht es, eine ausgezeichnete Linie des Plasmaspektrums zu überwachen.

Mit dem verwendeten Spektrographen liefert die Emission des Chlorradikals bei 837 nm das intensivste Signal. Mit Hilfe dieser Linie wurde die Plasmaintensität — als generelles Maß für die Plasma– und Felddichte — kontrolliert.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der DC–Spannung auf die Plasmaeigenschaften wurde die Plasmaintensität in den Bereichen der Gegenelektrode, der Arbeitselektrode sowie etwa in der Mitte zwischen den Elektroden gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung (6.12) dargestellt. Die auf den Stromfluss bezogenen Werte sind in Abbildung (6.13) aufgetragen. Das Plasma wird durch den angelegten DC–Bias lokal unterschiedlich verändert. Die Plasmaintensität ist bei negativer Polarisierung des durch die lokale Emissionsmessung beobachteten Elektrodenraums stets am höchsten. Das Verhalten des Plasmavolumens wird komplett durch die große Gegenelektrode kon-

trolliert, somit ist das Plasmapotential also auch hier eine Funktion des Potentials der Gegenelektrode.

Die Plasmaintensität zeigt im Bereich der kleineren Arbeitselektrode ein Maximum, es korreliert dabei mit dem Stromflussmaximum bei kathodischer Polarisierung der Arbeitselektrode ($U_{\text{Bias(GE)}} > 0$).

Das in allen Messungen beobachtete Maximum der Leitfähigkeit wird demnach durch die größere Plasmaintensität im Bereich der kathodisch polarisierten Arbeitselektrode verursacht.

Wie aus Abbildung (6.13) hervorgeht, korreliert die Plasmaintensität mit dem kathodischen Strom immer in ähnlicher Weise. Die Werte lassen sich durch einen ähnlichen sinodialen Verlauf verbinden.

Die Ursache für die Korrelation der Plasmaintensität mit dem Stromfluss und der Spannung kann folgendermaßen erklärt werden: Eine negativ polarisierte Elektrode führt zu einem stärker negativen Plasmapotential. Ein negativeres Plasmapotential kann nur durch eine höhere Elektronendichte verursacht werden. Durch die höhere Elektronendichte wird das Plasma stärker geheizt und der Stromfluss an der negativ geladenen Elektrode nimmt zu. Da die Lichtemission ebenfalls durch Elektronenstöße verursacht wird, ist die Plasmaintensität auch proportional zur Elektronendichte.

Das Maximum des Stromflusses und der Plasmaintensität an der Arbeitselektrode ist schwieriger zu deuten. Die Messwerte sprechen gegen Leckströme als Ursache für das Maximum des Stromflusses. Es liegt offensichtlich eine reproduzierbare Veränderung der Plasmaparameter vor.

Bei bestimmten DC-Spannungswerten kommt es zu einem starken ohmschen Heizen des Plasmas im Bereich der Arbeitselektrode. Im Bereich des Stromflussmaximums ist zu erwarten, dass das Plasmapotential und das Elektrodenpotential gleich groß werden. Die Summe des Elektronen- und Ionenflusses ist dabei maximal groß (vgl. Gl. (6.2)). Aufgrund der unterschiedlichen Komponententemperatur fließt dabei ein Nettostrom.

Bei dem Wert des DC-Bias, der den maximalen Teilchenfluss in Richtung Arbeitselektrode erzeugt, wird der Energieeintrag auf das Substrat maximal. Hierdurch steigt die mit dem Thermoelement im Gehäuse gemessene Substrathaltertemperatur in diesem Spannungsbereich ebenfalls maximal an. Diese maximale Temperaturerhöhung beträgt etwa 30 °C und nimmt bei kleineren oder größeren DC-Spannungen um bis zu 2–3 °C ab.

Ein weiterer Hinweis auf die Vorgänge, die zum Stromflussmaximum führen, ist mit bloßem Auge zu erkennen: Im Bereich der anodisch geschalteten Arbeitselektrode ist ein hell leuchtender Bereich zu sehen, der etwa 1–2 cm lang ist und sich konisch nach oben erweitert. Aus diesem Presheath sammelt die anodisch geschaltete Arbeitselektrode die Elektronen und Anionen ein. Aufgrund der ambipolaren Diffusion werden in diesem Bereich alle Teilchen zur Elektrode beschleunigt. Die spektroskopischen Messungen zeigen

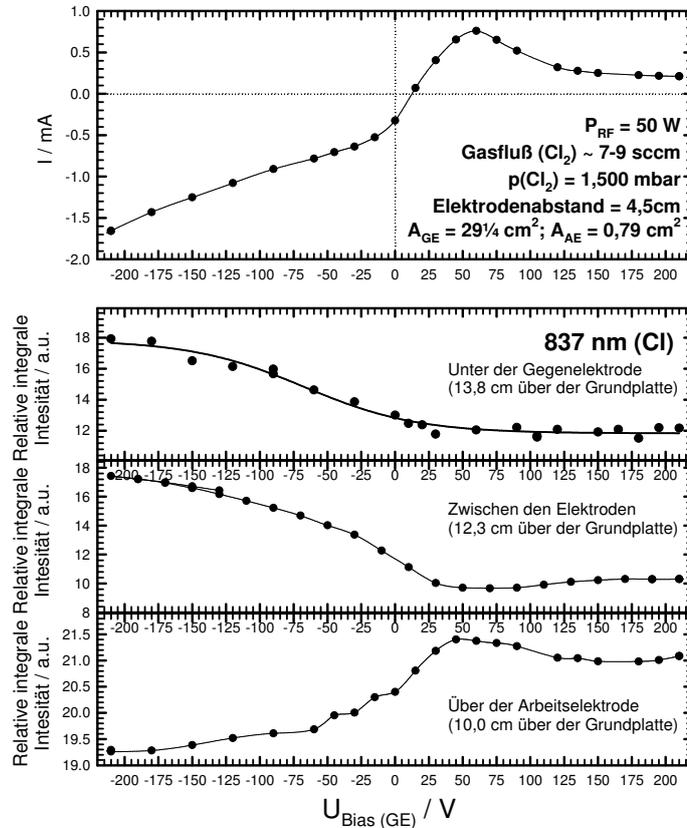


Abb. 6.12: Abhängigkeit der Plasmaintensität vom eingestellten DC-Bias im Bereich an und zwischen den Elektroden. Die Plasmaintensität kann direkt mit der U-I Charakteristik der Entladung in Relation gebracht werden. Eine große Plasmaintensität entspricht einem dichteren und leitfähigeren Plasma. Die eingestellten experimentellen Bedingungen sind $p(\text{Cl}_2) = 1,50 \text{ mbar}$; $P_{RF} = 50 \text{ W}$; Elektrodenabstand = $4,5 \text{ cm}$; der Gasfluss (Cl_2) liegt bei den verschiedenen untersuchten Experimenten zwischen 7 und 9 sccm.

eine besonders große Plasmaintensität in der Nähe des „Nullpotentials der Arbeitselektrode“ an. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen können die Plasmadichte und -temperatur durch den DC-Bias erhöht werden, denn durch Teilchenstöße bei der gerichteten Beschleunigung der Ladungsträger zur Elektrode erhöht sich die Plasmaintensität. Dadurch steigt ebenfalls die Leitfähigkeit an und verursacht das beobachtete Maximum in der Strom-Spannungskurve.

Der DC-Bias verändert nicht nur das Plasmapotential oder die Plasmadichte, son-

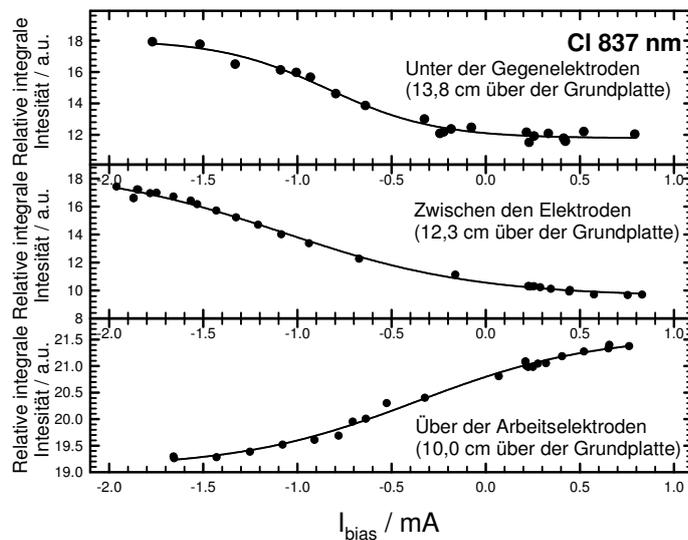


Abb. 6.13: Abhängigkeit der Plasmaintensität vom Stromfluss durch das Plasma. Die Werte stammen aus verschiedenen Messungen. Die experimentellen Bedingungen waren stets dieselben, wie unter Abbildung (6.12) aufgeführt. Als optische Führungslinien sind sinodiale Kurven eingezeichnet. Tritt ein positiver Ionenstrom in eine Elektrode ein, dann steigt die Plasmaintensität vor der Elektrode auf größere Werte an.

dem er kann auch Einfluss auf den self bias haben. Ein self bias, der sich mit dem Elektrodenpotential ändert, hat wiederum deutliche Auswirkungen auf den Stromfluss. Eine quantitative Beschreibung ist sicherlich komplex und erfordert ein weitergehendes theoretisches Verständnis.

6.3.7 Epilog: RF-Gasplasmen als Elektrolyt

Grundsätzlich ist zur Nutzung eines stromleitenden Medium eine Untersuchung seiner Eigenschaften nötig. Auf den vorhergehenden Seiten dieses Kapitels wurde anhand von experimentellen Ergebnissen gezeigt, dass ein Plasma als Elektrolyt fungieren kann. Es liegt immer gemischte Leitung vor, die Ladungsträger entstehen im Plasma und fließen zu den Reaktorwänden. Die Ionen- und Elektronenflüsse zu den Elektroden lassen sich durch das angelegte Potential steuern (Gl. (6.3)). Die Strom-Spannungskennlinie lässt sich mit der Theorie der Langmuir-Sondenmessung beschreiben.

Aufgrund der großen Beweglichkeit der Elektronen kommt es zur „Debye-Abschirmung“ von elektrischen Feldern in den Plasmarandschichten, wie in Abschnitt 6.3.1 gezeigt wurde. Daher gelangen die Ladungsträger im Allgemeinen nur durch statistische Diffusion in den Raum direkt vor den Elektroden. Daraus folgt die bei allen

Messungen auftretende Sättigung des Stroms, wie sie durch Gleichung (6.3) beschrieben wird.

Ist die Elektronentemperatur, also die kinetische Energie der Elektronen, zu gering, um in die Raumladungszone vor einer Elektrode einzudringen, wird der resultierende ionische Stromfluss durch das Child–Langmuir Gesetz (6.7) oder (6.8) beschrieben. Es beschreibt bei vielen vorgestellten Messungen den Ionenstrom zur Gegenelektrode, hier ist die Plasmadichte relativ gering (siehe Abb. (5.10)).

Der Ionen- und Elektronenstrom zu den beiden Elektroden muss aufgrund der Elektroneutralität immer gleich groß sein (siehe Abschnitt 6.2.2). Die elektrische Beweglichkeit der Elektronen ist wesentlich größer als die der Ionen, beide Ladungsträger liegen in etwa gleicher Konzentration im Plasma vor. Folglich begrenzt grundsätzlich der kleinere Ionenstrom den gesamten Stromfluss durch ein Plasma, dies konnte durch die in Abschnitt 6.3.4 vorgestellten Messungen auch experimentell gezeigt werden.

Die ionische Stromdichte ist jedoch in vielen Fällen zu klein, um elektrochemische Vorgänge effizient zu steuern. Im verwirklichten Aufbau wurde eine ausreichend große Stromdichte für die plasma-anodische Oxidation durch die Verwendung einer großen Gegenelektrode (Kathode) erreicht.

Die zu erwartende Beeinflussung der „Plasmaleitfähigkeit“ durch eine Druckänderung oder eine Änderung der Plasmaleistung wurde durch die Messungen aus Abschnitt 6.3.2 und 6.3.3 experimentell bestätigt. Eine quantitative Vorhersage der Eigenschaft ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da die Zusammenhänge stark nicht linear sind. Eine emissionsspektroskopische Messung der Plasmaintensität in situ kann zur Überwachung der Leitfähigkeit eingesetzt werden.

Der genaue Verlauf der Strom–Spannungskurve ist stets von der lokalen Plasmadichte, besonders an den Elektroden, abhängig. Daher wird sie durch den experimentellen Aufbau stark beeinflusst. Bei vielen Messungen trat ein ausgeprägtes Maximum der Stromdichte auf, das durch den Einfluss eines self bias erklärt wurde. Dieser wird wiederum hauptsächlich durch das räumlich inhomogene Plasma verursacht. Durch optische Emissionsspektroskopie wurde für ein spezifisches Experiment (Abschnitt 6.3.6) nachgewiesen, dass der Ionenfluss zur Arbeitselektrode das Stromflussmaximum verursacht.

6.4 Festkörperelektrochemie mit Gasplasmen — experimentelle Ergebnisse

6.4.1 Plasma–elektrochemische Oxidation im potentiostatischen Aufbau

Die Kinetik der plasma–anodischen Oxidation von Silber in Chorgasplasmen wurde in dieser Arbeit quantitativ untersucht. Eine erste Reihe von Experimenten wurde bei konstanter RF–Plasmaleistung mit verschiedenen DC–Biaswerten im Bereich ± 210 V durchgeführt. Elektrochemisch stellt diese Versuchsanordnung ein potentiostatisches Experiment dar. Bei jedem Versuch wurde die Masseänderung des Substrats *ex situ* bestimmt. Die durchschnittliche Dicke der entstandenen Schicht wurde mit einem einfachen geometrischen Modell errechnet (Gl. (5.3)). Die erhaltenen Messwerte sind im linken Teil der Abbildung (6.14) zu sehen. Nach einer Stunde Reaktionszeit ($t = 1$ h) wurde eine Schichtdicke von bis zu $40 \mu\text{m}$ gefunden. Dagegen sind in einer thermischen Oxidation lediglich Schichtdicken von etwa $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ zu erwarten.

Die Spannungsabhängigkeit der Kinetik ist offensichtlich: Bei anodischen Potentialen steigt die Oxidationsrate linear mit der angelegten Spannung an. Bei kathodischem Potential schlagen beschleunigte Kationen auf die Elektrode auf und daher ist Kathodensputtern zu erwarten. Eine Abnahme der Substratmasse konnte allerdings innerhalb der experimentellen Genauigkeit nicht beobachtet werden.

Das linke Diagramm in Abbildung (6.14) kann ebenfalls auf Basis der U–I Charakteristik in Abbildung (6.6) interpretiert werden. Die beobachtete Oxidationsrate ist eine direkte Konsequenz aus dem anodisch fließenden Strom. Im rechten Teil der Abbildung (6.14) ist die Masseänderung der verschiedenen Substrate gegen die elektrische Ladung, die durch die Gegenelektrode geflossen ist, aufgetragen. Man erhält eine lineare Beziehung. Allerdings ist die elektrochemische Ausbeute etwa um einen Faktor 2,4 kleiner als nach dem Faraday–Gesetz zu erwarten.

Zwei nahe liegende Erklärungen können für diese Diskrepanz herangezogen werden: Das entstehende Silberchlorid wird simultan durch Plasmaätzen aus der Produktschicht entfernt, oder es existieren Leckströme durch eine unvollständige Isolation des Aluminiumgehäuses gegenüber dem Plasma.

Daneben ist eine Veränderung des entstehenden Silberchlorids durch den Kontakt mit dem Plasma möglich. Durch den Elektronenbeschuss kann das Material wiederum teilweise reduziert worden sein. Entstehen dabei im Produkt Silberausscheidungen, dann wird es elektrisch leitfähig. Fein verteiltes metallisches Silber kann auch die oftmals beobachtete dunkle Färbung des erzeugten Silberchlorids erklären.

Das „Implantieren“ von Elektronen in das Silberchlorid muss in jedem Fall zu einer Beeinflussung der elektronischen Defektstruktur führen.

Um die Ursache für dieses Ergebnis genauer zu untersuchen, wurde die potentiostatische Oxidation in einem optimierten Aufbau (beschrieben im Abschnitt 5.3) wiederholt.

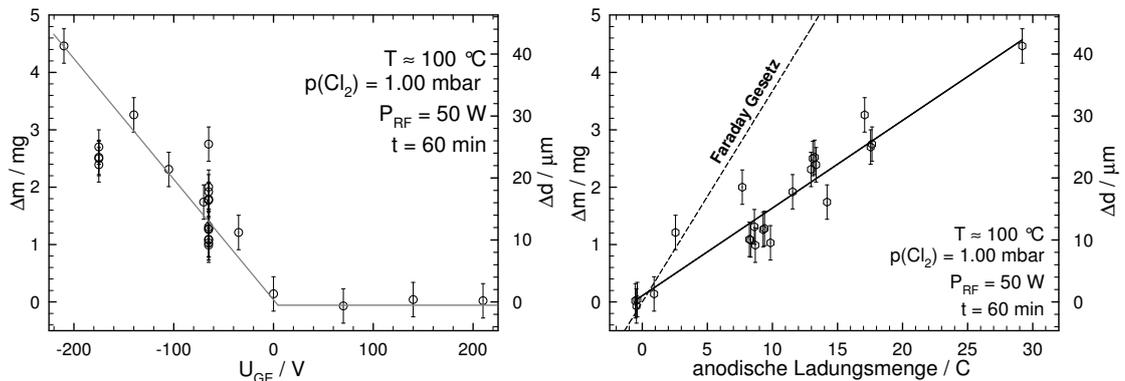


Abb. 6.14: Gewichtszunahme und berechnete mittlere Schichtdicke von plasmaelektrochemisch erzeugtem AgCl. Die Stromquelle wurde bei diesen Experimenten potentiostatisch geschaltet, wobei sich die Substrate auf der geerdeten Arbeitselektrode befinden. Links ist die Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Spannung der Gegenelektrode eingezeichnet, rechts ist die Abhängigkeit von der zur Arbeitselektrode geflossenen Ladungsmenge dargestellt. Die experimentellen Parameter sind aus den Grafiken abzulesen. Die Strom–Spannungskennlinie des benutzten Plasmas ist in Abbildung (6.6) dargestellt.

Dabei wurden die Position und die Anzahl der Windungen der Induktionsspule sowie die elektrische Isolierung des Gehäuses verbessert. Durch die gute Isolation des Gehäuses vom Plasma konnten Leckströme weitgehend ausgeschlossen werden. Daher konnten reproduzierbare und zeitlich stabilere Plasmaeigenschaften erzeugt werden. Allerdings wurde das Plasma durch den Umbau im Bereich der Arbeitselektrode (Anode) intensiver. Im Unterschied zur vorherigen Messung wurde der Druck auf 1,50 mbar erhöht. Hierdurch ist die Chloraktivität zwar höher, allerdings sind die transportierten Ladungsmengen im Vergleich zur Messung in Abbildung (6.14) niedriger.

Die U–I Charakteristik dieser Entladung bei einer RF–Leistung von 50 W und 1,50 mbar ist in Abbildung (6.7) dargestellt. Der dort abgebildete Stromfluss ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit identisch mit dem Stromfluss während der Oxidationsversuche (Abb. (6.15)).

Auf der linken Seite von Abbildung (6.15) ist der Stromfluss und die Gewichtszunahme der Proben aufgetragen. Der Stromfluss bei positiver Polarisation der Gegenelektrode sollte wiederum zum Kathodensputtern führen. Dies ist jedoch wieder nicht zu beobachten. Im Gegenteil der Angriff des Chlorgasplasmas führt immer zu einer deutlich messbaren Oxidation der Silbersubstrate. Der maximale Stromfluss bei +50 V und bei +100 V bremst das Wachstum nur gegenüber der Messung bei +200 V ab.

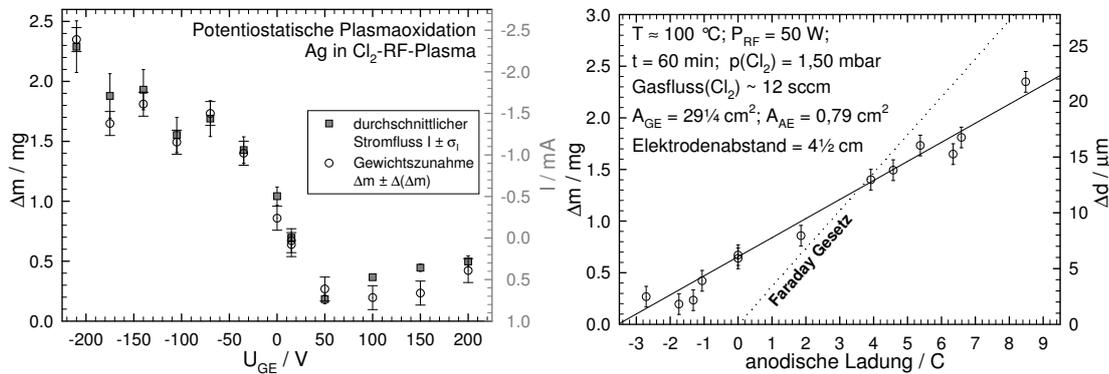


Abb. 6.15: Gewichtszunahme und Stromfluss bzw. berechnete Schichtdicke von plasmaelektrochemisch erzeugtem AgCl. Die Stromquelle ist bei den Messungen potentiostatisch geschaltet, die Substrate befinden sich bei den Versuchen auf der geerdeten Arbeitselektrode. Links ist die Veränderung der Substratmassen (\circ) und des mittleren Stromflusses (\blacksquare) in Abhängigkeit von der Spannung der Gegenelektrode eingezeichnet. Die Fehlerbalken geben jeweils den Wägefehler und die statistische Streuung der Stromstärke (Standardabweichung) an. Rechts ist die Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der geflossenen Ladungsmenge dargestellt. Die eingezeichneten Linien geben zum einen die theoretisch nach dem Faraday-Gesetz zu erwartende Oxidationsrate, zum anderen die experimentell gefundene Änderung der Oxidationsrate gegenüber dem stromlosen Experiment ($\delta Q = 0$) wieder. Die experimentellen Parameter sind aus den Grafiken abzulesen. Die Strom-Spannungskennlinie des benutzten Plasmas ist in Abbildung (6.7) dargestellt.

Bei anodischer Polarisation des Substrats (negative Gegenelektrode) ist das Wachstum wiederum deutlich beschleunigt. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt wie in Abbildung (6.14) proportional zur anodisch fließenden Strommenge.

Die Auftragung auf der rechten Seite von Abbildung (6.15) zeigt die Gewichtsveränderung und die berechneten Schichtdicken (Gl. (5.3)) in Abhängigkeit von der zur Arbeitselektrode fließenden Ladungsmenge. Die Oxidation wird sowohl durch einen chemischen Angriff des Plasmas und als auch durch einen anodischen Stromfluss beschleunigt. Der Antransport von negativen Ladungsträgern beschleunigt die Oxidationsgeschwindigkeit, wohingegen sie durch den verstärkten Angriff von positiven Ladungsträgern gebremst wird. Gegenüber dem stromlosen Fall ($\delta Q = 0$) ist eine etwa lineare Veränderung der Oxidationsrate mit dem Stromfluss zu beobachten. Im Vergleich mit dem Faraday-Gesetz ist die Kinetik auch hier um einen Faktor von ca. 2,0 langsamer als zu erwarten. Die Werte streuen allerdings etwas um die eingezeichnete lineare Beziehung.

6.4.2 Plasma–elektrochemische Oxidation im galvanostatischen Aufbau

In dieser Messreihe ist die Oxidation in einem galvanostatischen Experiment untersucht worden, wobei der „optimierte“ Versuchsaufbau (wie auf Seite 122 beschrieben) benutzt wurde.

Die Experimente sind bei einer konstanten Plasmaleistung von 50 W mit einem konstanten Anodisierungsstrom durchgeführt worden. Die Durchflussrate betrug 12–13 sccm Cl_2 . Nach dem Zünden des Plasmas wurde die Plasmaleitfähigkeit zunehmend besser, sodass die anliegende Spannung von etwa -190 V auf Werte zwischen -30 und -70 V abfiel. Nach etwa 20 Minuten Versuchsdauer hatten sich stationäre Bedingungen eingestellt und die Plasmaleitfähigkeit blieb konstant. Trotz des leicht unterschiedlichen Plasmas konnte der Stromfluss wie gewünscht konstant gehalten werden. Hierdurch und dank des verbesserten Aufbaus war die Plasmaoxidation unter galvanostatischen Bedingungen kontrollierter durchführbar. Die unzureichende Isolierung in der vorhergehenden Messung erklärt zusammen mit den nicht exakt konstant haltbaren Bedingungen im Plasma offenbar die große Streuung der Messwerte in Abbildung (6.14).

Die gemessene zeitabhängige Gewichtszunahme der Substrate ist in Abbildung (6.16) zusammen mit der berechneten Schichtdicke dargestellt. Die Schicht wuchs immer morphologisch instabil. Die Schichtdicken sind daher aus der Probengeometrie berechnete mittlere Schichtdicken (Gl. (5.3)). Bei der Überprüfung der Reinheit der Produktschicht mittels EDX wurde bei allen Proben eine geringe Verunreinigung mit Kohlenstoff im unteren Prozentbereich gefunden. Es konnte allerdings letztlich nicht geklärt werden, ob diese Verunreinigung während des Plasmaprozesses oder erst nachträglich auf die Probe gelangt ist. Während der anodischen Plasmaoxidation ist eine Verunreinigung durch das Kathodensputtern der Graphit–Gegenelektrode denkbar. Allerdings findet sich bei EDX–Messungen Kohlenstoff praktisch auf allen Proben, unabhängig von ihrer Vorbehandlung.

Die Gewichtszunahme des Substrats und damit der Dicke der Silberchloridschicht folgt einem linearen Zeitgesetz. Ein Vergleich mit dem Faraday–Gesetz zeigt, dass die Schichten nur geringfügig langsamer wachsen als elektrochemisch erwartet wird. Dieser Gegensatz zu der in Abbildung (6.15) dargestellten Situation lässt sich hauptsächlich durch die optimal gewählten Prozessparameter erklären. Die Stromstärke wurde so gewählt, dass zum Beispiel die Ätzrate und die rein plasma–chemische Oxidationsrate sich gerade kompensieren.

Die Oxidationsrate einer thermischen Oxidation von Ag in neutralem Chlorgas ist ebenfalls in Abbildung (6.16) eingefügt. Diese Oxidationsrate ist im Vergleich zur Plasmaoxidation deutlich geringer. Die Kinetik wird durch das parabolische Wachstumsgesetz $\Delta x^2 = 2kt$ beschrieben, wobei die parabolische Wachstumskonstante etwa $(8,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt. Nach 2 Stunden ist in einer plasma–elektrochemischen Reaktion eine etwa 60–mal dickere Silberchloridschicht entstanden als in der thermischen Reaktion.

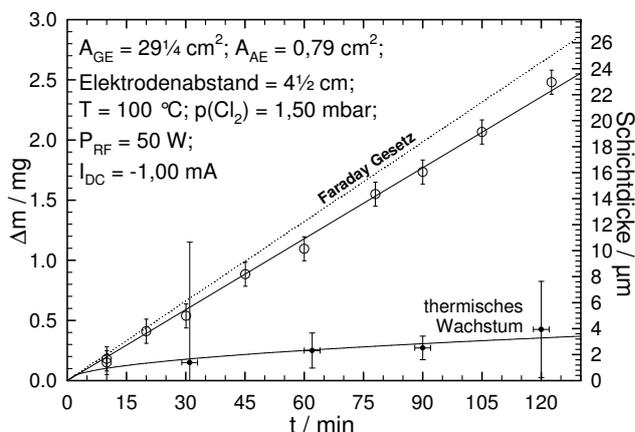


Abb. 6.16: Gewichtszunahme und berechnete Schichtdicke von plasma–elektrochemisch erzeugtem AgCl. Die Stromquelle wurde bei diesen Versuchen galvanostatisch geschaltet ($i = 1,27 \text{ mA/cm}^2$), Abbildung (6.7) enthält die Strom–Spannungskennlinie des benutzten Plasmas. Aufgrund eines verbesserten experimentellen Aufbaus streuen die Messwerte im Vergleich zur potentiostatischen Messung (Abb. (6.14)) weniger. Ebenfalls eingetragen sind die mit Faktor 10 multiplizierten Werte für eine thermische Oxidation des Silbers in Chlorgas bei identischen Bedingungen. Die Wägefehler der thermischen Oxidationen ergeben sich aus den Streuungen der mehrfach durchgeführten Wägungen.

Als letzte experimentelle Beobachtung wird in diesem Kapitel die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit, die für eine rein thermische Reaktion und eine rein feldgetriebenen verschieden sein sollte, beschrieben. Wie die Abbildung (6.17 a) zeigt, ist die Geschwindigkeit der Oxidation von Silber im Chlorgasplasma deutlich von der Temperatur abhängig. Bei einer Stromdichte von $i = -1,0 \text{ mA/cm}^2$ wird nach einer Stunde Versuchsdauer eine etwa $9,5 \text{ μm}$ dicke AgCl–Schicht erwartet, dagegen findet sich im anodischen Experiment unter diesen Bedingungen bereits bei 75 °C eine größere mittlere Schichtdicke. Mit zunehmender Temperatur werden in den Versuchen noch dickere Silberchloridschichten gefunden. Die plasma-chemische Reaktion ($i = 0 \text{ mA}$) ist ebenfalls deutlich gegenüber der thermischen Oxidation beschleunigt, bei der wurde nach einer Stunde bei 100 °C und $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$ lediglich eine Schichtdicke von etwa $0,25 \text{ μm}$ gefunden (siehe Abb. (6.16)).

Die Interpretation der Daten ist nahe liegend: Das Plasma führt zu einer starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, diese lässt sich durch elektrochemische Methoden weiter steigern.

Obwohl die Streuung der ermittelten Werte relativ groß ist, — die in die Abbildungen (6.17) eingetragenen Punkte sind teilweise Mittelwerte aus mehreren Experimenten, —

kann eine quantitative Auswertung versucht werden. Aus der Auftragung gemäß eines Arrheniusansatzes (Abb. (6.17 b)) kann eine Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion erhalten werden: Sie ist im stromlosen und strombelasteten Fall exakt gleich groß und beträgt $7,3 \pm 0,6$ kJ/mol (75 meV). Entweder erfolgt die Oxidation also in beiden Fällen über den gleichen Reaktionsweg oder der Stromfluss beschleunigt die plasma-chemische Oxidationsreaktion ohne das eine zusätzliche Aktivierung nötig ist. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit spricht in jedem Fall für eine festkörperkinetische Ursache der Abweichung der Kinetik vom Faraday-Gesetz.

Ein noch nicht besprochener Grund für die stark erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit in plasma-chemischen Experimenten kann in der vertikalen Strukturierung der Oberfläche des Produkts liegen. Ab einer kritischen Temperatur wird die Phasengrenze morphologisch instabil, mit weiter steigender Temperatur werden die Strukturen kleiner und die Produktoberfläche größer. Über die morphologische Entwicklung der Phasengrenze wird im nächsten Kapitel ausführlich berichtet.

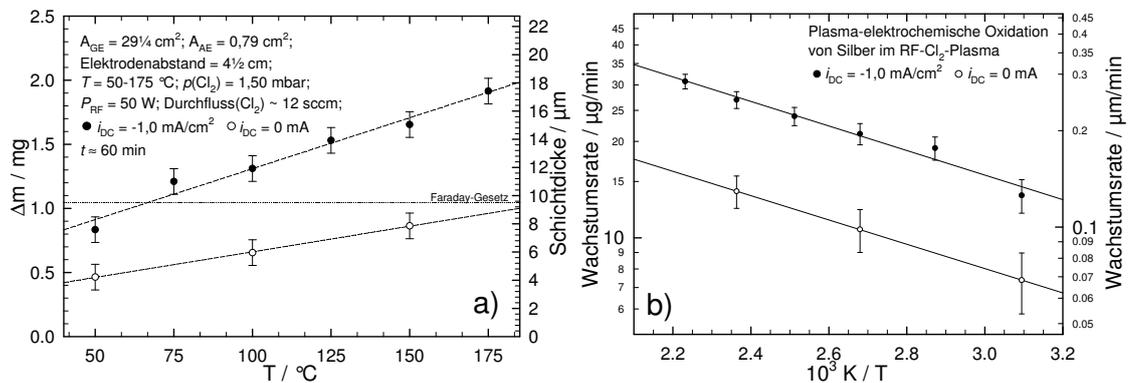


Abb. 6.17: Gewichtszunahme und berechnete Schichtdicke von plasma-elektrochemisch erzeugtem AgCl in Abhängigkeit von der Substrathaltertemperatur. Die Stromquelle wurde bei diesen Versuchen galvanostatisch geschaltet. Die Abbildung (6.7) enthält die Strom-Spannungskennlinie des benutzten Plasmas, es wurden zwei unterschiedlich Stromdichten verwendet: ●: $i = -1,0 \text{ mA/cm}^2$; ○: $i = 0 \text{ mA}$. Die Abweichung von der Kinetik gemäß dem Faraday-Gesetz nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Auch ohne Stromfluss wird eine starke Zunahme der Oxidationsrate gegenüber einem thermischen Experiment gefunden. Die Arrheniusauftragung (b) ergibt die Aktivierungsenergien der Oxidationen aus den Steigungen der Regressionsgeraden. Bei der plasma-anodischen Oxidation und der plasma-chemischen Oxidation ist sie gleich groß.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

In den durchgeführten Versuchsreihen wurde die Beeinflussung der Oxidationsgeschwindigkeit eines kationenleitenden Materials durch ein Plasma und durch ein zusätzliches elektrisches Feld exemplarisch untersucht. Aufgrund der geringen elektronischen Teilleitfähigkeit erfolgt der Angriff eines Neutralgases relativ langsam, ihre diffusionskontrollierte Geschwindigkeit lässt sich durch das parabolische Wachstumsgesetz beschreiben.

Die eigenen Messungen zeigen, dass die Reaktion alleine durch ein Plasma und darüber hinaus durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden kann. Wie in Kapitel 4 dargestellt ist, kann durch einen äußeren Stromkreis die Nernst–Planck–Kopplung der Ladungsträgerflüsse beseitigt werden. In diesem Fall ist die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die geringe elektronische Leitfähigkeit des Silberchlorids aufgehoben. Die eigenen Ergebnisse bestätigen diese Vorhersage, dabei wird wie zu erwarten ein lineares Zeitgesetz für das Wachstum gefunden.

Die Oxidation erfolgt proportional zur Stromdichte i und zur geflossenen Ladungsmenge δQ , daher nimmt im galvanostatischen Experiment die Probenmasse linear mit der Zeit zu (s. Abb. (6.16)). Die Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich folglich sehr gut mittels elektrochemischer Methoden steuern.

Die anodische Oxidation des Silbers erfolgt jedoch in vielen Fällen schneller oder langsamer, als aus der geflossenen Ladungsmenge (Faraday–Gesetz) berechnet wurde. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann die Oxidationsrate in einen elektrischen Anteil und einen plasma–chemischen Anteil aufgeteilt werden. Der Teil der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, der alleine auf das Plasma zurückzuführen ist, ist temperaturabhängig und erklärt einen Großteil der über das Faraday–Gesetz hinaus gehenden Oxidationsrate (Abb. (6.17)).

Bei geringerem Gasdruck ist ein vermehrtes Kathodensputtern zu erwarten. Die praktisch kaum nachweisbare Gewichtszunahme der „kathodisch–oxidierten“ Proben, die bei einem Gasdruck von 1 mbar oxidiert wurden, bestätigen diese Vermutung (s. Abb. (6.14)). Dagegen ist durch eine geringe Druckerhöhung auf 1,5 mbar und verschiedene Modifikationen am Versuchsaufbau eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber der thermischen Oxidation auch bei negativ polarisiertem Substrat beobachtet worden (Abb. (6.15)). Aus den linearen Anpassungsrechnungen zu den potentiostatischen Versuchen kann geschlossen werden, dass auch das Plasmaätzen sowohl mit sinkendem Druck als auch mit steigendem Elektrodenpotential zunimmt.

Die Abweichung der Wachstumskinetik vom Faraday–Gesetz in den potentiostatischen und galvanostatischen plasma–elektrochemischen Experimenten lässt sich einerseits durch das Plasmaätzen der Produktschicht erklären. Trotz der „mild“ gehaltenen Bedingungen kommt es aufgrund des Teilchenbeschusses immer noch zum Abdampfen und Sputtern der Produktschicht.

Andererseits bilden sich im Silberchlorid relativ leicht Silberausscheidungen, was AgCl

bekanntlich zum optimalen Material für die Schwarz–Weiß Photographie macht. Es kann aber in diesem Fall dazu führen, dass Silberchlorid auch elektronisch leitfähig wird. Hierdurch erklärt sich die erhöhte stromlose Oxidationsrate. Es kann ein elektronischer Strom durch die eigentlich elektronenblockierende Phasengrenze Plasma|Silberchlorid fließen, ohne zur Reaktion zu führen.

Freie Elektronen sind jedoch auch im Plasma enthalten und fließen kontinuierlich auf die Substratoberfläche. Auch durch einen externen Kurzschluss der Schicht, beispielsweise durch Leckströme zum Gehäuse, oder eine andere unbekannte Quelle für die freien Elektronen kann die Veränderung der Oxidationsrate verursacht werden.

Der galvanostatische Aufbau eignet sich nach den experimentellen Ergebnissen besser zur elektrochemischen Kontrolle der Oxidation. Die verbesserte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im gewählten Aufbau lässt sich theoretisch folgendermaßen erklären:

Die Plasmaparameter können experimentell nur mit sehr großem Aufwand stabil gehalten werden. In aller Regel ändern sie sich durch nicht kontrollierbare Faktoren langsam oder schlagartig mit der Zeit, daher ist die „Plasmaleitfähigkeit“ in Versuchen mit gleichen Prozessparametern immer einer Streuung unterlegen. Der Stromfluss ist nach den Gleichungen (6.3 und 6.8) von der Differenz des Plasmapotentials und dem Elektrodenpotential abhängig. Da der Parameter Plasmapotential mit der Elektronentemperatur und der Plasmadichte variiert, ist dadurch der Stromfluss variabel. Zwingt man dem System einen konstanten Stromfluss auf, ist der Potentialabfall in der Plasmarandschicht — bei nahezu konstanter Plasmatemperatur und -dichte — in dieser Schicht konstant. Folgt man dieser Argumentation, dann führt eine galvanostatische Schaltung zu einer gleichbleibenderen Potentialdifferenz zwischen Plasmainterne und Elektrodenoberfläche als ein potentiostatischer Aufbau.

In dieser Arbeit ist nach Kenntnis des Autors erstmals die Wachstumsrate einer ionenleitenden Modellsubstanz in einer plasma–elektrochemischen Reaktion systematisch untersucht worden. In der Literatur sind dagegen Arbeiten beschrieben, in der der Einfluss eines DC–Bias auf die plasma–chemische Oxidationsrate von Silicium beschrieben ist. SiO₂ ist eine gemischtleitende Substanz mit einer ionischen Überföhrungszahl von etwa 0,4 [Jorgensen(1968)].

CHOKSI [Choksi(1992)] hat bei seiner Untersuchung der plasma–anodischen Siliciumoxidation mit konstanter Stromdichte ein linear–parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum gefunden. Die Wachstumsrate nimmt mit steigender Temperatur zu. Mit zunehmendem Gasdruck verlangsamt sich das Wachstum aufgrund der dabei abnehmenden Plasmadichte. Weiterhin wird eine Abnahme der Schichtdickenzunahme bei steigender Stromdichte gemessen. Dafür wird die Abhängigkeit der elektrischen Ionenbeweglichkeit von der elektrischen Feldstärke in einer plasma–anodischen Oxidation verantwortlich gemacht.

Wie schon an anderer Stelle berichtet hat NAKAMURA [Kamioka(1996)] bei der

plasma–elektrochemischen Oxidation von Silicium eine Zunahme der Wachstumsrate mit steigendem Substrat–Bias gefunden.

Zum weiteren Vergleich der eigenen Experimenten können einige festkörperelektrochemische Experimente heran gezogen werden. Die Beeinflussung der Oxidationsgeschwindigkeit von ionenleitenden Substanzen mit Hilfe eines elektrischen Feldes wird bereits seit den sechziger Jahren untersucht, dabei sind eine Reihe von Arbeiten entstanden.

JORGENSEN [[Jorgensen\(1963\)](#)] hat zunächst die Oxidation von Zink unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes untersucht. Die Oxidation folgt in allen Fällen einem parabolischen Wachstumsgesetz. Die Wachstumsrate wird bei den Versuchen durch ein beschleunigendes Feld fast verdoppelt, durch ein verzögerndes Feld wird sie mehr als halbiert.

Am Beispiel der Oxidation von Silicium [[Jorgensen\(1968\)](#)] konnte derselbe Autor zeigen, dass es eine Oxidationsreaktion durch ein elektrisches Feld komplett gestoppt werden kann. Das „Stoppotential“ berechnet sich aus der freien Bildungsenthalpie der Reaktion.

HAUFFE hat die Oxidation von Silber und Zirkon untersucht, wenn durch einen äußeren Stromkreis die elektronische Leitung durch die Oxidschicht überbrückt wird.

Bei der „elektronisch kurzgeschlossenen“ Silberoxidation in einer Bromatmosphäre [[Hauffe\(1968a\)](#)] wurde ein parabolisches Zeitgesetz gefunden. Die parabolische Wachstumskonstante war dabei um zwei Zehnerpotenzen größer als bei rein thermischer Oxidation. Die elektrische Kontaktierung der Silberbromidschicht geschah dabei durch ein Platinnetz, sie war also keinesfalls homogen. Entsprechend wuchs das Produkt verstärkt entlang des Metallnetzes.

Durch die Zirkonoxidation mit Sauerstoffgas [[Hauffe\(1968b\)](#)] wird eine anionenleitende Deckschicht erzeugt. Das Wachstum folgt im thermischen und im elektronisch kurzgeschlossenen Fall einem kubischen Zeitgesetz. Aufgesputterte dünne Platinelektroden ermöglichen einen homogenen elektrischen Kontakt. Wiederum waren die damit gemessenen praktischen Zunderkonstanten stark gegenüber der thermischen Oxidation erhöht. Die Zunderkonstante lässt sich aus der ionischen Teilleitfähigkeit und der freien Standardbildungsenthalpie des Oxids berechnen.

In jüngster Zeit wurde die Spinellbildung im elektrischen Feld von KORTE untersucht [[Korte\(2002\)](#)]. Seine ausführliche formale Analyse zeigt, dass die Wachstumsrate als eine Superposition eines parabolischen, thermischen Summanden und eines linearen, elektrochemischen Anteils aufgefasst werden kann. Diese theoretische Vorhersage wird durch seine Experimente an dünnen Schichten bestätigt. Bei diesen ist das Spinellwachstum stark beschleunigt und folgt einem fast linearen Zeitgesetz, da die elektrochemisch angetriebenen Flüsse bereits nach kurzer Reaktionszeit die rein chemischen Flüsse bei weitem übersteigen.

Die Zunahme der Oxidationsreaktion in den oben vorgestellten fremden Versuchen steht somit in Einklang mit den eigenen Untersuchungen. Auch die oben beschriebenen parabolischen und kubischen Zeitgesetze in den festkörperelektrischen Versuchen sind

kein Widerspruch zu den eigenen Messungen. In den vorgestellten Untersuchungen aus der Literatur wird einerseits von JORGENSEN nur eine geringe Veränderung der Wachstumsrate herbeigeführt. Andererseits wird bei den Versuchen von HAUFFE lediglich die Nernst–Planck Kopplung der Diffusion überwunden, da kein Stromfluss durch ein äußeres Feld erzwungen wird. Das Wachstum bleibt in diesem Fall diffusionskontrolliert.

7 Morphologische Entwicklung von plasma–elektrochemisch erzeugtem AgCl — experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Morphologie der Produktschichten vorgestellt. Im Anschluss an die plasma–elektrochemischen Experimente wurden die erzeugten Silberchloridfilme mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) abgebildet. Anhand der erhaltenen Bilder können das Stabilitätskriterium und die aus der linearen Stabilitätsanalyse abgeleiteten Vorhersagen überprüft werden.

Die ausgebildeten Strukturen sind sehr mannigfaltig. Um sie ausreichend zu dokumentieren sind auf den folgenden Seiten zahlreiche Aufnahmen abgebildet. Die REM–Bilder mögen auf den Betrachter teilweise formschön und teilweise unansehnlich wirken, wichtig ist aber eine sachliche Beurteilung der entstehenden Morphologien. Dabei unterscheidet der Autor zwischen zwei Aspekten: Zum einen erfolgt eine Beurteilung der Morphologie anhand des mittleren Abstands ausgeprägter Strukturen und ihrer Größe in Form des Durchmessers. Diese Länge ist mit den berechneten charakteristischen Längen der am schnellsten wachsenden Störungsmode zu vergleichen. Da das Wachstum jedoch nicht zu sinusförmig strukturierten Oberflächen führt, ist zum anderen eine Beurteilung der Gestalt oder der Erscheinungsform der Morphologie notwendig. Um die Strukturen zu beschreiben benutzt der Autor häufig Analogien aus der Flora, da die entstehenden Formen häufig Ähnlichkeit mit Pflanzen haben. Im Text wird daher auf die wesentlichen Merkmale der Oberflächenmorphologie und ihre systematischen Veränderungen durch die experimentellen Bedingungen eingegangen.

Am Ende dieses Kapitels werden die experimentellen Ergebnisse noch einmal in Zusammenhang gebracht. Es folgt ein Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen zur morphologischen Entwicklung von kationenleitenden Schichten aus der Literatur.

Die Angaben zur Vergrößerung der Aufnahmen sind auf die Einstellungen am Rasterelektronenmikroskop bezogen und gelten nur bei einer Vergrößerung im Format eines Polaroidbilds (9×12 cm).

7.1 Änderung der Oberflächenmorphologie im Verlauf einer plasma-anodischen Oxidation

Um einen Eindruck von der morphologischen Entwicklung der Produktschicht zu erhalten, wurden Silbersubstrate unterschiedlich lange plasma-anodisch oxidiert. Abgesehen von der Versuchszeit wurden die experimentellen Parameter nicht verändert. Die erzeugten Proben wurden ex situ elektronenmikroskopisch untersucht, einige aus der Messreihe erhaltene REM-Aufnahmen sind in den Abbildungen (7.1–7.5) dargestellt.

Die plasma-anodisch oxidierte Substratfläche betrug bei allen Experimenten $0,79 \text{ cm}^2$ ($\varnothing 1 \text{ cm}$). Die Oberflächenmorphologie ist auf dieser Fläche nahezu einheitlich, auf jeder Probe existiert lateral über viele Millimeter ausgedehnt eine große Ähnlichkeit der erscheinenden Strukturen. Jedoch zeigen sich am äußeren Rand der Silberchloridschichten immer auch Oberflächenmorphologien, die von denen in der Mitte der Probe abweichen. Dies erklärt sich zwanglos durch einen inhomogenen elektrischen Feldverlauf an den Rändern dieser Elektrode.

In der theoretischen Beschreibung der morphologischen Entwicklung wurde von einer völlig uniformen¹ und wellenförmigen Entwicklung der Morphologie ausgegangen. Im Experiment wird dies nicht beobachtet, vielmehr ist die Entwicklung der Strukturierung in Domänen verschieden geartet. Schon im frühen Stadium des Schichtwachstums entstehen einzelne Dendriten, die bereits mehrere μm lang sind. Diese deutlich erhabenen Strukturen sind jedoch nicht statistisch verteilt, sondern wachsen in Gruppen nahe beieinander stehend aus der vergleichsweise glatten, bei genauerer Betrachtung etwas gewellt erscheinenden Oberfläche heraus. Im Verlauf der Zeit werden diese dendritischen Domänen immer ausgedehnter und nach etwa 45 Minuten Reaktionszeit, also bei einer geflossenen Ladungsmenge δQ von etwa $3,5 \text{ C/cm}^2$ (entsprechend einer mittleren Schichtdicke von $8 \mu\text{m}$), ist die Schicht uniform strukturiert (siehe jeweils Bild (a) in Abb. (7.1–7.4).

Die genaue Erscheinungsform der Kristallite und Dendriten, aus denen die Produktschicht besteht, ist jedoch sehr variabel. Ihre Ausbildung ist ein typisch selbst verstärkender Prozess, eine vorliegende Auswölbung wirkt sich auch auf die erst noch entstehende Form aus. Die in diesem nicht-linearen Prozess entstehende Erscheinungsform wird daher auch durch statistische oder „chaotische“ Vorgänge verursacht. Das Wachstum hängt auch von einer Reihe nicht ausreichend genau kontrollierbarer Anfangsbedingungen ab.

Aus den Aufnahmen kann geschlossen werden, dass auf dem polykristallinen Substrat zunächst einzelne Produktkristallite entstehen, die zu einer porösen Deckschicht zusammenwachsen. Aus einer solchen Deckschicht wachsen dann wiederum einzelne Finger heraus, diese werden mit der Zeit dicker und länger.

¹Dieser Begriff wird in Plasmaverfahren häufig verwendet, um lateral konstant bleibende Eigenschaften von aufgetragenen Schichten zu kennzeichnen.

Ein möglicher Mechanismus der Formbildung ist folgender: Das plasmaelektrochemische Wachstum von AgCl auf Silber beginnt an wenigen Stellen in Form von Inseln. Nachdem diese Inseln zusammengewachsen sind, liegt eine nicht gleichmäßig dicke Schicht aus Silberchlorid vor. Durch den Ausbau von Silberionen aus dem Metall verbleiben an der Phasengrenze Leerstellen, die zur Porenbildung an der inneren Phasengrenze führen. Die Wanderung dieser Poren an die Silberchloridoberfläche führt zur beobachteten löchrigen Morphologie. Aus der gewellten Schicht wachsen an wenigen Stellen dendritische Strukturen. Einzelne Spitzen erheben sich aus flachen Kristalliten möglicherweise zunächst in kubischen oder zumindest mit vielen Kanten versehenen Formen (Abb. (7.1 d)). Allerdings wachsen diese Strukturen, sobald sie deutlich aus der glatten Oberfläche herausragen, wesentlich schneller als ihre Umgebung (vgl. Gl (4.24)). Daher sind auf den Schichten bereits zu einem frühen Zeitpunkt ($t = 10$ Min.; Abb. (7.1)) Dendriten zu erkennen. Diese Dendriten induzieren offenbar das Wachstum weiterer Dendriten in ihrer Umgebung.

Denkbare Ursache für die so entstehende Aufteilung der Oberflächen in Domänen ist die mechanische Verspannung der wachsenden Filme. Eine schnell länger und größer werdende Struktur verursacht in seiner Umgebung eine Verspannung der Produktschicht. Diese inhomogene Verspannung der Dendritenachbarschaft induziert das Entstehen weiterer Dendriten. Andere mögliche Ursachen sind die Veränderung des elektrischen Potentialverlaufs in der Umgebung einer Störungsspitze. Inhomogenitäten des elektrischen Feldes fördern sicherlich auch die Erzeugung von Inhomogenitäten auf der Oberfläche. Auch lateral variierende Eigenschaften des Substrats, wie z.B. eine verschiedene kristallografische Ausrichtungen oder eine lokal unterschiedliche Qualität der Substratoberfläche, können Ursache für die Gruppierung der Dendriten sein.

Es bildet sich eine Schicht, die in Domänen in zahnartige und in flache Strukturen gegliedert ist. Im Verlauf der Reaktionszeit weiten sich die stärker strukturierten Bereiche aus. Dabei werden die einzelne Dendriten breiter und länger. Letztlich bilden sich wurm- oder schwertförmige Strukturen, wie sie auf der Abbildung (7.5) zu sehen sind.

Zu allen Zeiten zeigen die stark erhabenen Strukturen Einschnürungen senkrecht zur Wachstumsrichtung. Diese mehr oder weniger stark ausgeprägte Taillierung lässt sich durch den Abtransport von Material aus der Basis und dem Schaft der säulenförmigen Strukturen zu ihrer Spitze erklären. Ursache kann beispielsweise das „Einschnüren“ von elektrischen Feldlinien gemäß dem Laplace-Gesetz in einer solchen Struktur sein. Beispiele für dieses Phänomen sind am besten an den gekippt aufgenommen Proben zu erkennen (z.B. Abb. (7.1 e), (7.2 g) oder (7.4 e)).

Zu erwarten ist, dass einige Finger komplett abgeschnürt werden und dadurch vom Substrat abgelöst werden. Im gewählten Aufbau sollten sie dann auf die Oberfläche herab fallen. Es sind jedoch keine „umgestürzten“ Strukturen als solche zu erkennen.

Auf den Kuppen einzelner fingerförmiger Ausbuchtungen sind zu allen Versuchszeiten kleine verdickte Spitzen zu sehen (Abb. (7.1 b) oder (7.5 f)). Diese Spitzen der Aus-

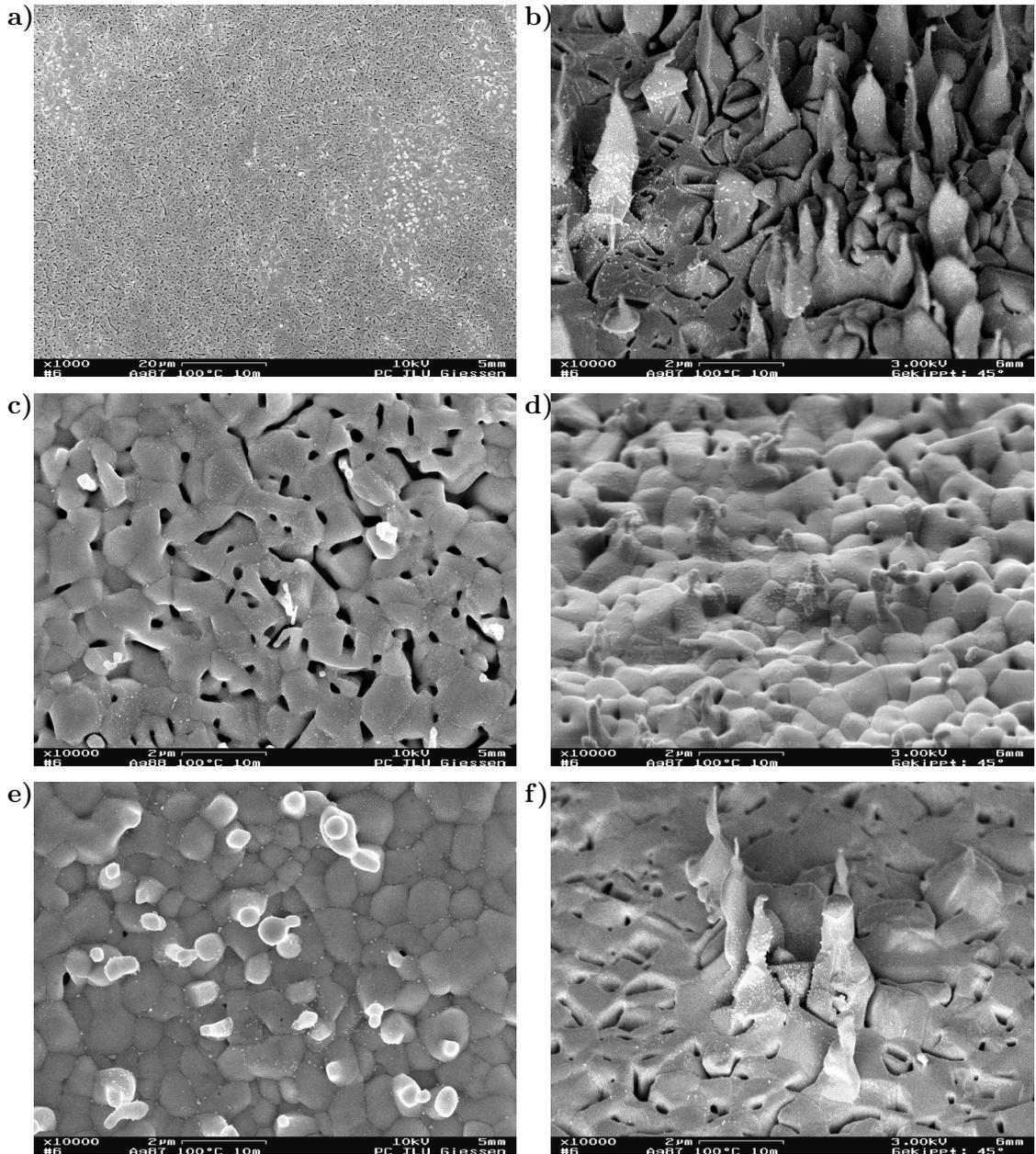


Abb. 7.1: Nach 10 Minuten Versuchsdauer entstehen einzelne Dendriten. Sie erscheinen in den Aufsichtaufnahmen (a, c, e) als helle Punkte. Die Bilder (b, d, e) geben die Morphologie in seitlicher Ansicht, im 45° -Winkel zur Probenoberfläche gekippt, wieder. Die teilweise große Variation der Erscheinungsform wird dabei besonders deutliche. Galvanostatische Versuchsführung; $t = 10$ Min.; $i = 1,27$ mA/cm²; $\delta Q = 0,61$ C; $\bar{U}_{GE} = -152$ V; $p_{Cl_2} = 1,5$ mbar; $T = 100$ °C; $P_{RF} = 50$ W.

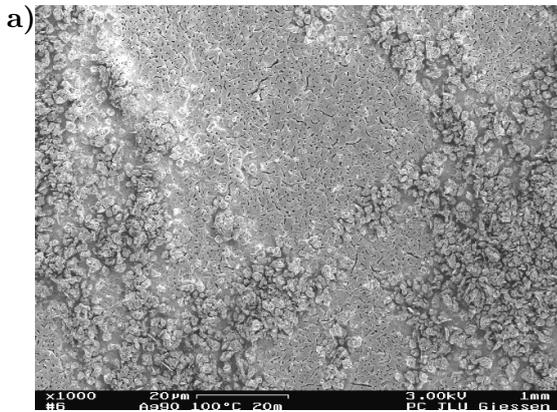
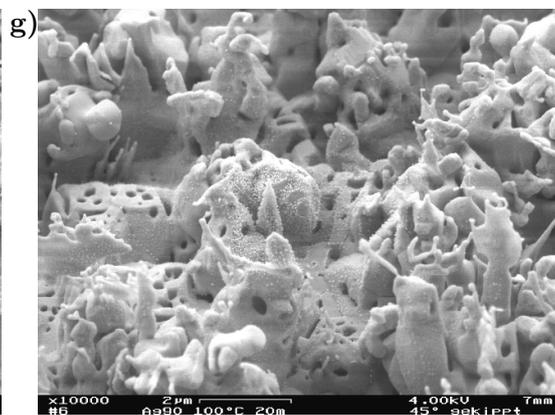
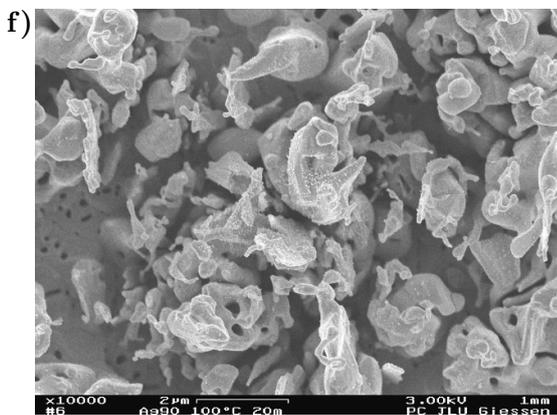
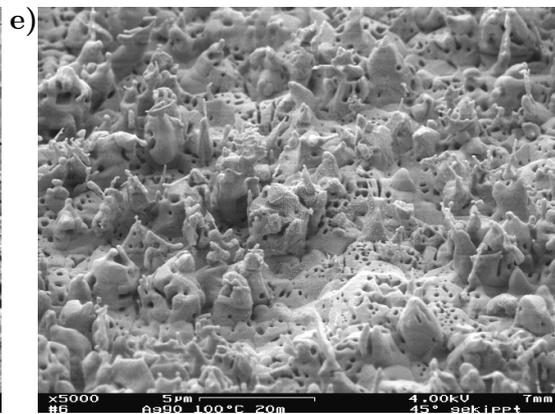
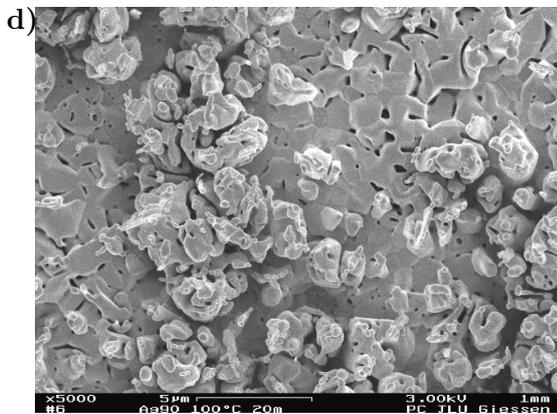
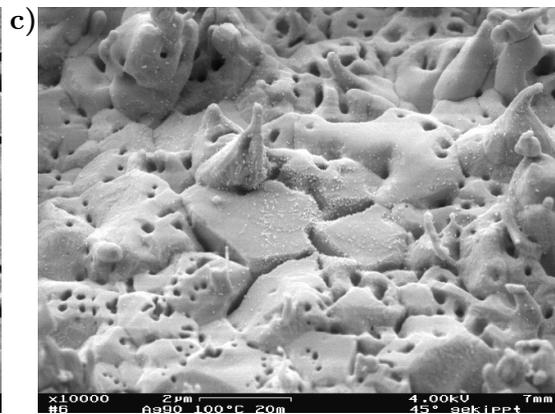
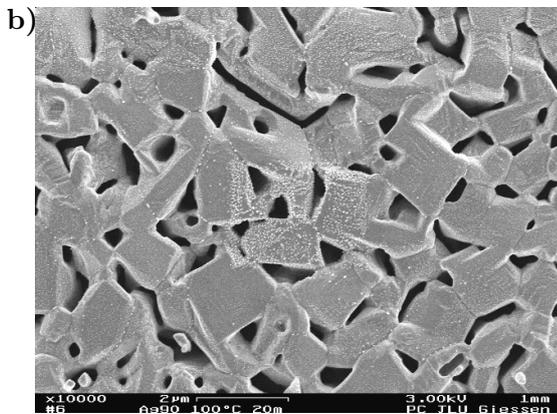


Abb. 7.2: Nach 20 Minuten Versuchsdauer liegen zusammenhängende Bereiche mit dendritischen Auswachsungen vor. Die linke Spalte zeigt Aufsichtsaufnahmen (a, b, d, e), die rechte Spalte zeigt Aufnahmen, die im 45°-Winkel zur Oberfläche aufgenommen wurden (c, e, g).

Galvanostatische Versuchsführung; $t = 20$ Min.; $i = 1,27$ mA/cm²; $\delta Q = 1,22$ C; $\bar{U}_{GE} = -82$ V; $p_{Cl_2} = 1,5$ mbar; $T = 100$ °C; $P_{RF} = 50$ W.



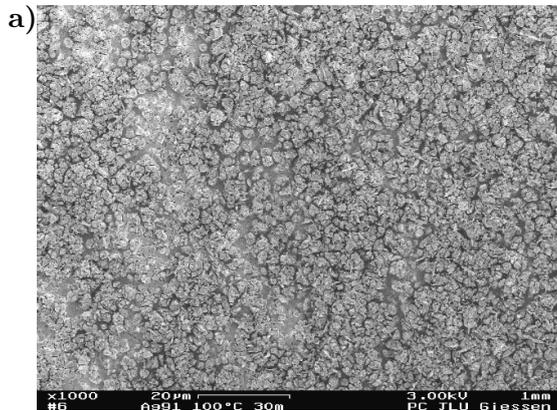
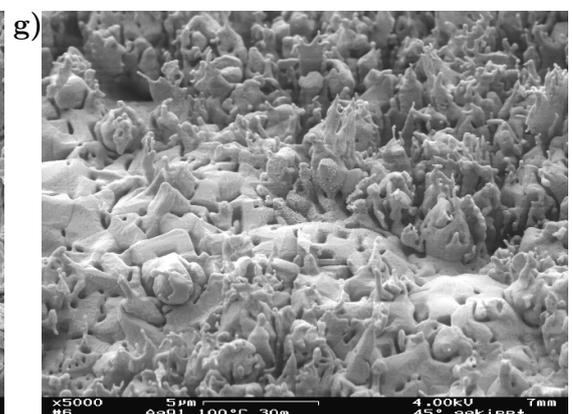
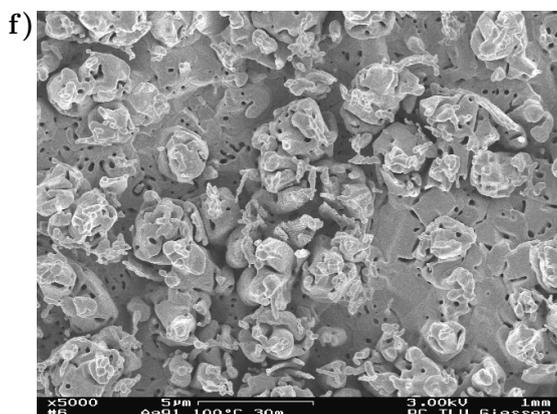
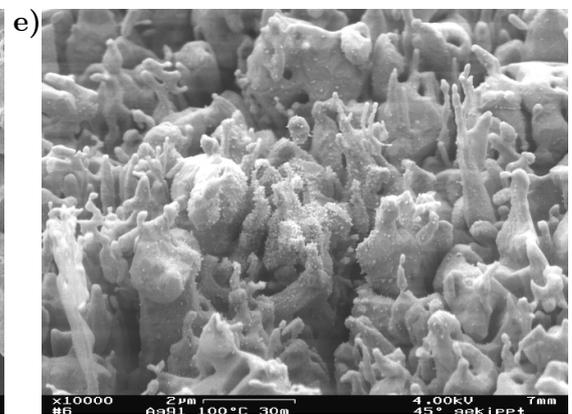
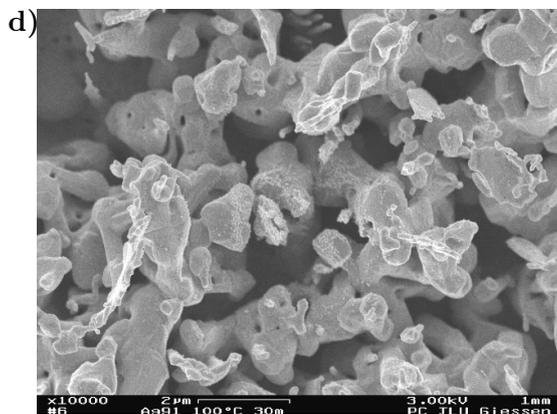
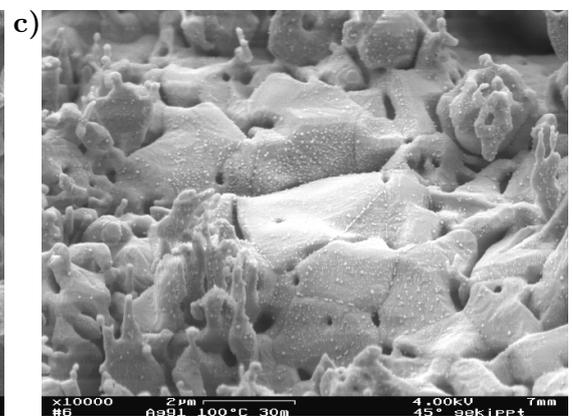
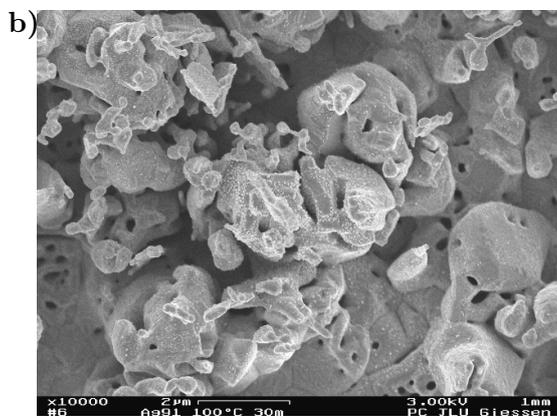


Abb. 7.3: Nach 30 Minuten Versuchsdauer ist fast die gesamte Oberfläche mit wurmförmigen, deutlich erhabenen Strukturen bedeckt. Die Formen sind im Verlauf des Versuchs größer geworden. Die Bilder (a, b, d, e) sind Aufsichtaufnahmen, die Bilder (c, e, g) sind seitliche Ansichten. Galvanostatische Versuchsführung; $t = 30$ Min.; $i = 1,27 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 1,84 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -129 \text{ V}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,5 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$.



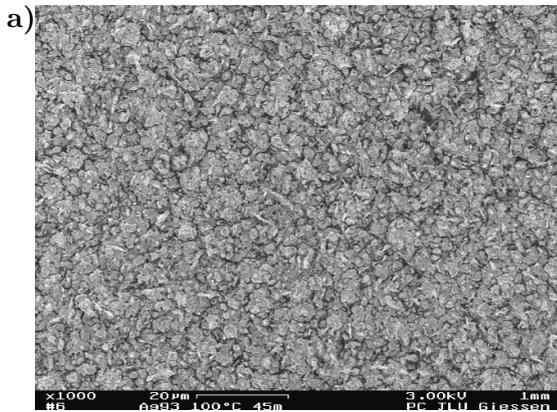
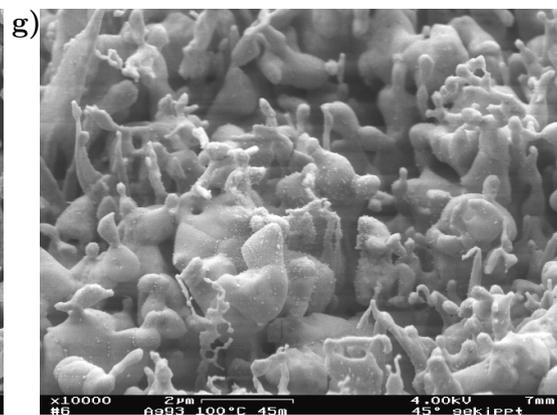
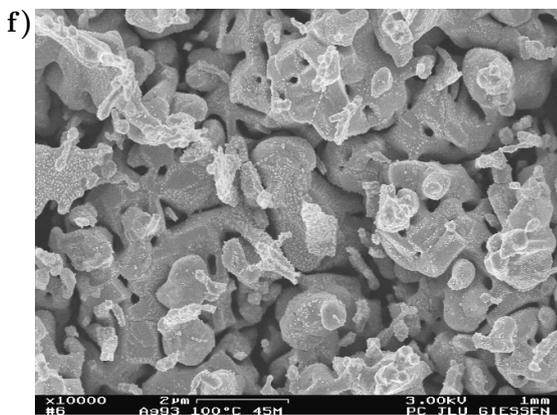
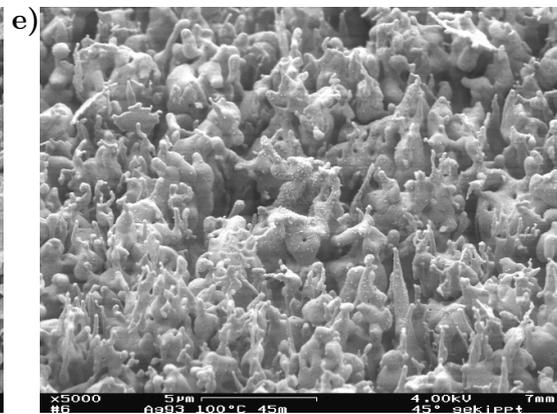
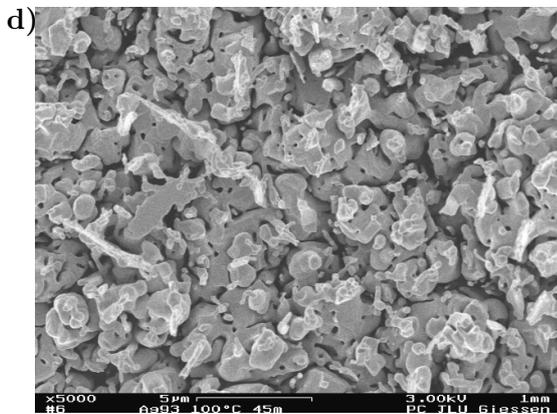
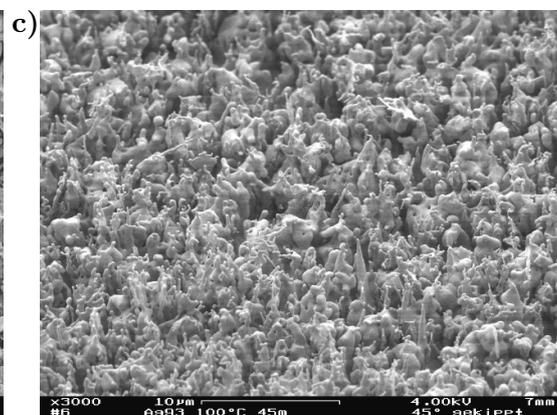
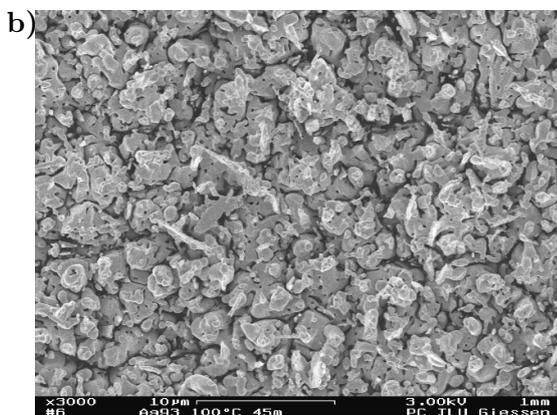


Abb. 7.4: Nach 45 Minuten Versuchsdauer ist die gesamte Oberfläche uniform mit wurmförmigen, deutlich erhabenen Strukturen bedeckt. Die Bilder (a, b, d, e) sind Aufsichtaufnahmen, die weiteren Bilder (c, e, g) sind im 45°-Winkel aufgenommen worden.

Galvanostatische Versuchsführung; $t = 45$ Min.; $i = 1,27$ mA/cm²; $\delta Q = 2,76$ C; $\bar{U}_{GE} = -71$ V; $p_{Cl_2} = 1,5$ mbar; $T = 100$ °C; $P_{RF} = 50$ W.



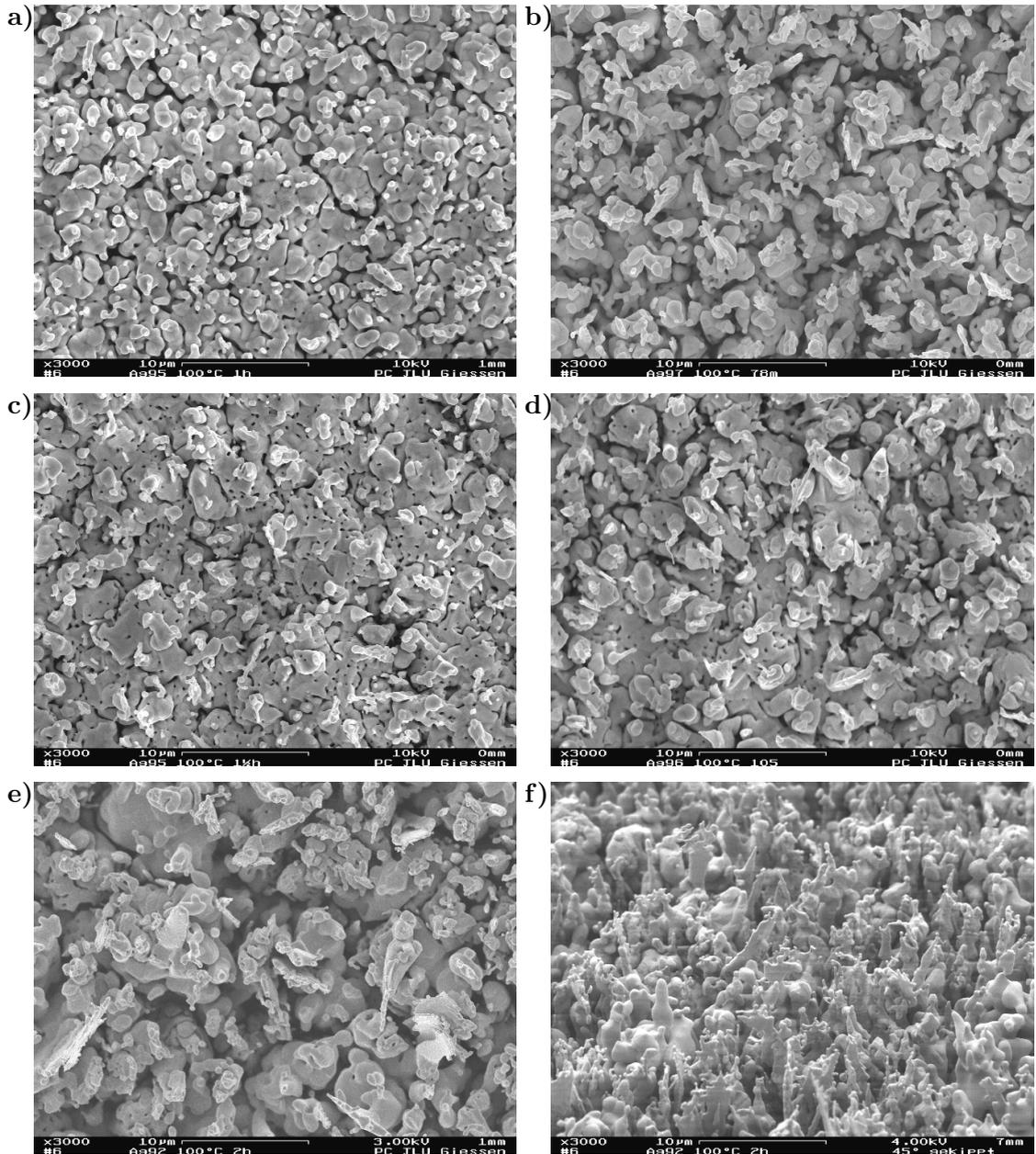


Abb. 7.5: Im weiteren Verlauf ($t = 60\text{--}120$ Min.) der Reaktion ändert sich die Morphologie der Oberfläche nicht mehr. Es bilden sich allerdings immer individuell verschieden geformte Kristallite auf den einzelnen Oberflächen.

Galvanostatische Versuchsführung; $i = 1,27 \text{ mA/cm}^2$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,5 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$

a) $t = 60$ Min.; $\delta Q = 3,68 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -52 \text{ V}$, b) $t = 75$ Min.; $\delta Q = 4,77 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -56 \text{ V}$, c) $t = 90$ Min.; $\delta Q = 5,52 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -79 \text{ V}$, d) $t = 105$ Min.; $\delta Q = 6,51 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -64 \text{ V}$, e) $t = 120$ Min.; $\delta Q = 7,36 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = -31 \text{ V}$, f) Probe aus Aufnahme (e) im Winkel von 45° aufgenommen.

wachsungen sind natürlicherweise die Orte, an denen der elektrische Feldgradient am größten ist. Folglich ist der Teilchenfluss hier am größten, dadurch sind auch die lokale Erwärmung und eventuell auftretendes Sputtern am stärksten.

Die erhöht aufgewachsenen Störungen haben keine kristalline, durch Kanten begrenzte Form. Im Gegenteil die Strukturen wirken sogar ausgesprochen unscharf begrenzt und in der Form „weich“. Eine Erklärung hierfür ist die Veränderung der elektrischen Felddichte an einer Kante. Hierdurch werden Kanten zu Bereichen von lokal vergrößerten Flüssen und wachsen somit schnell wieder aus. Dementsprechend zeigen sich auf Aufnahmefotografien fast ausschließlich rundliche Strukturen.

Die letztlich aus diesen und den folgenden Experimenten entstandenen Morphologien der Schichten sind wurmförmig, wobei auch blattartige Formen sichtbar werden. Diese länglichen, hier als schwertförmig bezeichneten, Erscheinungsformen besitzen viele Verzweigungsstellen und verzweigen sich an den Kronen in fingerartige Spitzen.

7.2 Morphologische Entwicklung: thermische Oxidation

Zum Vergleich mit den plasma-elektrochemisch erzeugten Schichten wurden identische Proben thermisch oxidiert. Bei einer thermischen Oxidation ist ein morphologisch stabiles Wachstum zu erwarten. Die erzeugte Morphologie der Schicht ist in den Abbildungen (7.6) zu sehen. Auch die thermisch erzeugten Schichten sind auf einer kleinen Längenskala strukturiert. Auf den polykristallinen Substraten bilden sich innerhalb der Versuchszeit (Abb. (7.6 a) 30 Min.; Abb. (7.6 b) 60 Min.; Abb. (7.6 c) 90 Min.; Abb. (7.6 d) 120 Min.) aus vielen kleinen Kristalliten zusammengesetzte Schichten. Durch ineinander wachsende Kristallite wirkt die Struktur relativ ungeordnet, sodass nicht von Epitaxie gesprochen werden kann. Die abgebildeten Schichten sind lediglich bis zu 0,4 μm dick.

Die Struktur der Oberfläche verändert sich mit zunehmender Versuchsdauer nicht, die verschiedenen Proben besitzen eine gleich bleibende Morphologie.

Als größere Strukturen sind deutlich die durch das Polieren des Substrats verursachten Kratzer zu sehen. Vereinzelt erscheinen dunkle Poren, die möglicherweise durch das Ausbrechen kleiner Teile aus der Schicht entstanden sind. Eine weitere Erklärung ist die im vorherigen Kapitel beschriebene Bildung und Wanderung von Poren.

Die nur Nanometer großen Produktkristallite werden durch den Elektronenstrahl im Mikroskop reduziert. Daher bilden sich schnell kleine Silberausscheidungen an der Probenoberfläche, die die ursprüngliche Morphologie verändern können. Sie sind als hell erscheinende körnige Strukturen in Abbildung (7.6 d) zu sehen.

Die beschriebene Zersetzung des Silberchlorids durch den Elektronenstrahl lässt sich praktisch nicht vermeiden und ihre Folgen sind auf vielen REM-Bildern zu sehen.

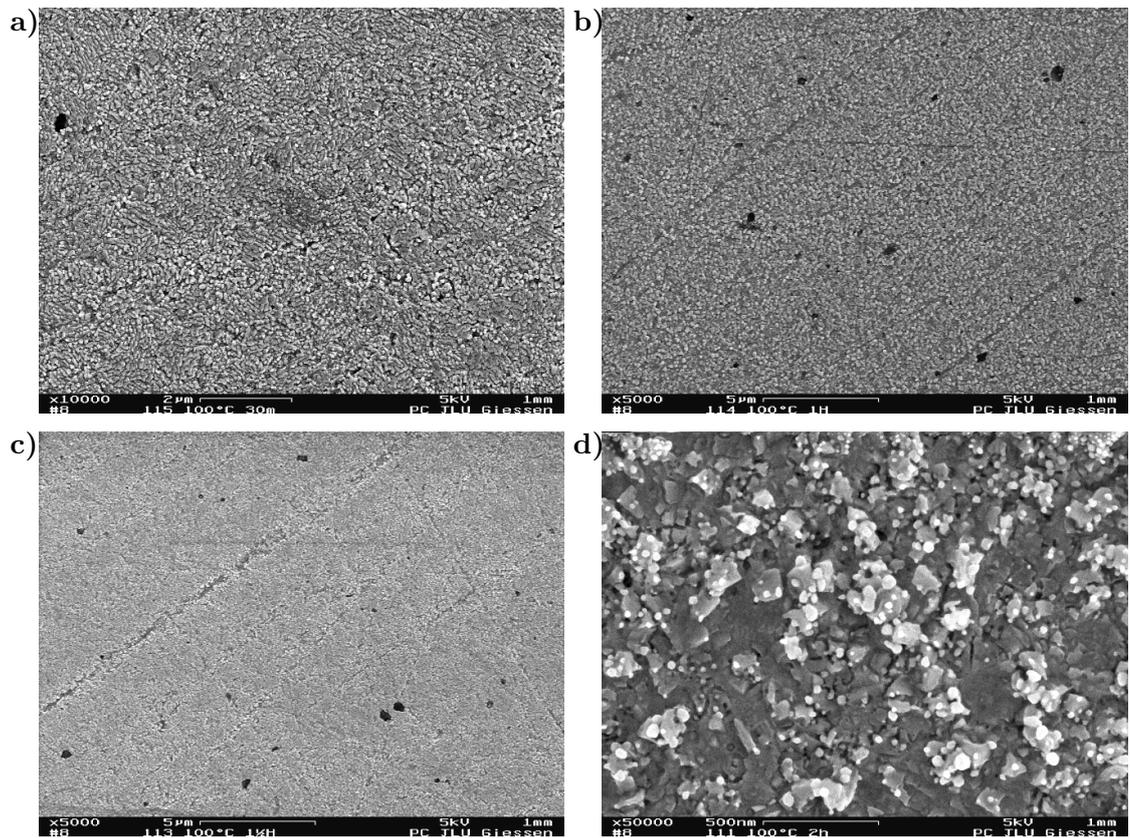


Abb. 7.6: Erscheinungsform einer morphologisch stabil wachsenden rein thermisch erzeugten Silberchloridschicht. Die Schichtdicken der Silberchloridschichten betragen etwa 0,2–0,4 μm (siehe Abb. (6.16)).

Thermische Oxidation: $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,5\text{ mbar}$, **a)** ca. 30 Min.; 10 000–fache Vergrößerung, **b)** ca. 60 Min.; 5 000–fache Vergrößerung, **c)** ca. 90 Min.; 5 000–fache Vergrößerung, **d)** ca. 120 Min.; 50 000–fache Vergrößerung.

7.3 Einfluss der Stromdichte beziehungsweise der an die Gegenelektrode angelegten Spannung auf die Morphologie

In dieser Arbeit (Gl.(4.35); S. 59) wurde formal begründet, dass die sich entwickelnde Morphologie der Phasengrenze des plasma-anodisch erzeugten Silberchlorids eine um so kleinere charakteristische Länge aufweisen sollte, je höher die Stromdichte ist. Um diese Vorhersage zu überprüfen, wurden Schichten plasma-elektrochemisch mit unterschiedlichen DC-Biaswerten zwischen -210 V und $+200\text{ V}$ erzeugt und im Elektronenmikroskop untersucht. Die Substrate (Arbeitselektrode) waren dabei auf Erdpotential gelegt, die an die Gegenelektrode (GE) angelegte Spannung verursachte den Stromfluss durch das Substrat, schematisch ist der Versuchsaufbau auch in Abbildung (6.4) dargestellt. Die Stromstärke stieg im Verlauf der einzelnen potentiostatischen Versuche an, besonders innerhalb der ersten Viertelstunde. Offensichtlich nimmt die Plasmadichte nach dem Zünden der Entladung langsam zu, um nach etwa 20 Minuten einen stationären Wert zu erreichen. Eine mittlere Stromdichte wurde aus dem kontinuierlich aufgezeichneten Stromfluss und der exponierten Substratfläche berechnet.

Einige REM-Aufnahmen von Proben aus dieser Messreihe sind in den Abbildungen (7.8–7.12) wiedergegeben, und die gebildeten Morphologien werden im Folgenden diskutiert.

Die Struktur der anodisch erzeugten Schichten (Abb. (7.9 a–7.11 n)) ist teilweise ähnlich der im vorhergehenden Abschnitt gefundenen Strukturen: Es bilden sich wiederum wurmförmige Morphologien, der Durchmesser der entstandenen Strukturen wird mit zunehmender Stromdichte größer. Jedoch zeigen Proben, bei denen die Stromdichte über etwa $1^{3/4}\text{ mA/cm}^2$ liegt (hier bei $U_{\text{GE}} = -210\text{ V}$ und -140 V), hauptsächlich blattartige, schwertlilienförmige Strukturen. Vermutlich wechselt die Erscheinungsform oberhalb einer kritischen Stromdichte aufgrund des zunehmenden Durchmessers der Muster zur soeben beschriebenen abgeplatteten Form. Mit abnehmender Stromdichte finden sich hingegen zwischen den Strukturen vermehrt planare oder nur leicht gewellte Bereiche.

Um eine quantitative Aussage über die während der anodischen Oxidation erzeugten Morphologien machen zu können, wurde bei einer Anzahl von Bildern der nächste Abstand zwischen ausgeprägten Kuppen oder Spitzen ausgemessen. Dazu wurden verschiedene Bilder mit einer Vergrößerung von 3 000-fach bis 10 000-fach benutzt. Um eine reproduzierbare Analyse zu gewährleisten, wurden in den Aufnahmen gleicher Vergrößerungen bei allen Proben gleich viele Abstände vermessen. Die vermessenen Abstände wurden dabei jedoch relativ beliebig ausgewählt. So ergaben sich für jede Probe insgesamt mehrere Dutzend Abstandsmessungen. Die mittleren Strukturabstände der Morphologie berechnen sich als Mittelwert der Messwerte, ihre Standardabweichung ist ein Maß für die Varianzbreite oder die Einheitlichkeit der Morphologie.

Wie auf den folgenden Bildern (7.8–7.11) zu erkennen ist, gliedern sich die Strukturen in unterschiedlichen Größenskalen auf bis zu drei Ebenen. Auf den weniger stark

vergrößerten Bildern (z.B. 1000-fach; Abbildung (7.8)) kann die Aufteilung der Form in größere Einheiten beobachtet werden. Die hoch empor gewachsenen Bereiche werden auch bei diesen Proben von „Tälern“ durchzogen. Die erhabenen Ansammlungen bestehen aus vielen wurm- oder meist plättchenförmig empor ragenden Kristalliten (s. z.B. Abb. (7.9 a)). An den Enden dieser Untereinheiten finden sich die feinsten Verästelungen auf einzelnen besonders erhabenen Kuppen oder auf den länglichen Strukturen. Diese bilden grazile kronenartige Verzweigungen, sie sind in den folgenden Abbildungen bei 10 000-facher Vergrößerungen erkennbar (z.B.: Abb. (7.9 e)).

Werden die gemessenen Abstände in einer geeigneten Weise aufgetragen, fällt entsprechend eine Häufung der Messpunkte um verschiedene Werte auf. Diese entsprechen dabei den typischen Längenskalen der mehrfachen Strukturierung der Oberfläche.

Bei der Auswertung der Probe, die bei $U_{GE} = -210$ V oxidiert wurde, findet sich beispielsweise eine Häufung der gemessenen Längen bei 10 μm , bei 3 μm und bei $1\frac{1}{2}$ μm . Dem entsprechen auf den Bildern die Abstände zwischen „Plättchengruppe“ \longleftrightarrow „Plättchengruppe“, „Spitze eines langen Plättchens“ \longleftrightarrow „Spitze eines langen Plättchens“ und „Ast einer Plättchenkrone“ \longleftrightarrow „Ast einer Plättchenkrone“.

Eine Auswahl einzelner Strukturen aus den REM-Aufnahmen wurde jedoch bewusst nicht getroffen, da diese nach Ansicht des Autors nur subjektiv durchführbar ist.

Um die Objektivität der selbst durchgeführten Auswertung zu überprüfen, wurden die zur Probe (d) gehörenden Aufnahmen unabhängig von einer zweiten Person vermessen. Es ergibt sich daraus fast derselbe Mittelwert (in der Abbildung (7.7) durch \square gekennzeichnet) wie in der selbst durchgeführten Vermessung.

Das Ergebnis der Auswertung ist auf Seite 144 dargestellt. Die für diese Messreihe erzeugten Proben sind in der abgebildeten Grafik (7.7) mit den Indices (a–g) gekennzeichnet, ihre REM-Aufnahmen finden sich auf den folgenden Seiten. Zusätzlich ist in die Grafik die Auswertung weiterer Proben eingetragen, die unter ähnlichen Bedingungen oxidiert wurden.

Es ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen den mittleren Strukturabständen der Oberflächenmorphologie und der reziproken Wurzel der Stromdichte, wenn einige Experimente als „Ausreißer“ betrachtet werden. In die Abbildung (7.7) sind folglich drei Ausgleichsgeraden eingezeichnet, die alle im Koordinatenursprung enden. Bei der durchgezogenen Linie wurden sämtliche in die Grafik eingetragene Werte berücksichtigt. In den gestrichelt gezeichneten Regressionsgeraden wurden zunächst nur die Messungen (a–g) aus dieser Messreihe berücksichtigt. Weiterhin wurden für die obere Gerade die Proben (d) und (g) nicht zur Berechnung herangezogen, ihre Regressionslinie ist die untere gestrichelte Linie.

Dass diese zwei Messungen (d, g) als Ausreißer betrachtet werden müssen, ergibt sich nicht nur aus der grafischen Auftragung. Wie die zu diesen Messungen gehörende Wachstumskinetik (Abb. (6.15, S. 123) zeigt, reproduziert die bei -105 V oxidierte Probe (d) nicht das zu erwartende Wachstumsverhalten.

Die mit einem DC-Bias von ± 0 V erzeugte Probe (g) zeigt eine etwas andere Oberflächenstruktur als die übrigen Proben. Bei diesem DC-Biaswert kann auch nur noch bedingt von einer anodischen Oxidation des Substrats gesprochen werden. Im Bild (7.11 m) erkennt man die gegenüber den mit anodischem Potential oxidierten Proben wesentlich feiner verästelte Struktur der Probe. Möglicherweise sind dadurch bei der Auswertung die feinen, als kronenartig beschriebenen Strukturen übergewichtet worden.

Die Streuung der gemessenen Strukturabstände ist bei den beiden Ausreißern (d) und (g) kleiner als bei allen anderen Proben, die relative Streuung der Stromdichte jedoch am größten.

Die vorhergehende Diskussion dieser Ausreißer soll auch das Problem der absoluten Kontrolle der Oberflächenmorphologie verdeutlichen. Eine einhundertprozentige Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen ist experimentell schwierig und führt möglicherweise zur Auswahl einer deutlich veränderten Morphologie.

Ein Vergleich der bestimmten Abstände mit den theoretisch berechneten charakteristischen Längen ist nicht ohne Weiteres möglich, da die Größe des elektrischen Potentialgradienten in der wachsenden Schicht nicht wirklich genau berechnet werden kann. Es ist lediglich möglich einen mittleren Potentialgradienten aus der ionischen Leitfähigkeit des Silberchlorids (bei $100\text{ °C} \approx 5 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{ m})^{-1}$) und der mittleren Stromdichte in den Versuchen zu errechnen. Mit dem berechneten elektrischen Potentialgradienten ergeben sich um zwei Größenordnungen zu große charakteristische Längen. Übereinstimmungen mit den gemessenen Werten ergeben sich bei Potentialgradienten $\nabla\phi$ von etwa 1,2–1,5 V/m.

Eine grundsätzlich nicht zu vermeidende Ungenauigkeit der Berechnung verursacht schon alleine die Linearisierung des zugrunde liegenden Gleichungssystems. Eine lineare Abweichung des elektrischen Potentials und damit der Wachstumsgeschwindigkeit einer Auswölbung von ihrer Amplitude ist auf den erzeugten Schichten sicher nicht mehr gegeben, wurde jedoch in der theoretischen Rechnung angenommen. Die berechneten charakteristischen Längen sind, wie in Abschnitt 4.3.2 ausführlich dargestellt, auch von der Oberflächenenergie abhängig. Sie ist für Silberchlorid jedoch nur näherungsweise bekannt und kann durch die Aufladung der Produktoberfläche im Plasma deutlich verändert sein.

Wenn die Polarisation des Substrats nicht anodisch ist ($U_{\text{GE}} \geq U_{\text{self bias}}$), werden planare, glatte Schichten erwartet. Bilder von „plasma-kathodisch“ erzeugten Schichten sind auf den Seiten 148 und 149 abgebildet.

Eine ohne Stromfluss erzeugte Probe zeigen die Bilder (7.11 o, p). Im Gegensatz zur Theorie, die eine unendlich kleine charakteristische Länge der Oberflächenmorphologie vorhersagt, wird die Strukturierung in diesem Fall zwar kompakter, verschwindet aber nicht völlig. Deutlich sichtbar bleibt eine vertikale Strukturierung der Oberfläche, denn es zeigen sich auf der Oberfläche Strukturen, die rundlichen Fingern ähneln. Im Gegensatz zu den anodisch erzeugten Proben fehlen auf dieser Probe jedoch alle kantigen

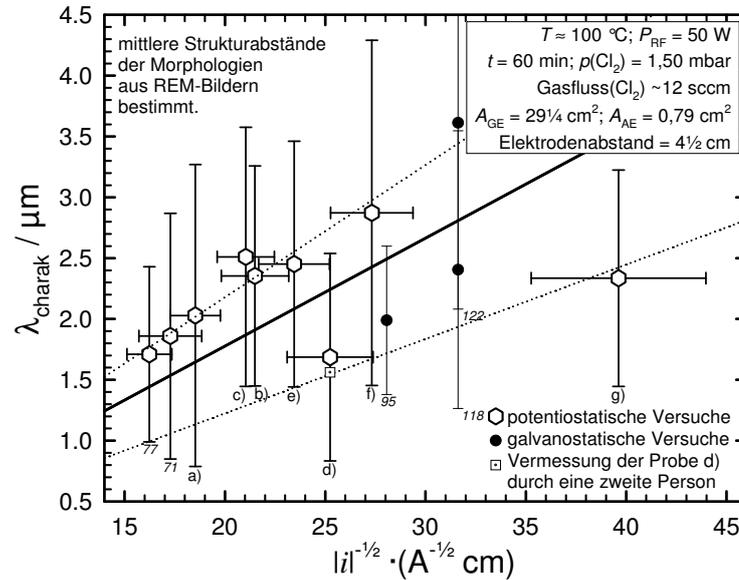


Abb. 7.7: Ergebnis der Auswertung der charakteristischen Strukturabstände der Oberflächenmorphologie, wie sie im Text beschrieben wurde. Beispiele für Bilder der ausgewerteten Proben enthält die Abbildung (7.8), die Buchstabenindices beziehen sich auf die gegenüberliegend abgebildeten REM-Aufnahmen. Zusätzlich sind mit ähnlichen Bedingungen durchgeführte Versuchen eingetragen: Abb. (7.17) zeigt die Proben 71 und 77, Abb. (7.20 e, f) die galvanostatisch oxidierten Proben 118 und 122, sowie Abb. (7.3) die Probe 95. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der zeitlich variierenden Stromdichten und der statistisch ermittelten Strukturabstände auf einer einzelnen Probe ausdrückt, wird eine lineare Beziehung zwischen dem Quadrat des mittleren Abstands einzelner Strukturspitzen und der Stromdichte gefunden. Die eingezeichneten Ursprungsgeraden sind das Ergebnis einer linearen Regression. Bei der durchgezogenen Linie wurden alle Werte berücksichtigt; für die gestrichelten Linien wurden die Proben (d) und (g) als Ausreißer gesondert behandelt.

Abb. 7.8: (rechts) REM-Aufnahmen von plasma-anodisch erzeugten Silberchloridschichten: Direkter Vergleich der Morphologie (1 000-fache Vergrößerung).

Versuchsbedingungen: $t \approx 60$ Min.; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50$ mbar; $T = 100$ °C; $P_{\text{RF}} = 50$ W,

a) $U_{\text{GE}} = -210$ V; $\bar{i} = -2,91$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 18,52$ A^{-1/2} cm,

b) $U_{\text{GE}} = -175$ V; $\bar{i} = -2,16$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 21,50$ A^{-1/2} cm,

c) $U_{\text{GE}} = -140$ V; $\bar{i} = -2,26$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 21,04$ A^{-1/2} cm,

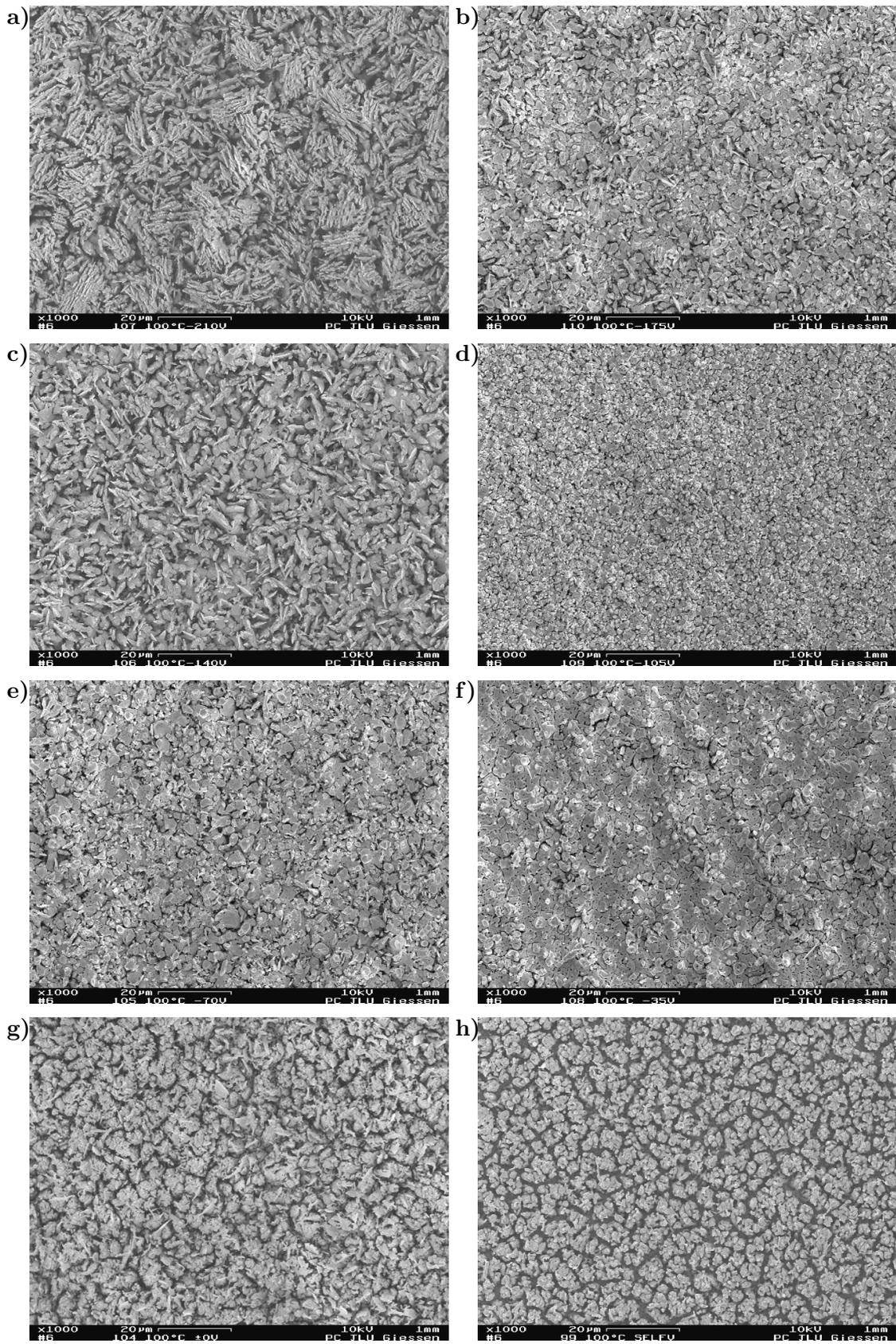
d) $U_{\text{GE}} = -105$ V; $\bar{i} = -1,57$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 25,24$ A^{-1/2} cm,

e) $U_{\text{GE}} = -70$ V; $\bar{i} = -1,82$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 23,44$ A^{-1/2} cm,

f) $U_{\text{GE}} = -35$ V; $\bar{i} = -1,34$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 27,31$ A^{-1/2} cm,

g) $U_{\text{GE}} = \pm 0$ V; $\bar{i} = -0,64$ mA/cm²; $1/\sqrt{\bar{i}} = 39,62$ A^{-1/2} cm,

h) $U_{\text{GE}} = U_{\text{float}} \approx +15$ V; $\bar{i} = \pm 0$ mA/cm².



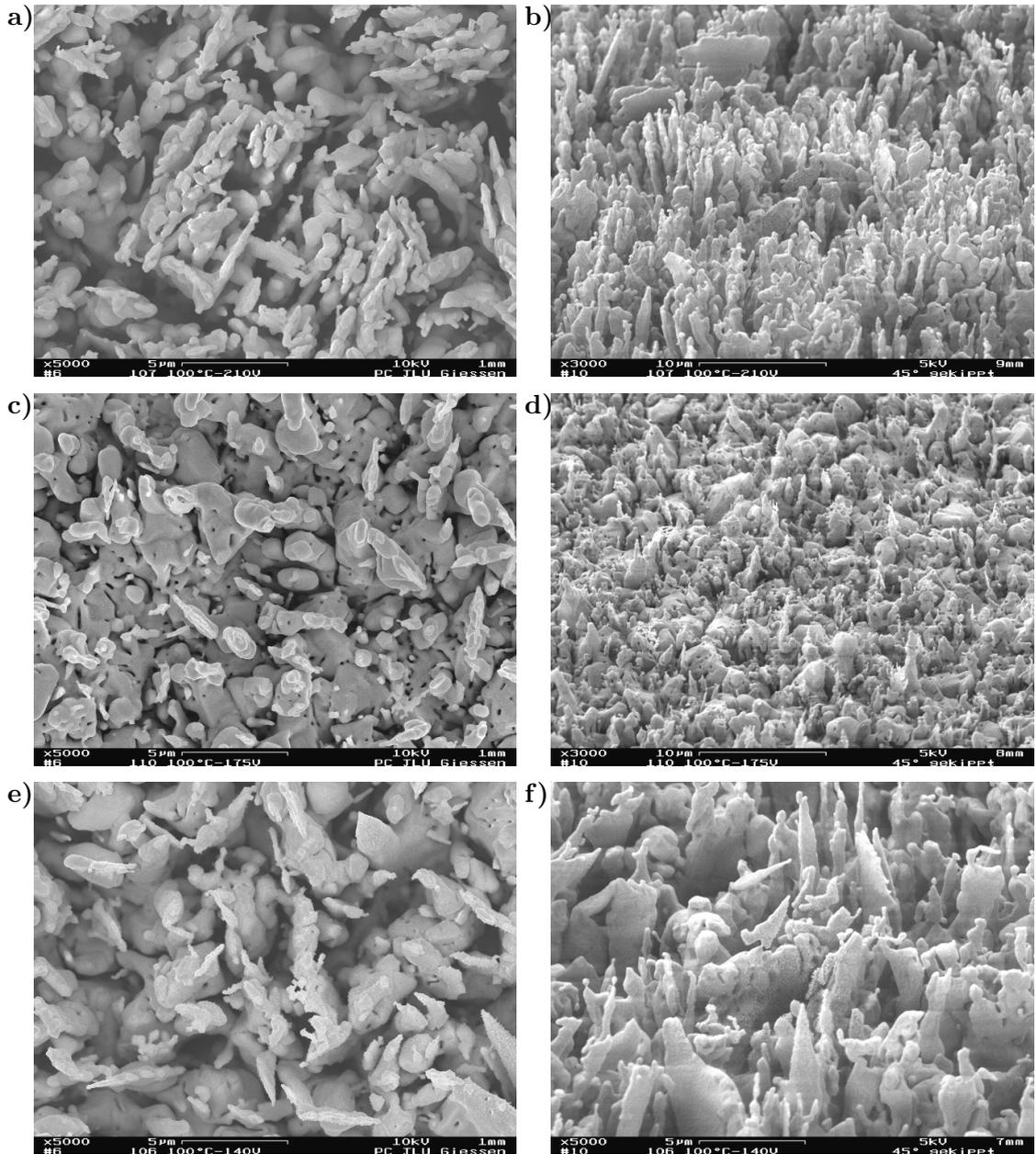


Abb. 7.9: REM–Aufnahmen von plasma–anodisch erzeugten Silberchloridschichten.

Versuchsbedingungen: $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$,

a) $U_{\text{GE}} = -210 \text{ V}$; $\bar{i} = -2,91 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 8,48 \text{ C}$; 5 000–fache Vergrößerung,

b) wie (a); 45° gekippt; 3 000–fache Vergrößerung,

c) $U_{\text{GE}} = -175 \text{ V}$; $\bar{i} = -2,16 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 6,34 \text{ C}$; 5 000–fache Vergrößerung,

d) wie (c); 45° gekippt; 3 000–fache Vergrößerung,

e) $U_{\text{GE}} = -140 \text{ V}$; $\bar{i} = -2,26 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 6,59 \text{ C}$; 10 000–fache Vergrößerung,

f) wie (e); 45° gekippt; 5 000–fache Vergrößerung.

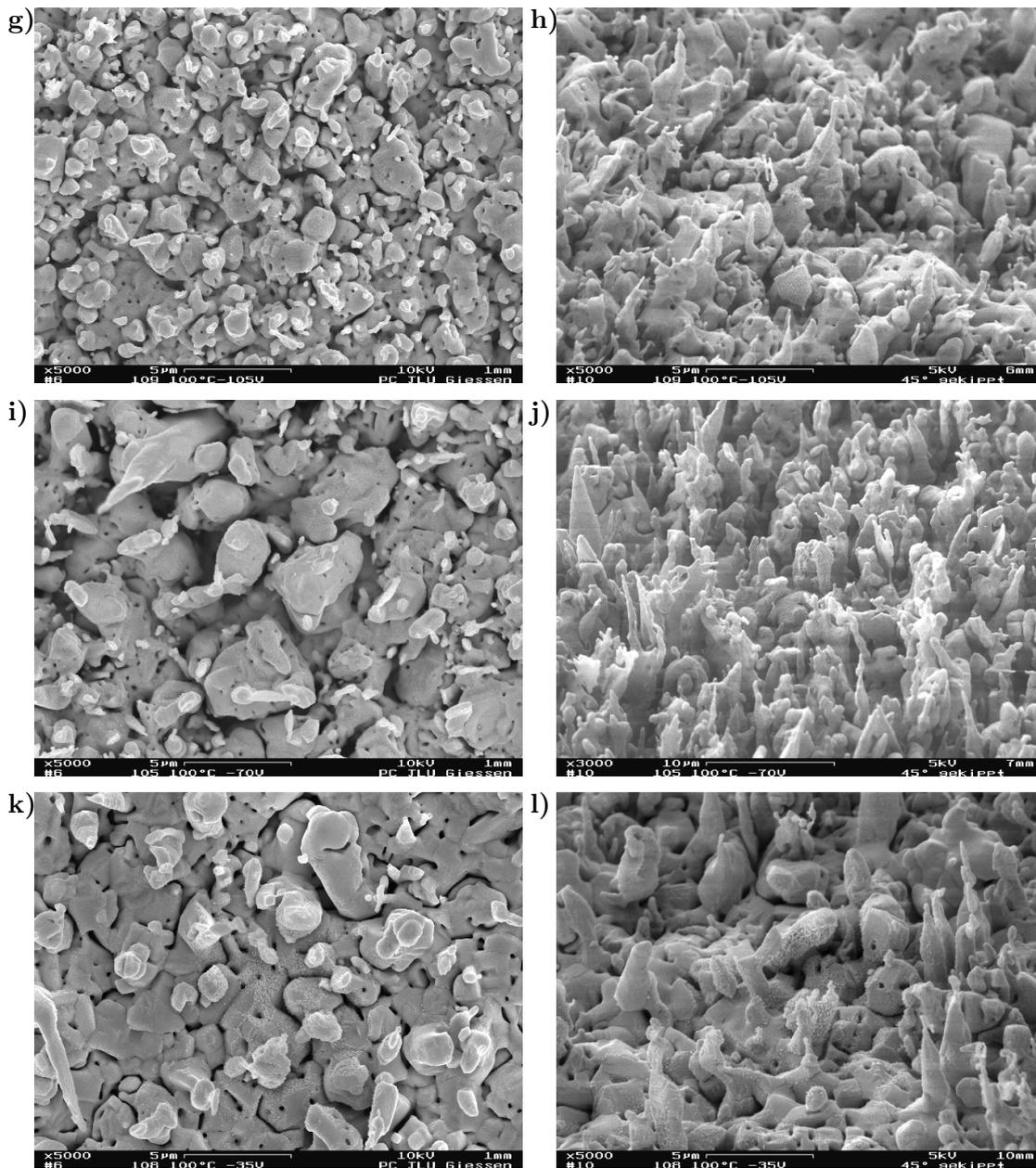


Abb. 7.10: REM-Aufnahmen von plasma-anodisch erzeugten Silberchloridschichten.

Versuchsbedingungen: $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$,

g) $U_{\text{GE}} = -105 \text{ V}$; $\bar{i} = -1,57 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 4,57 \text{ C}$; 5 000-fache Vergrößerung,

h) wie (a); 45° gekippt; 5 000-fache Vergrößerung,

i) $U_{\text{GE}} = -70 \text{ V}$; $\bar{i} = -1,82 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 5,38 \text{ C}$; 5 000-fache Vergrößerung,

j) wie (c); 45° gekippt; 3 000-fache Vergrößerung,

k) $U_{\text{GE}} = -35 \text{ V}$; $\bar{i} = -1,34 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 3,92 \text{ C}$; 5 000-fache Vergrößerung,

l) wie (e); 45° gekippt; 5 000-fache Vergrößerung.

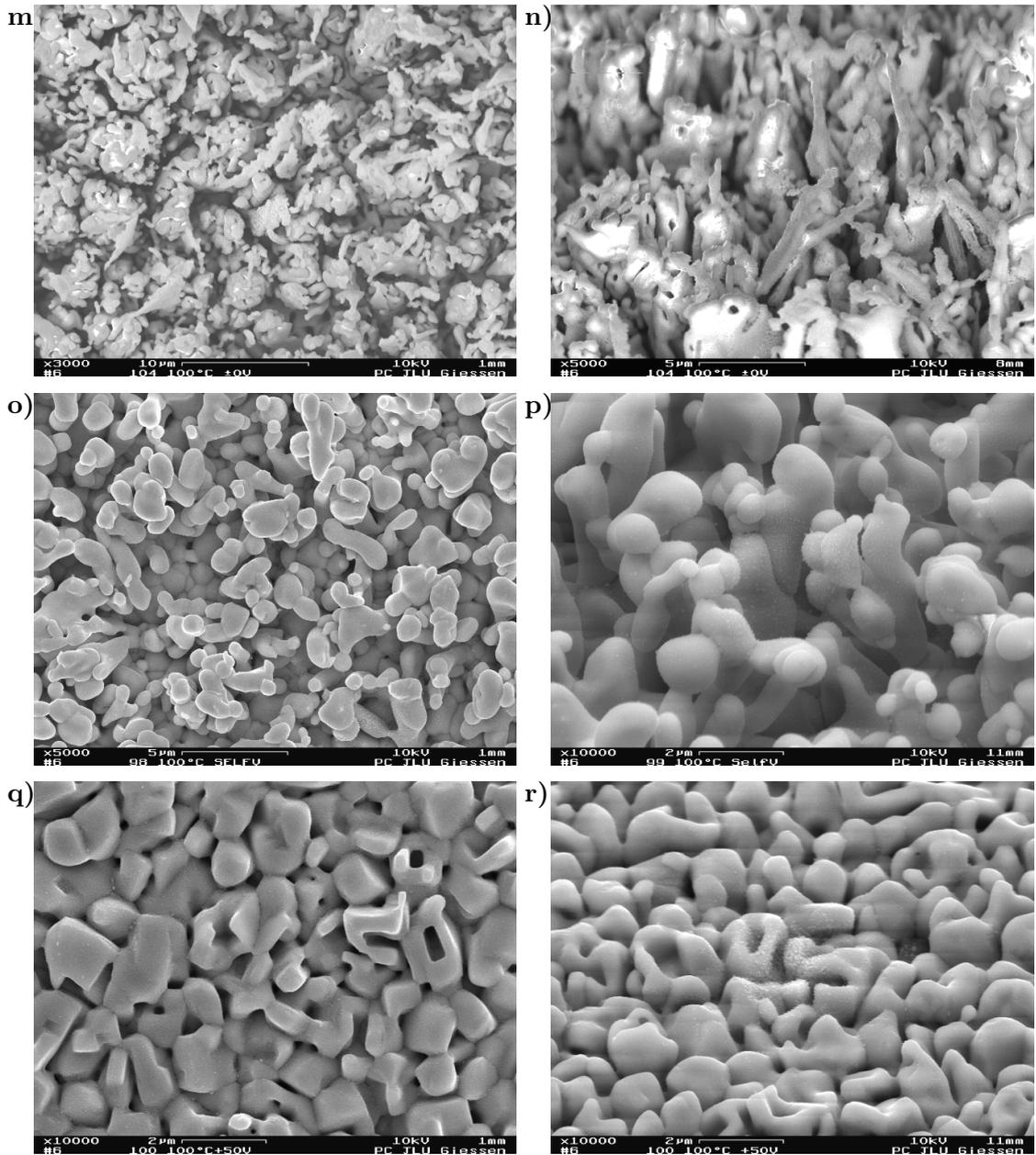


Abb. 7.11: REM–Aufnahmen von plasma–elektrochemisch erzeugten Silberchlorid-schichten.

Versuchsbedingungen: $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$,
m) $U_{\text{GE}} = \pm 0 \text{ V}$; $\bar{i} = -0,64 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 1,85 \text{ C}$; 3 000–fache Vergrößerung,
n) wie (m); 45° gekippt; 5 000–fache Vergrößerung,
o) $U_{\text{GE}} = U_{\text{float}} \approx +15 \text{ V}$; $i = \pm 0 \text{ mA}$; $\delta Q = \pm 0 \text{ C}$; 5 000–fache Vergrößerung,
p) wie (o); 45° gekippt; 10 000–fache Vergrößerung,
q) $U_{\text{GE}} = +50 \text{ V}$; $\bar{i} = 932 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$; $\delta Q = -2,71 \text{ C}$; 10 000–fache Vergrößerung,
r) wie (q); 45° gekippt; 10 000–fache Vergrößerung.

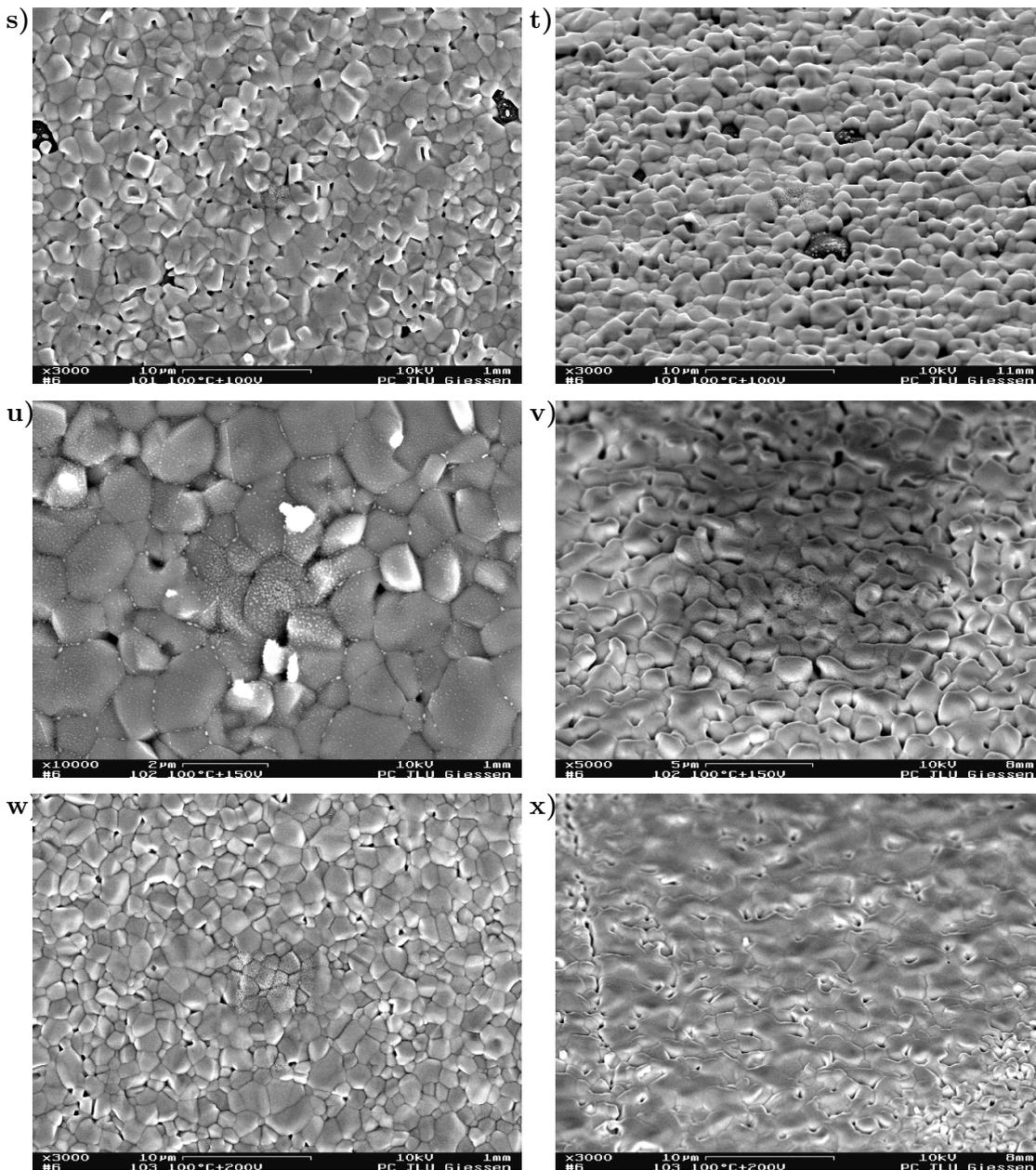


Abb. 7.12: REM-Aufnahmen von plasma-elektrochemisch erzeugten Silberchloridschichten.

Versuchsbedingungen: $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$,

s) $U_{\text{GE}} = +100 \text{ V}$; $\bar{i} = 567 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $\delta Q = -1,74 \text{ C}$; 3 000-fache Vergrößerung,

t) wie (s); 45° gekippt; 3 000-fache Vergrößerung; schwarze etwa $3 \text{ } \mu\text{m}$ große Einschlüsse aus Kohlenstoff sind auf diesem Bild erkennbar,

u) $U_{\text{GE}} = +150 \text{ V}$; $\bar{i} = 451 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $\delta Q = -1,32 \text{ C}$; 10 000-fache Vergrößerung,

v) wie (u); 45° gekippt; 5 000-fache Vergrößerung,

w) $U_{\text{GE}} = +200 \text{ V}$; $\bar{i} = 357 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $\delta Q = -1,06 \text{ C}$; 3 000-fache Vergrößerung,

x) wie (w); 45° gekippt; 3 000-fache Vergrößerung.

Strukturen. Wie auch schon bei der Messung der Wachstumskinetik beobachtet werden konnte, verhält sich diese Probe so, als würde ein kleiner Kationenstrom fließen.

Bei kathodischer Strombelastung der Proben tritt in der Tat eine komplette Veränderung der Oberflächenmorphologie auf (Abb. (7.11 q–7.12 x)). Es bilden sich flache Strukturen.

Das Aussehen der Schichten ist jedoch wieder abhängig von der Stromdichte beziehungsweise dem an die Gegenelektrode angelegten Potential. Die Beschreibung der Strukturänderung in Abhängigkeit vom angelegten Potential kann fast als homologe Reihe aufgefasst werden, denn die Oberflächenmorphologie erscheint als proportional zum Potential der Gegenelektrode abgestuft. Sie sieht bei +50 V noch wie aus rundlichen Hügeln bestehend aus, mit zunehmendem DC-Bias wird die Oberflächenmorphologie jedoch zunehmend flacher (Bilder q–v). Bei der mit +200 V DC-Bias erzeugten Schicht (Abb. (7.12 w, x)) fehlen folglich sämtliche erhabenen Strukturen.

7.4 Einfluss der Substrattemperatur auf die Oberflächenmorphologie

7.4.1 Potentiostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1 mbar

Die Oberflächenmorphologie von Silberchloridfilmen, die bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden, zeigt die Abbildung (7.14) anhand von REM-Bildern unterschied-

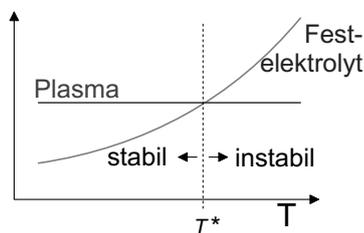
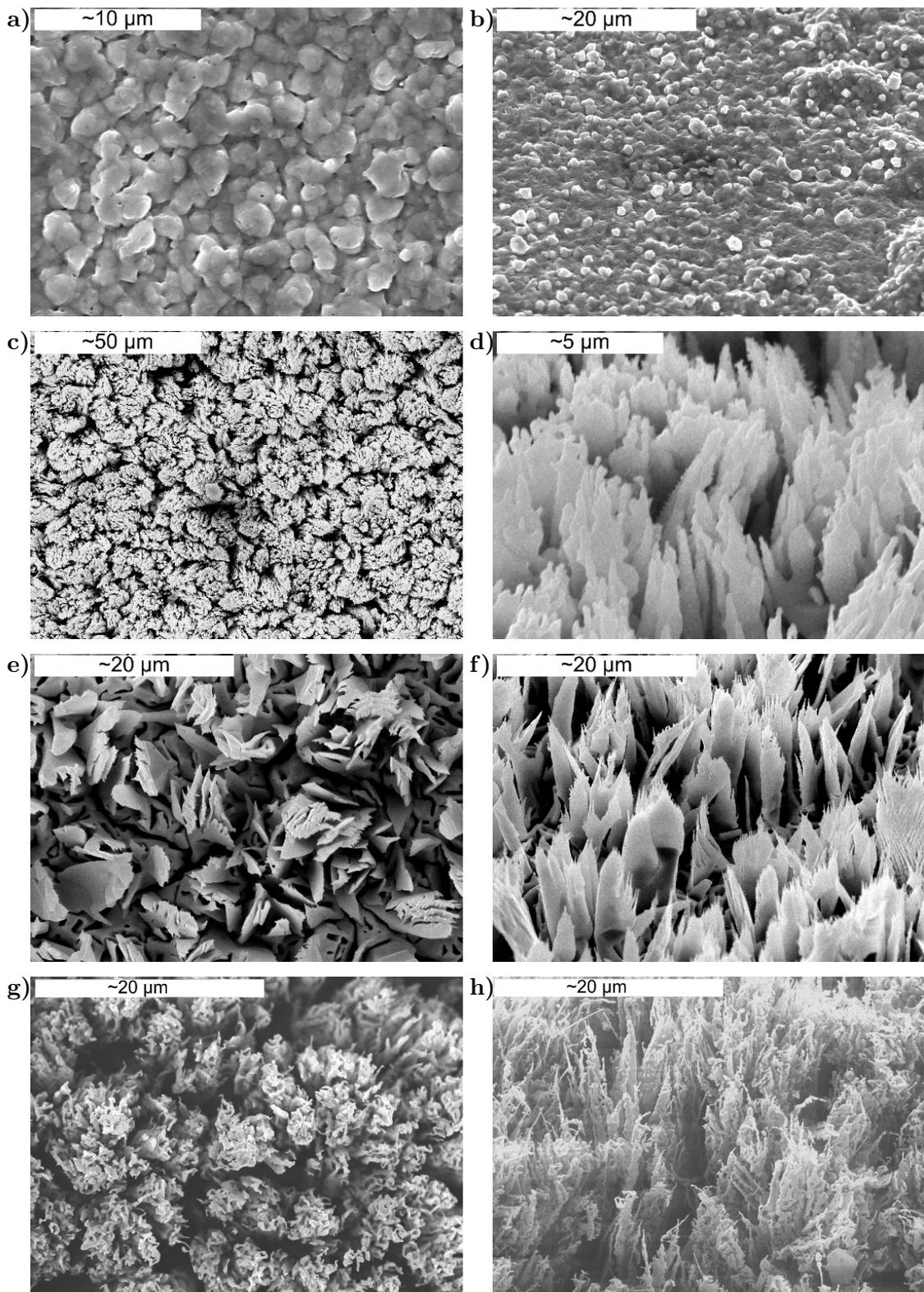


Abb. 7.13: Temperaturabhängigkeit der morphologischen Stabilität der Phasengrenze im durchgeführten Experiment [Janek(1997)]. Die Leitfähigkeit des Festelektrolyten lässt sich durch die Substrattemperatur steuern, die Plasmaleitfähigkeit bleibt dabei konstant. Die morphologische Stabilität wechselt bei der charakteristischen Temperatur T^* von stabil zu instabil.

Abb. 7.14: (rechts) Versuchsbedingungen: $p_{\text{Cl}_2} = 1$ mbar; $U_{\text{GE}} = -65$ V; $P_{\text{RF}} = 50$ W; $t \approx 60$ Min.,

- a)** $T = 50$ °C; $\bar{i} = -2,28$ mA/cm²; $\delta Q = 6,71$ C; (Aufsicht; 5 000-fache Vergrößerung), **b)** wie (a) um 45° gekippte Probe; 3 000-fache Vergrößerung,
c)† $T = 100$ °C; $\bar{i} = -2,16$ mA/cm²; $\delta Q = 7,68$ C; (Aufsicht; 1 000-fache Vergrößerung), **d)**† wie (c) um 45° gekippte Probe; 10 000-fache Vergrößerung,
e) $T = 160$ °C; $\bar{i} = -3,07$ mA/cm²; $\delta Q = 8,23$ C; (Aufsicht; 3 000-fache Vergrößerung), **f)** wie (e) um 45° gekippte Probe; 3 000-fache Vergrößerung,
g) $T = 180$ °C; $\bar{i} = -3,86$ mA/cm²; $\delta Q = 11,55$ C; (Aufsicht; 3 000-fache Vergrößerung), **h)** wie (g) um 45° gekippte Probe; 3 000-fache Vergrößerung.

†siehe auch Abb. (7.22 d, e)



licher Vergrößerungen. Die Versuchsführung war auch in dieser Messreihe potentiostatisch, der Schaltungsaufbau ist am Anfang des Abschnitts 7.3 beschrieben. Die mittlere Stromdichte steigt bei den morphologisch instabil wachsenden Schichten monoton mit der Temperatur an, möglicherweise da der Widerstand des Silberchlorids dabei sinkt.

Die Schichten, die bei 50 °C gewachsen sind, zeigen eine regelmäßige und fast planare Oberfläche (Bild a und b), dabei sind flache Silberchlorid-Hügelchen auf der Probe zu erkennen. Bei 100 °C hingegen erscheint eine komplett andere Morphologie (c und d). Das Silberchlorid ist nadelartig gewachsen. Aus den REM-Aufnahmen kann auf ein gerichtetes Wachstum dieser Kristallite geschlossen werden. In Domänen besitzt die Schicht eine Textur², wie sie auf dem rechten Bild (d) zu erkennen ist, das im Winkel von 45° zur Oberfläche aufgenommen wurde. Bei 160 °C wächst die Schicht schwertförmig, deutlich werden senkrecht nach oben wachsende plättchenartige Strukturen sichtbar (e und f). Bei noch höherer Temperatur wird die Morphologie feiner verästelt, und farnartige Strukturen werden sichtbar (g und h). Sie bestehen wieder aus schwertlilienförmigen Kristalliten, die an ihrer Spitze faserig ausgefranst sind.

Der Wechsel von stabil zu instabil wachsenden Phasengrenzen in dieser Messreihe lässt sich einfach erklären: Die Leitfähigkeit des Plasmas bleibt bei gleich bleibenden experimentellen Parametern etwa konstant. Die Leitfähigkeit des Silberchlorids ändert sich jedoch durch die Substrattemperatur, der genaue Zusammenhang ist in den Abbildungen (2.5, S. 10) und (2.8, S. 14) dargestellt. Da die morphologische Stabilität der Oberfläche davon abhängt, in welcher Phase der Widerstand für die Teilchenflüsse größer ist (vgl. Gl. 4.25, S. 53), ändert sich oberhalb einer charakteristischen Temperatur T^* das Wachstum von morphologisch stabil zu instabil. Diese Temperaturabhängigkeit der morphologischen Stabilität ist schematisch auch in Abbildung (7.13) dargestellt und soll hier kurz quantitativ überprüft werden.

Wie die Abbildung (6.6, S. 110) zeigt, beträgt der Stromfluss durch das benutzte Plasma mit inerten Elektroden $-3,86$ mA bei $U_{GE} = -65$ V. Daraus ergibt sich mit dem Elektrodenabstand von 4,5 cm und der Fläche der Kathode (Gegenelektrode $A_{GE} = 29,25$ cm²) eine nominelle Leitfähigkeit von etwa 10^{-5} (Ω cm)⁻¹. Im Vergleich dazu ergibt sich für reines Silberchlorid diese Leitfähigkeit bei etwa 150 °C, gering dotiertes Silberchlorid ($[DCl_2] = 6,4 \cdot 10^{-7}$) besitzt diese Leitfähigkeit dagegen bereits bei 60 °C.

Wiederum bestätigen die Experimente die theoretische Vorhersage der morphologischen Stabilität der Phasengrenze. In der Tat ergibt sich eine morphologisch stabile Phasengrenze unterhalb einer charakteristischen Temperatur T^* .

Die Morphologie der instabil wachsenden Schichten wird darüber hinaus von der mit der Temperatur zunehmenden mittleren Stromdichte beeinflusst.

²Eine Texturierung konnte auch durch eigene röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden. Allerdings ließ sich bei den durchgeführten Messungen zunächst keine systematische Veränderung erkennen. Die Beeinflussung der Textur durch die experimentellen Parameter konnte zwar sicher nachgewiesen werden, zu diesem Punkt ist jedoch noch weiterer Forschungsbedarf vorhanden.

7.4.2 Potentiostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1,5 mbar

Zur Überprüfung der gefundenen experimentellen Ergebnisse, insbesondere auch im Hinblick auf ihre Reproduzierbarkeit, wurde die Veränderung der Morphologie mit der Temperatur in einer weiteren Versuchsreihe untersucht. Eine genaue Kontrolle der Oberflächenmorphologie ist jedoch nicht trivial und ließ sich nur mühsam realisieren³. Die Oberflächenmorphologie ist vom lokalen Verlauf des elektrischen Feldes an der Oberfläche abhängig und reagiert daher stark auf kleinste Veränderungen des experimentellen Aufbaus. Eine gleich bleibende Versuchsdurchführung, wie sie in Abschnitt 5.6 beschrieben ist, und die absolute Vermeidung von Variationen im experimentellen Aufbau sind daher Voraussetzung für eine reproduzierbare Kontrolle der Oberflächenstruktur.

Mit Hilfe der im vorherigen Kapitel (S. 122) beschriebenen Modifikationen an der Apparatur ist eine nochmals verbesserte Steuerung der Oberflächenmorphologie möglich gewesen. Stets schwierig bleibt die Reproduzierbarkeit der Plasmaeigenschaften: Daher variiert bei den beschriebenen Experimenten die mittlere Stromdichte trotz gleicher experimenteller Parameter.

Die Oberflächenmorphologie wurde an einer Vielzahl von verschiedenen Proben untersucht. Plasma-anodisch oxidiert wurden vier Proben bei 50 °C (Abb. (7.15)), eine Probe bei 75 °C (Abb. (7.16)), zwei Proben bei 100 °C (Abb. (7.17)) und fünf Proben bei 150 °C (Abb. (7.18)). Es wurde eine sehr gute Reproduzierbarkeit der erzeugten Oberflächenmorphologie erreicht. In den Abbildungen auf den folgenden Seiten sind die verschiedenen Proben praktisch nur anhand ihrer Nummerierung in der Statusleiste der REM-Bilder zu unterscheiden.

Zur Überprüfung einer möglichen Veränderung der erhaltenen Filme nach den Versuchen wurden einige Proben ausgelagert und in bestimmten Intervallen erneut elektronenmikroskopisch untersucht. Bei der Lagerung unter Lichtausschluss konnte auch nach mehreren Monaten keine Veränderung der Morphologie festgestellt werden (s. Abb. (7.18 d); Aufnahme 40 Tage nach dem Experiment entstanden).

Die bei 50 °C erzeugten Schichten (Abb. (7.15)) zeigen die schon des öfteren beob-

³Dafür seien aus dieser Arbeit einige Beispiele genannt: Die Isolation des Gehäusebodens war zunächst durch Glasscheiben realisiert, bereits eine leichte Drehung dieser nicht ganz rotationssymmetrischen Isolierscheiben resultierte in einer komplett veränderten U-I Charakteristik, praktisch der gesamte Stromfluss durch das Substrat war dadurch unterbrochen. Auch eine verkippte oder etwas verschobene Kathode schien bei manchen Versuchen Ursache für unreproduzierbare Ergebnisse zu sein. Die Abweichung von der optimalen Lage ließ sich in diesem Fall durch ein inhomogenes Leuchten des Plasmas unter der Gegenelektrode erkennen, dabei war eine Hälfte der Gegenelektrode von einem heller leuchtenden Plasma umgeben. Auch die Ausführung und die Lage der Hochfrequenzzuleitung zur RF-Spule wirkte sich auf die Experimente aus. Zum einen konnte wiederum eine veränderte lokale Plasmadichte mit dem bloßen Auge beobachtet werden, zum anderen ergaben Messungen eine veränderte U-I Charakteristik der Entladung. Darüber hinaus musste jeder neue Prozess zunächst „eingefahren“ werden. Während weitere Versuche einer neuen Messreihe sinnvolle Ergebnisse lieferte, wichen die Ergebnisse beim ersten Experiment von den folgenden häufig deutlich ab.

achtete Aufteilung der Oberflächenmorphologie in Domänen. Neben ausgeprägt glatten Strukturen liegen auch hügelige Formen vor. Überall findet sich auf den Proben ein Konglomerat aus verschiedenen geformten flachen Kristalliten mit einer Größe von mehreren μm . Auf einigen Bildern wirken einzelne Kristallite wie „herausgedrückt“ aus der glatten Oberfläche. In anderen Domänen herrschen kornartige Formen vor, die denen auf den im vorigen Kapitel beschriebenen Proben ähneln (Abb. (7.14 a, b)).

Der Vergleich dieses Versuchs mit den Versuchen aus Abschnitt 7.1 offenbart eine Diskrepanz: Bei den vorhergehenden Versuchen ergaben sich bei der in diesem Versuch geflossenen Ladungsmenge δQ uniforme Schichten. Die geflossene Ladungsmenge reicht als einziges Kriterium für die Aufteilung der Morphologie in Domänen offensichtlich nicht aus.

Die laterale Variation der Strukturierung der Oberfläche bleibt auch bei einer Temperatur von 75 °C erhalten (Abb. (7.16)). Im Gegensatz zur Situation bei der tieferen Temperatur werden auf dieser Probe allerdings deutlich erhabene Strukturen erzeugt. Fingerartige Strukturen sind neben den zuvor beschriebenen flachen Strukturen auf dieser Probe gewachsen. Sie sind vielfach verzweigt und stehen so eng beieinander, dass sich augenfällige Ansammlungen bilden. Um wieder ein Analogon aus der Natur zu bemühen, kann dieses Ensemble mit bestimmten Korallenarten verglichen werden.

Bei 100 °C sind keine planare Bereiche mehr zu erkennen, die Schicht kann folglich als uniform bezeichnet werden. Es bleibt jedoch eine Gruppierung der Fingerstrukturen erhalten, wobei die dicht bewachsenen Bereiche durch lichter bewachsene Täler voneinander getrennt sind (Abb. (7.17 a)). Bei starker Vergrößerung wird der Aufbau der Finger aus zusammenhängenden knotige Verdickungen deutlich (Abb. (7.17 d)). Die Größe dieser Zapfen nimmt in Richtung des Substrats zu, teilweise erscheinen sie als zu größeren Klumpen zusammengewachsene Struktur (Abb. (7.17 e)). Die Abmessungen der Finger beträgt an den Spitzen um die $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, steigt aber kurz unterhalb der Krone auf mehrere μm an (Abb. (7.17 f)).

Die bei 150 °C erzeugten Schichten (Abb. (7.18)) zeigen wiederum eine leicht veränderte Oberflächenstruktur. Diese Morphologie ließ sich jedoch so hervorragend reproduzieren, dass durchaus systematische Unterschiede vorliegen. Die Ansammlungen der einzelnen fingerartigen Strukturen sind nicht mehr so ausgeprägt zerfasert wie bei 100 °C und erscheinen in den Aufsichtsaufnahmen (b–c) als rundlich zusammengewachsene Zweige. Auch bei dem im Winkel von 45° aufgenommenen Bild (f) ist der wesentlich kompaktere Aspekt der Morphologie zu erkennen. In hoher Vergrößerung wirken die einzelnen Finger der Struktur wie zusammen gedrückt, also plastisch zu einem Agglomerat zusammengefügt.

Wiederum soll eine kurze Überprüfung des Stabilitätskriteriums erfolgen: Die U–I Charakteristik des benutzten Plasmas ist in Grafik (6.7, S. 111) abgebildet, der abzulesende Stromfluss bei $U_{\text{GE}} = -65 \text{ V}$ beträgt $-3,13 \text{ mA}$. Hieraus berechnet sich eine mittlere

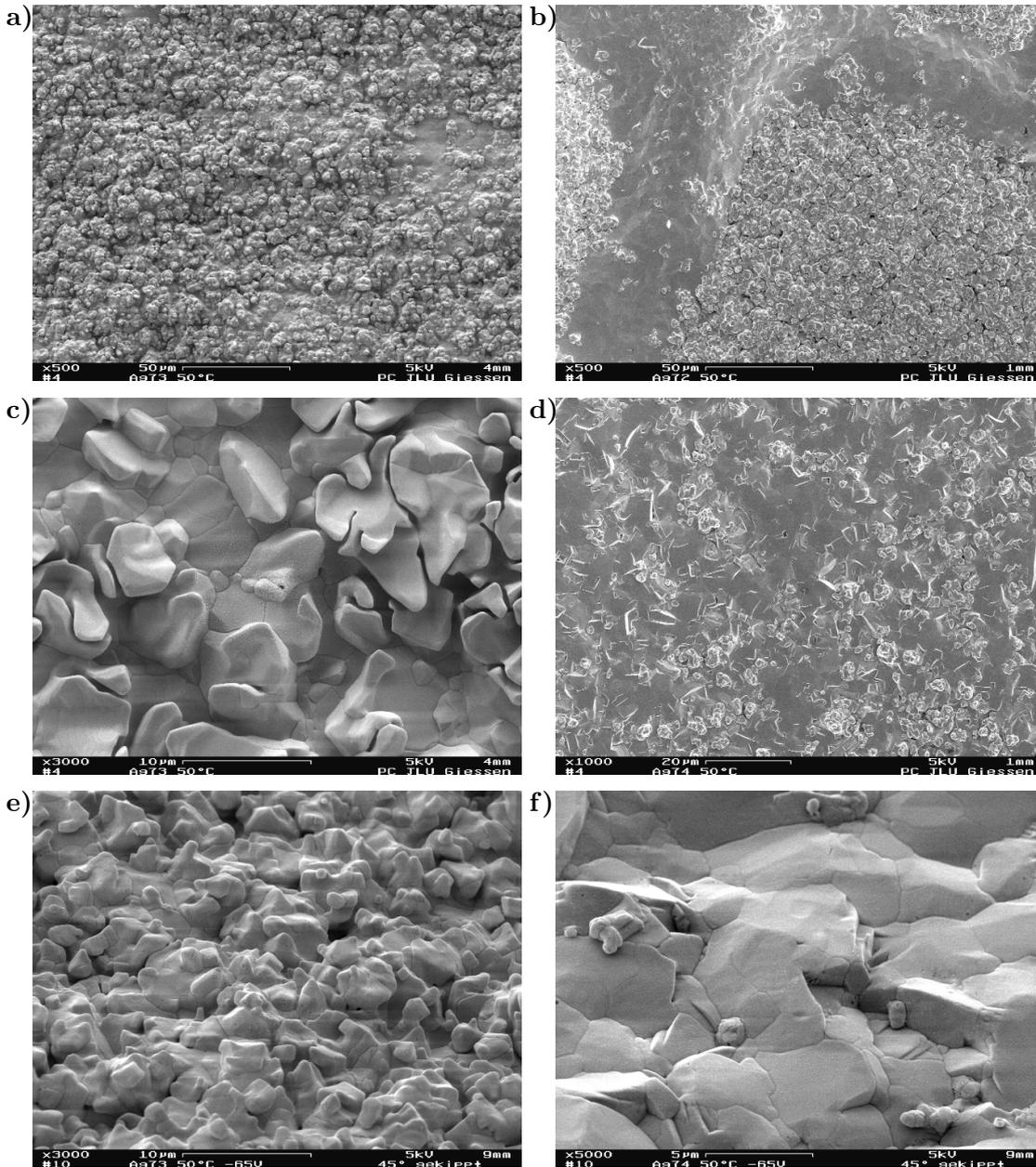


Abb. 7.15: Versuchsbedingungen: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $U_{\text{GE}} = -65\text{ V}$; $t \approx 60\text{ Min.}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50\text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50\text{ W}$, **a)** $\bar{i} = -2,82\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 8,31\text{ C}$; Aufsicht; 500-fache Vergrößerung, **b)** $\bar{i} = -3,38\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 9,94\text{ C}$; Aufsicht; 500-fache Vergrößerung, **c)** wie (a); Aufsicht; 3000-fache Vergrößerung, **d)** $\bar{i} = -2,48\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 6,62\text{ C}$; Aufsicht; 1000-fache Vergrößerung, **e)** wie (c) um 45° gekippte Probe; 3000-fache Vergrößerung, **f)** wie (d) um 45° gekippte Probe; 5000-fache Vergrößerung.

Leitfähigkeit von etwa $\sigma_{Pl} = 7,5 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Im Vergleich dazu ergibt sich für reines Silberchlorid diese Leitfähigkeit bei 213 °C, dotiertes Silberchlorid ($[DCl_2] = 4,8 \cdot 10^{-6}$) besitzt diese Leitfähigkeit dagegen bereits bei 60 °C.

Auch dieses Experiment bestätigt somit das Stabilitätskriterium. Eine nominelle, mittlere Leitfähigkeit des Plasmas lässt sich aus der Kathodenfläche und der U–I Charakteristik des Plasmas berechnen und kann für die Vorhersage der Stabilität der Phasengrenze benutzt werden.

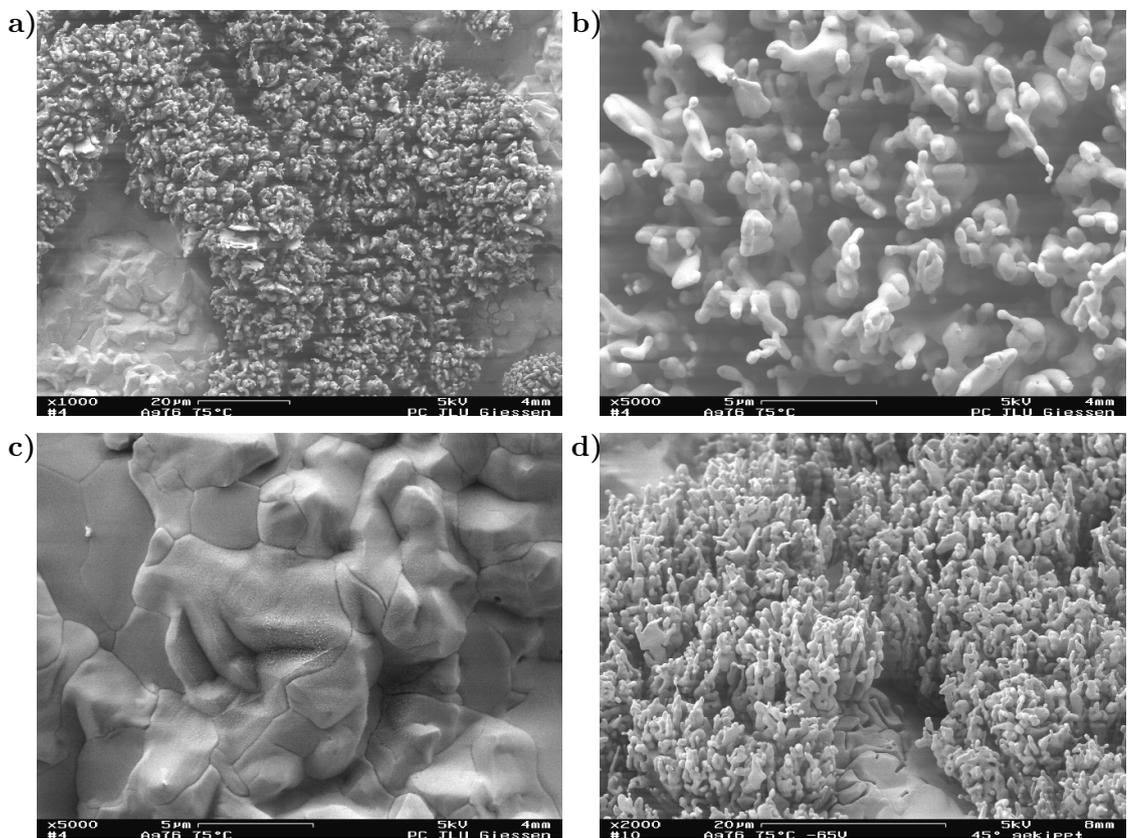


Abb. 7.16: Versuchsbedingungen: $T = 75 \text{ °C}$; $U_{GE} = -65 \text{ V}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$; $p_{Cl_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $P_{RF} = 50 \text{ W}$, **a)** $\bar{i} = -2,77 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 10,25 \text{ C}$; Aufsicht; 1 000–fache Vergrößerung, **b)** wie (a); Aufsicht; 5 000–fache Vergrößerung, **c)** wie (a); Aufsicht; 5 000–fache Vergrößerung, **d)** wie (a); um 45° gekippte Probe; 2 000–fache Vergrößerung.

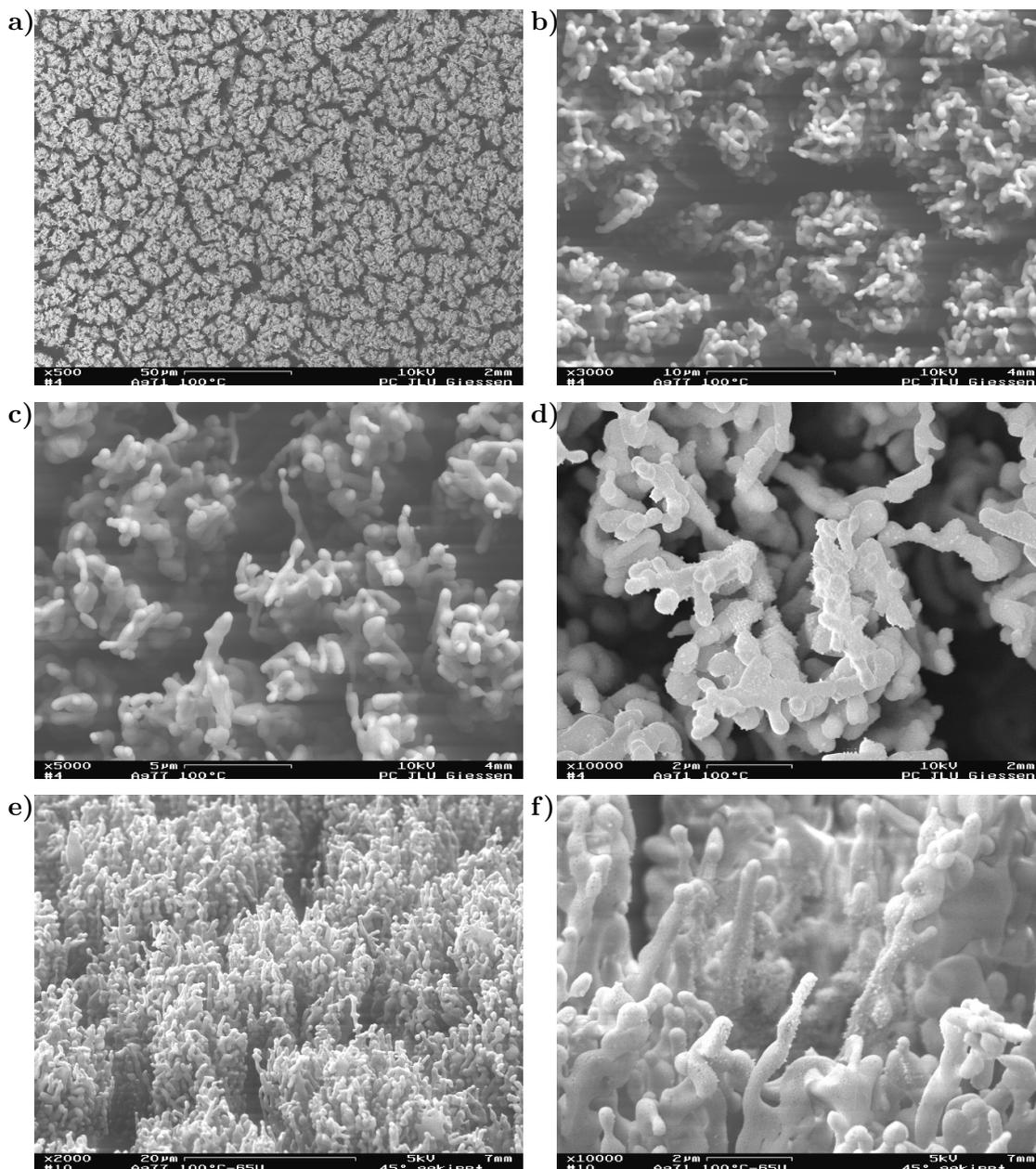


Abb. 7.17: Versuchsbedingungen: $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $U_{\text{GE}} = -65\text{ V}$; $t \approx 60\text{ Min.}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50\text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50\text{ W}$, **a)** $\bar{i} = -3,35\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 9,78\text{ C}$; Aufsicht; 500-fache Vergrößerung, **b)** $\bar{i} = -3,79\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 11,14\text{ C}$; Aufsicht; 3 000-fache Vergrößerung, **c)** wie (b); Aufsicht; 5 000-fache Vergrößerung, **d)** wie (a); Aufsicht; 10 000-fache Vergrößerung), **e)** wie (b); um 45° gekippte Probe; 2 000-fache Vergrößerung, **f)** wie (a); um 45° gekippte Probe; 10 000-fache Vergrößerung.

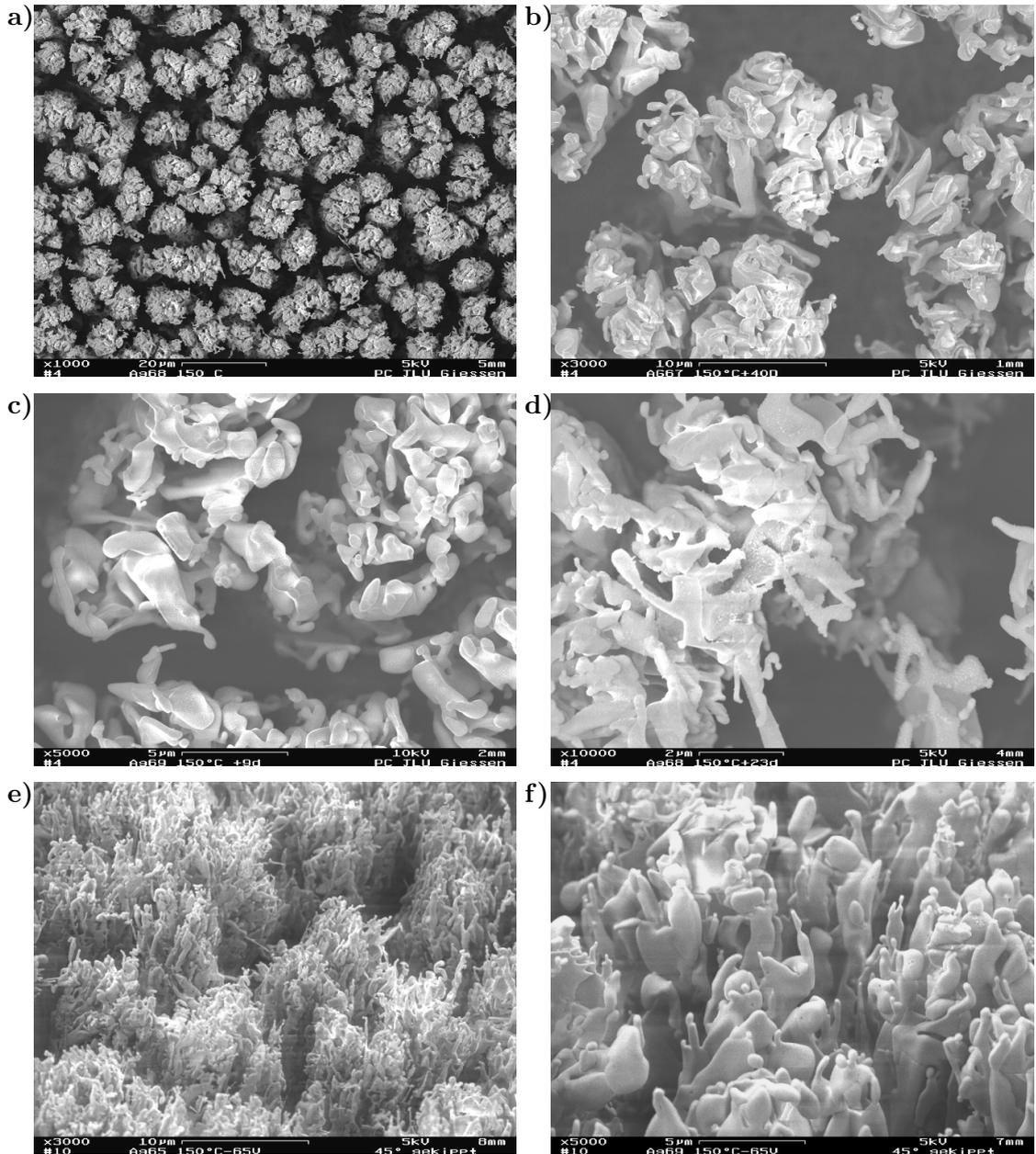


Abb. 7.18: Versuchsbedingungen: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $U_{\text{GE}} = -65\text{ V}$; $t \approx 60\text{ Min.}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50\text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50\text{ W}$, **a)** $\bar{i} = -1,17\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 4,41\text{ C}$; Aufsicht; 1000-fache Vergrößerung, **b)** $\bar{i} = -1,04\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 3,84\text{ C}$; Aufsicht; 3000-fache Vergrößerung, **c)** $\bar{i} = -1,51\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 6,11\text{ C}$; Aufsicht; 5000-fache Vergrößerung, **d)** wie (a); Aufsicht; 10000-fache Vergrößerung, **e)** $\bar{i} = -1,22\text{ mA/cm}^2$; $\delta Q = 4,48\text{ C}$; um 45° gekippte Probe; 3000-fache Vergrößerung, **f)** wie (e); 1000-fache Vergrößerung, um 45° gekippte Probe.

7.4.3 Galvanostatische Versuche bei einem Chlorgasdruck von 1,5 mbar

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie der Silberchloridschichten vom Einfluss der Stromdichte abzutrennen, muss bei den verschiedenen Experimenten die Geschwindigkeit der Phasengrenze v_b gleich groß sein. Dies war bei den bisher vorgestellten potentiostatischen Versuchen nicht der Fall, allerdings sollte bei galvanostatischer Versuchsdurchführung diese Bedingung näherungsweise eingehalten werden. Entsprechend wurde eine Versuchsreihe mit konstanten Stromdichten ($i = -1 \text{ mA/cm}^2$) durchgeführt, bei der die Temperatur im Bereich von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $175 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert wurde.

Der Widerstand einer plasma-galvanischen Kette wurde auch bei diesen Experimenten innerhalb der Versuchsdauer geringer. Das (negative) Potential der Gegenelektrode U_{GE} stieg entsprechend während der einzelnen Versuche um bis zu 10 Volt an, besonders stark innerhalb der ersten 15 Minuten. Das Plasma wird dabei leitfähiger, vermutlich wird es „heißer“ und dadurch steigt die Plasmadichte an. Dagegen ist die Veränderung des Widerstands zwischen den unterschiedlichen Versuchen, wie es durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Silberchlorids zu erwarten ist, nur bedingt aus den Daten abzulesen. Die aus den aufgezeichneten Werten erhaltenen mittleren und maximalen Spannungen der Gegenelektrode sind in den verschiedenen Bildunterschriften verzeichnet.

Die REM-Aufnahmen von plasma-anodisch erzeugten Silberchloridschichten zeigen die Abbildungen (7.19–7.21). Wie schon in den vorangegangenen Untersuchungen finden sich wieder stark unterschiedliche Morphologien.

Bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen planare Schichten, d.h. es wachsen keine erhabenen Strukturen aus der Schicht heraus. Die Produktoberfläche ist jedoch von großen Poren durchfurcht und gewellt, wie auf den Aufnahmen (7.20 a, b) erkennbar ist.

Dem Verfasser erscheint die Wanderung von Poren von der inneren Grenzfläche Ag|AgCl zur äußeren Produktoberfläche als Auslöser für die beobachtete Formbildung am wahrscheinlichsten. Dass die Oberfläche dermaßen stark in große freistehende Kristallite zerfallen ist, steht jedoch im Kontrast zu den vorhergehenden Versuchen. Im Unterschied zu den Experimenten unter potentiostatischen Bedingungen bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. (7.15)) ist hier eine etwa 3-mal kleinere Stromdichte verwendet worden. In diesem Experiment (Abb. (7.20 a)) ist der mittlere DC-Bias entsprechend hoch: $\bar{U}_{\text{GE}} = +1 \text{ V}$ bei $i_{\text{DC}} = -0,79 \text{ mA}$. Eine weitere Ursache für die zerfurchte Oberfläche kann folglich in dem Sputtern der Oberfläche liegen. Durch das kleine positive Potential an der Gegenelektrode ist der Kationenstrom zum Substrat (Arbeitslektrode, Anode) möglicherweise noch nicht vollständig unterdrückt (vgl. Abschnitt 6.2.2). Der Ionenstrom auf die Oberfläche kann eine nicht uniforme Oberflächenstrukturierung verstärken.

Die Probe, die mit einer Substrattemperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt wurden, besitzt dagegen eine vollständig instabile und uniforme Oberflächenmorphologie. Im direkten Vergleich zur Probe, die in Abbildung (7.16) abgebildet ist, fällt die fehlende Aufteilung

der Morphologie in Domänen auf. Diese Beobachtung steht jedoch im Einklang mit der Erklärung, dass mechanische Verspannungen diese hervorrufen: Da in dieser Probe die unterste Schicht bereits stark von Poren durchsetzt ist, können mechanische Verspannungen relaxieren.

Die mittleren Strukturabstände der Morphologie betragen mehrere μm (Abb. (7.20 c)), sodass die Oberfläche relativ „licht“ wirkt. Die Erscheinungsform der Oberfläche ist zum Großteil wurmförmig. Diese Strukturen verdicken sich jedoch zur Basis pyramidal. Aus einer rundlichen Basis bauen sich so Strukturen auf, die sich kegelförmig nach oben verjüngen. Daneben finden sich auch plättchenförmige Kristallite, diese Plättchen verjüngen sich ebenfalls pyramidal zur Spitze.

Bei 100 °C (Abb. (7.20 e, f)) finden sich wiederum die soeben beschriebenen beiden Erscheinungsformen, wobei jedoch die plättchenförmigen Strukturen bei weitem häufiger vorkommen. Diese Plättchen fasern an den Enden deutlich aus und bilden so kronenförmige Spitzen. Dadurch entstehen zum Teil sehr fragil erscheinende Strukturen.

Die faserigen Kronen auf den Spitzen der Plättchen prägen das Erscheinungsbild der bei 125 °C erzeugten Morphologie (Abb. (7.21 g, h)). Als Basis der Strukturen sind zwar weiterhin senkrecht gewachsene Plättchen zu erkennen (Bild h), jedoch füllen in Aufsichtsaufnahmen die fingerförmig ausgewachsenen Plättchenkronen das Bild (g) aus.

Ab 150 °C erscheinen auf den Aufnahmen nur noch knotig verdickte, fingerförmige Strukturen (Abb. (7.21 i, j)). Einzelne Finger sind dabei sehr filigran verästelt. Diese dünnen Finger sind noch zu größeren Einheiten gruppiert. Eine größere Struktureinheit, die möglicherweise unterhalb dieses Konglomerats liegt, lässt sich nicht erkennen.

Die bei 175 °C erzeugten Schichten (Bild k, l) lassen sich wiederum als eine Fortsetzung dieser Serie aus variierenden Erscheinungsformen beschreiben. Die Strukturen bestehen immer noch aus einzelnen Fingern, diese sind jedoch dünner sowie stärker und unregelmäßiger verzweigt. Die Oberflächenmorphologie wirkt somit wie ein Knäuel aus verdickten Fäden. Diese chaotisch angeordneten und geformten Strukturen lassen Ansätze einer fraktalen Erscheinungsform erkennen.

Die Erscheinungsform der morphologisch instabilen Phasengrenze variiert in dieser experimentellen Reihe stark. Der Temperatureinfluss auf die Morphologie wurde in dieser Messreihe vom Einfluss der Stromdichte separiert, die Abbildung (7.19) gibt somit die Temperaturabhängigkeit der morphologischen Entwicklung wieder. Im Gegensatz zur Stromdichte (Abschnitt 7.3) beeinflusst die Substrattemperatur stärker die Erscheinungsform der Oberfläche als die Strukturabstände auf der Schicht. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ändert sie sich von planar über wurmförmig zu plättchenförmig und schließlich zu verknäult-fadenförmig. Vergleicht man die REM-Aufnahmen der Proben miteinander, so wird deutlich, dass dabei die mittleren Strukturabstände und die Durchmesser der Strukturen mit steigender Temperatur sinken. Dieses experimentelle Ergebnis entspricht der in dieser Arbeit gemachten theoretischen Vorhersage (s. Abb. (4.9), S. 60).

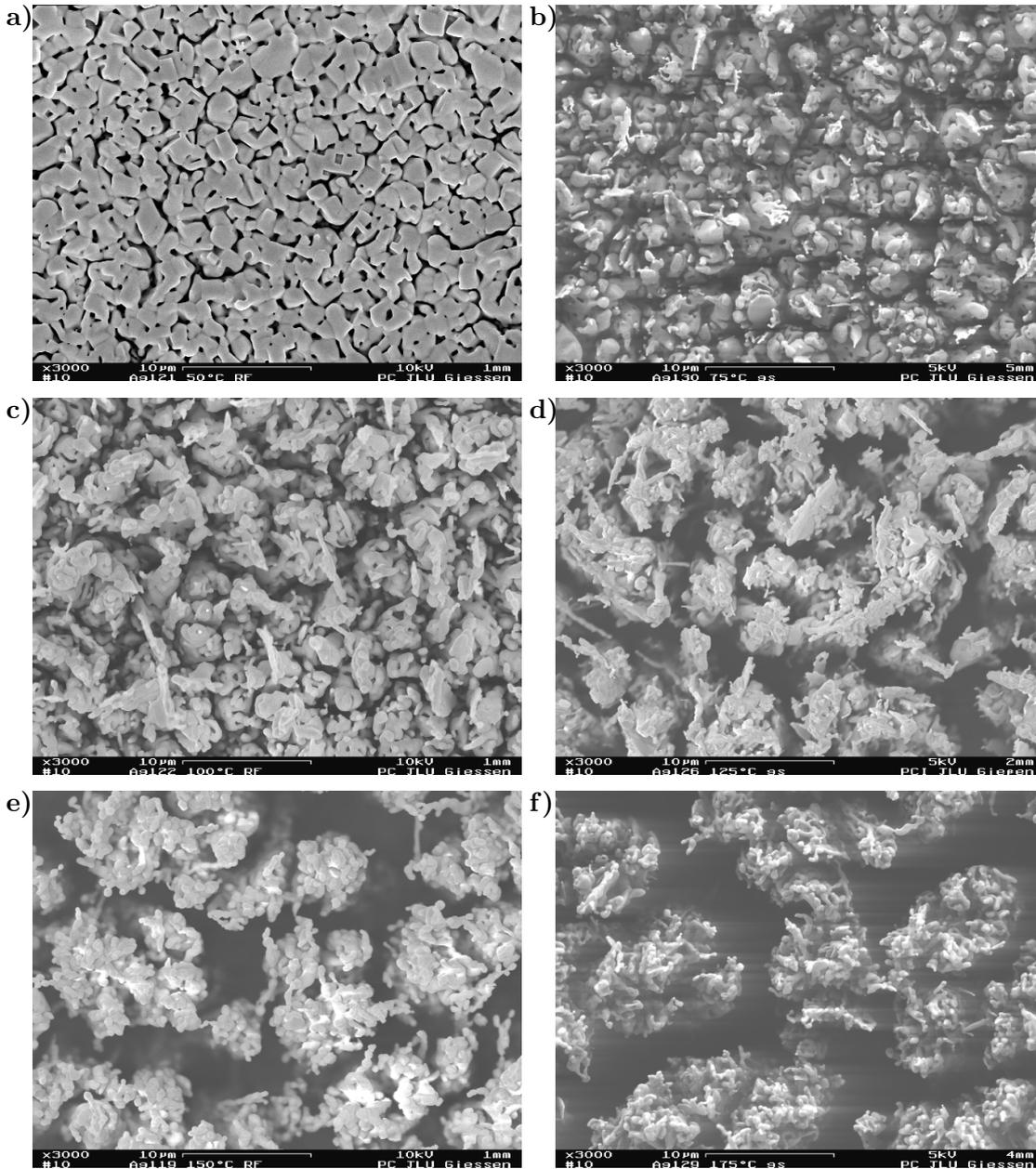


Abb. 7.19: Direkter Vergleich der Oberflächenmorphologie anhand von REM-Aufnahmen (Aufsicht; 3 000-fache Vergrößerung) von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden. Versuchsbedingungen: $i = 1,0 \text{ mA/cm}^2$; $\delta Q \approx 3,0 \text{ C}$; $t \approx 60 \text{ Min.}$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$,
a) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $U_{\text{GE,max}} = 5,2 \text{ V}$, **b)** $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; $U_{\text{GE,max}} = 13,7 \text{ V}$,
c) $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $U_{\text{GE,max}} = 4,0 \text{ V}$, **d)** $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_{\text{GE,max}} = 9,8 \text{ V}$,
e) $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$; $U_{\text{GE,max}} = 5,6 \text{ V}$, **f)** $T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$; $U_{\text{GE,max}} = 15,0 \text{ V}$.

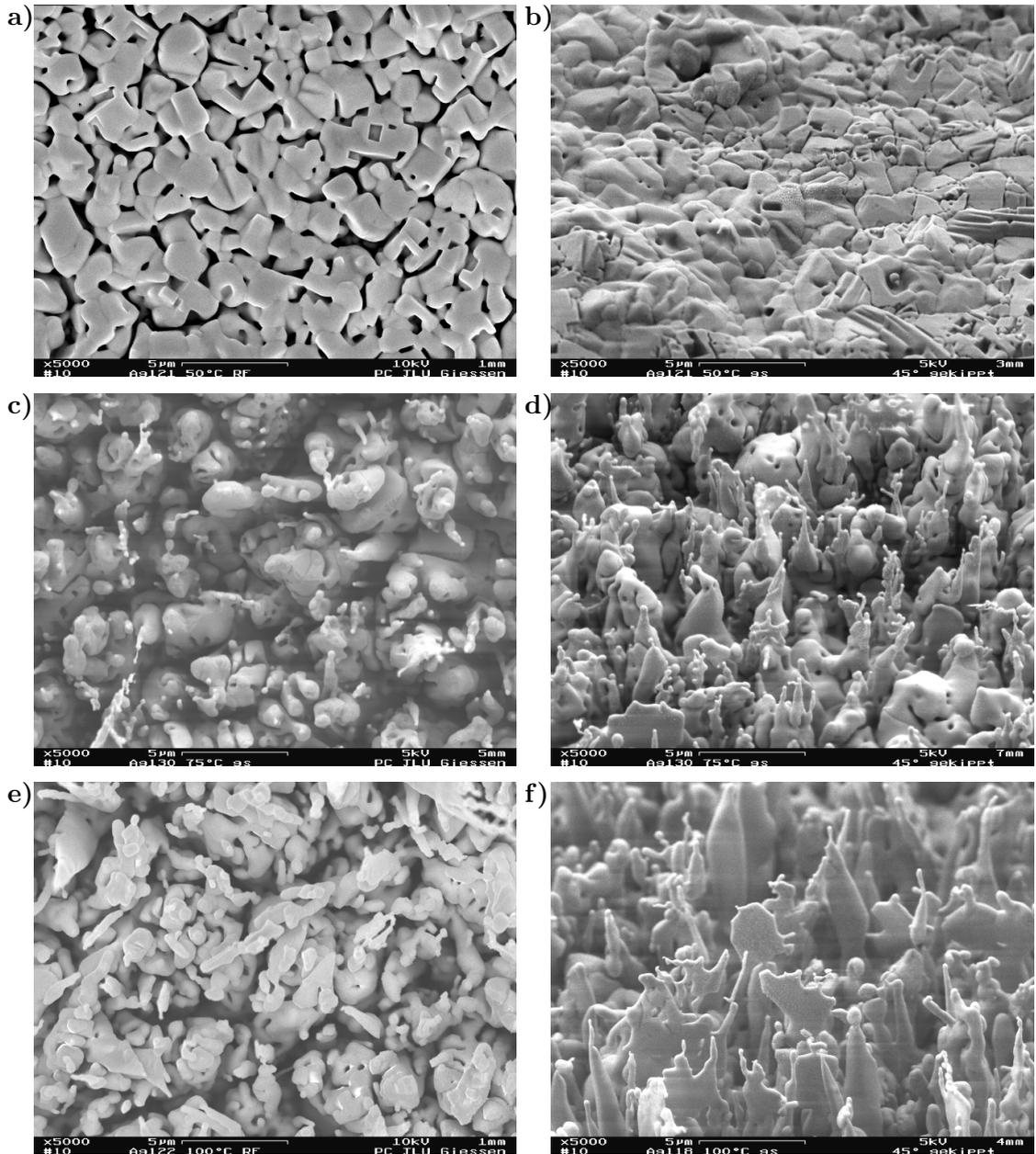


Abb. 7.20: Versuchsbedingungen: $i = 1,0 \text{ mA/cm}^2$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$; jeweils 5 000–fache Vergrößerung,
 a) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 61 \text{ Min.}$; $\delta Q = 2,92 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +1 \text{ V}$; Aufsicht, b) wie (a) um 45° gekippte Probe,
 c) $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 63 \text{ Min.}$; $\delta Q = 2,98 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +9 \text{ V}$; Aufsicht, d) wie (c) um 45° gekippte Probe,
 e) $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 61 \text{ Min.}$; $\delta Q = 2,92 \text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +2 \text{ V}$; Aufsicht, f) wie (e); außer $\bar{U}_{\text{GE}} = +1 \text{ V}$; um 45° gekippte Probe.

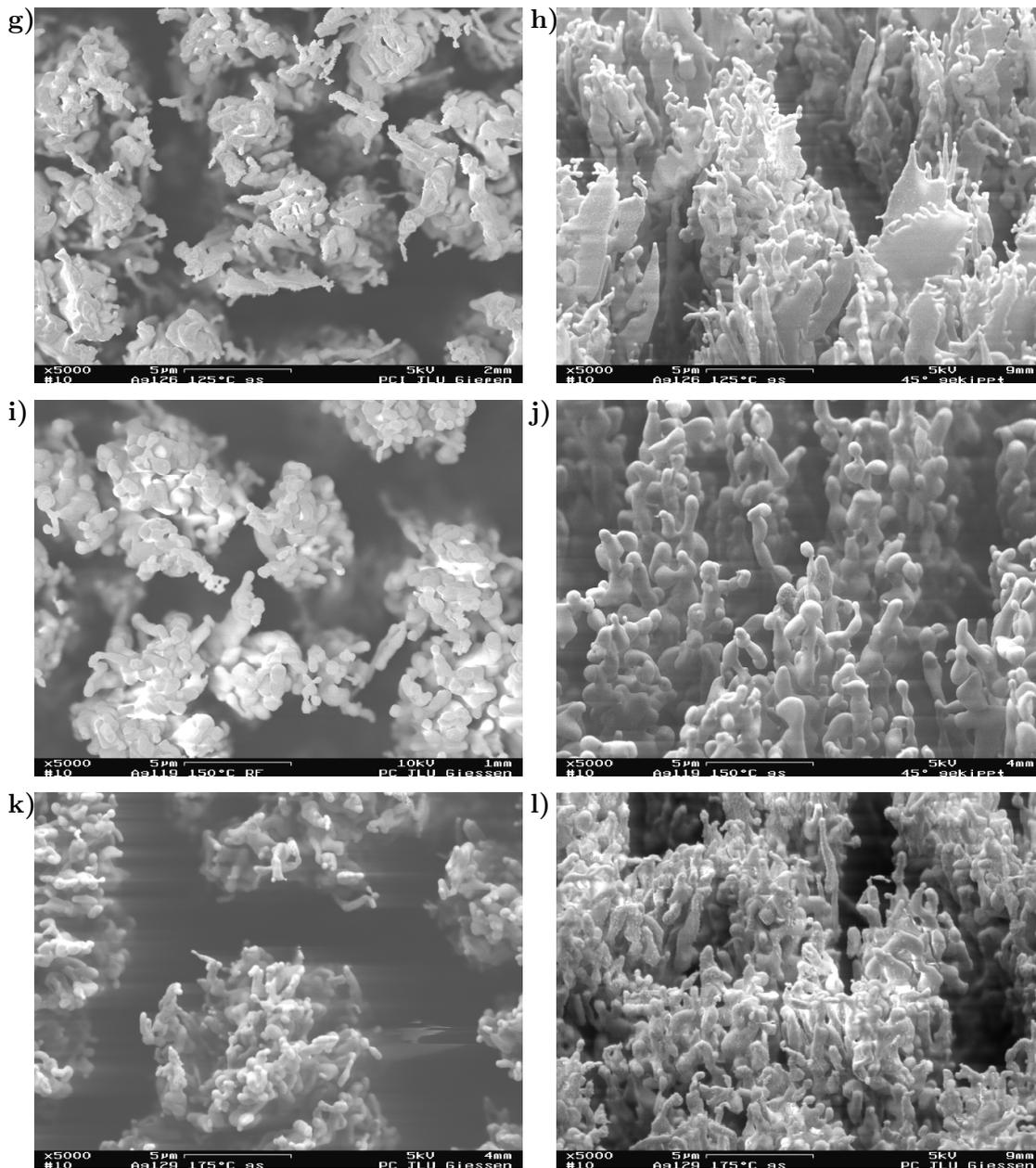


Abb. 7.21: Versuchsbedingungen: $i = 1,0\text{ mA/cm}^2$; $p_{\text{Cl}_2} = 1,50\text{ mbar}$; $P_{\text{RF}} = 50\text{ W}$; jeweils 5 000-fache Vergrößerung,
g) $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 64\text{ Min.}$; $\delta Q = 3,03\text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +8\text{ V}$; Aufsicht, **h)** wie (g) um 45° gekippte Probe,
i) $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 61\text{ Min.}$; $\delta Q = 2,92\text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +3,5\text{ V}$; Aufsicht, **j)** wie (i) um 45° gekippte Probe,
k) $T = 175\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 64\text{ Min.}$; $\delta Q = 3,02\text{ C}$; $\bar{U}_{\text{GE}} = +13\text{ V}$; Aufsicht, **l)** wie (k) um 45° gekippte Probe.

Jedoch ist eine statistische Analyse der Strukturabstände der Oberflächenmorphologie, wie sie in Abschnitt 7.3 durchgeführt wurde, nicht problemlos möglich. Sie wird durch die nicht vergleichbare Erscheinungsform der Oberfläche stark beeinflusst und liefert daher über das offensichtliche qualitative Ergebnis hinaus keine relevante Information.

Bei der Betrachtung der Erscheinungsform fällt vor allem die große Zunahme der Oberfläche der Schichten mit steigender Temperatur auf. In der formalen Analyse wurde die Oberflächenenergie als eine Gegenkraft identifiziert, die die Bildung immer kleinerer Strukturen verhindert. Mit steigender Temperatur nehmen Oberflächenenergien und Oberflächenspannungen tatsächlich ab, somit wird die dabei stattfindende starke Vergrößerung der Substratoberfläche zunächst plausibel. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, wie sie sich aus der Extrapolation der am flüssigen Salz gemessenen Daten ergibt, ist jedoch nur gering. Wahrscheinlich verstärkt das Plasma spezifisch die Verkleinerung der charakteristischen Längen der morphologischen Instabilitäten. Möglicherweise „schatten“ die hoch empor gewachsenen Formen das Plasma auf der darunter liegenden Oberfläche ab, daher wird die elektrische Aufladung auf den tief liegenden Oberflächen wesentlich geringer sein, als die Aufladung der hoch stehenden Bereiche. Wird dann noch angenommen, dass die Potentialabhängigkeit der Oberflächenenergie durch eine integrierte Form einer Gleichung ähnlich der Lippmann-Gleichung (4.22) beschreibbar ist, ist die Oberflächenenergie in der Tat aufgrund der kleineren Elektrodenfläche A und der entsprechend größeren Oberflächenladung Q stark erniedrigt.

Eine weitere Ursache für die stark variierende Oberflächenmorphologie ist nach Ansicht des Autors in der starken Zunahme der Wachstumsrate einer morphologischen Instabilität zu suchen. Gemäß der oben erwähnten formalen Analyse ist eine deutliche Erhöhung der Wachstumsrate einer Instabilität (Gl. (4.27)) bei steigender Temperatur zu erwarten. Die Ursache hierfür ist die exponentiell zunehmende Leitfähigkeit des Silberchlorids.

Diese Vorhersage lässt sich anhand der eigenen Experimente zumindest qualitativ verifizieren: Durch die Vergrößerung der Wachstumsrate einer Störungsmode wird die Oberfläche mit steigender Temperatur tiefer zerfurcht. So ist in Abbildung (7.19 b) noch deutlich ein planarer Untergrund unter den erhabenen Strukturen zu erkennen, oberhalb von 125 °C (e, f) versinkt dieser unter den lang ausgewachsenen Strukturen. Dabei entsteht eine ausgeprägte Ansammlung von feinen Strukturen, die durch „Täler“ getrennt sind. Diese Täler werden mit zunehmender Temperatur breiter und vermutlich auch tiefer.

Wächst eine Oberflächeninstabilität nun aber sehr viel schneller als ihre Umgebung verändert dies deutlich die Erscheinungsform der gebildeten Morphologie. Die lokale Geschwindigkeit der Phasengrenze erhöht sich dadurch und insgesamt wird die Oberfläche dadurch stärker strukturiert. Die thermische Veränderung der Wachstumsrate kann somit eine völlig veränderte Auswahl der Oberflächenmorphologie bewirken.

7.5 Einfluss der eingesetzten RF–Leistung auf die Oberflächenmorphologie

Die eingesetzte Plasmaleistung beeinflusst deutlich die Leitfähigkeit der Plasmaphase, wie in Abschnitt 6.3.3 ausführlich gezeigt wurde. Gemäß des in Abschnitt 4.3.1 abgeleiteten formalen Stabilitätskriteriums kann folgende Vorhersage getroffen werden: Mit steigender Plasmaleistung ist bei $\sigma_{\text{Pl}} \cong \sigma_{\text{AgCl}}$ ein Wechsel von einer morphologisch instabil zu einer morphologisch stabil wachsenden Phasengrenze zu erwarten.

Die charakteristische Länge einer durch die morphologische Instabilität erzeugten Struktur und ihre Erscheinungsform sollte dagegen von den Eigenschaften des Plasmas unberührt bleiben, falls die weiteren Bedingungen identisch sind. Die Oberfläche des Substrats ist innerhalb der verwendeten theoretischen Beschreibung eine Isopotentialfläche und schirmt den Einfluss des Plasmas weitgehend ab.

Zur Überprüfung der oben gemachten theoretischen Vorhersagen wurden Silberchloridschichten bei gleich bleibenden experimentellen Parametern mit unterschiedlichen Plasmaleistungen P_{RF} erzeugt. Sinnvollerweise kann die Leistung allerdings nur in einem begrenzten Bereich variiert werden. Ist die Plasmaleistung zu gering, ist es unmöglich einen ausreichenden Stromfluss durch das Plasma zu gewähren. Bei großen Leistungen nehmen Nebenreaktionen, wie das Sputtern stark zu. Auf die Probe gesputterte Verunreinigungen können die Oberflächenmorphologie komplett verändern (vgl. Abb. (5.9)).

Die Plasmaleistung wurde folglich nur zwischen 25–150 W variiert. Da die Leitfähigkeit des Plasmas im gewählten Parameterbereich bereits beträchtlich ansteigt, konnte die Stromstärke nicht ohne weiteres konstant gehalten werden, aus taktischen Gründen wurde wieder mit einer potentiostatischen Schaltung gearbeitet. Die aus dieser Messreihe entstandenen REM–Bilder sind in der Abbildung (7.22) dargestellt, weitere Bilder der mit $P_{\text{RF}} = 50$ W erzeugten Schicht enthält die Abbildung (7.14, S. 150).

Bei einer RF–Leistung von 25 W ist die Leitfähigkeit des Plasmas deutlich geringer als die des Substrats, dies führt zu der im Vergleich zu den übrigen Versuchen um zwei Größenordnungen kleineren mittleren Stromdichte. Es bildet sich jedoch nicht nur die erwartete instabile Phasengrenze, wie aus den Abbildungen (7.22 a–c) hervorgeht.

Die nach einer Stunde Versuchszeit bei $P_{\text{RF}} = 25$ W geflossene Ladungsmenge war zu gering, um eine einheitliche Morphologie der Schicht zu erzeugen. Wie bereits in Abschnitt 7.1 gezeigt, entsteht unter diesen Bedingungen eine in Domänen deutlich aufgeteilte Schicht.

Die bei größerer Plasmaleistung erzeugten Schichten zeigen dagegen eine völlig uniforme Morphologie. Deutlich treten bei allen diesen Versuchen plättchenförmige, schwertlilienartige Strukturen auf. Ihre Strukturierung ist innerhalb der nicht zu eng zu ziehenden Fehlergrenzen identisch. Da nur unter potentiostatischen Bedingungen gearbeitet werden konnte, beeinflusst die unterschiedliche Stromdichte gemäß Gleichung (4.35) die

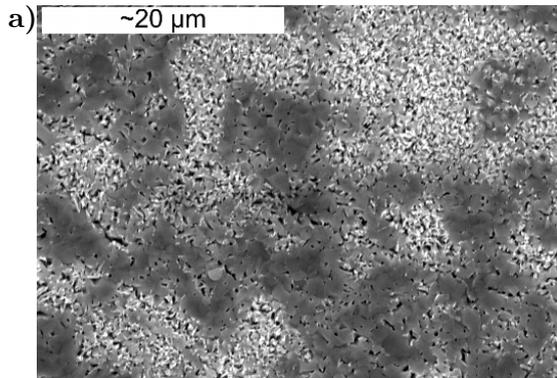
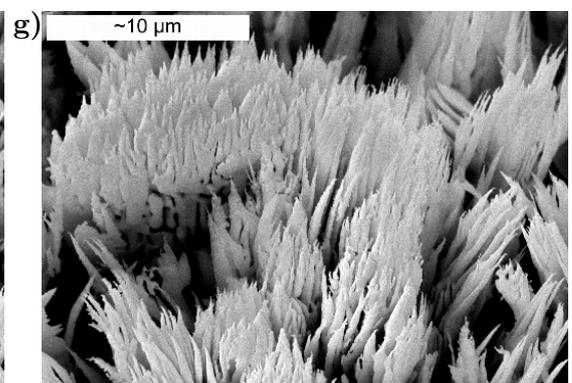
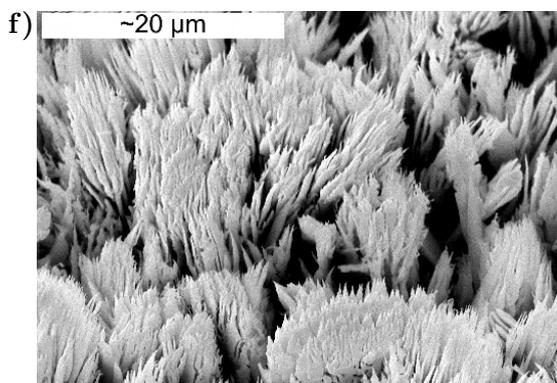
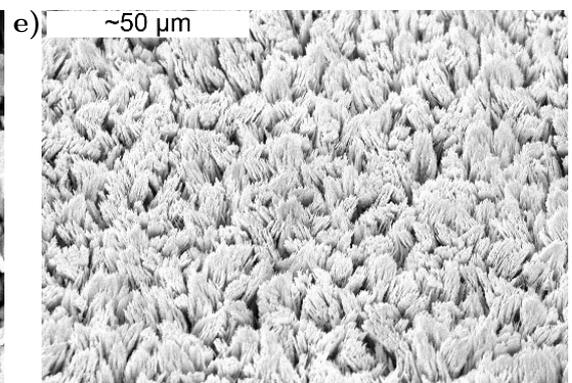
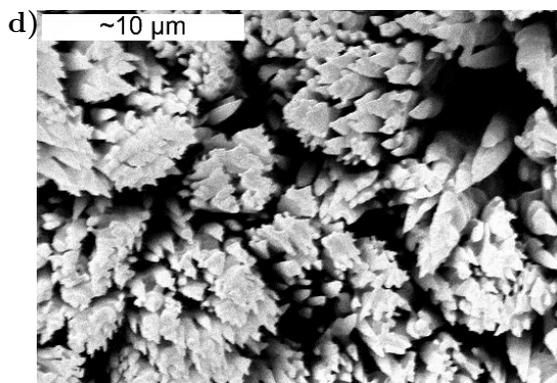
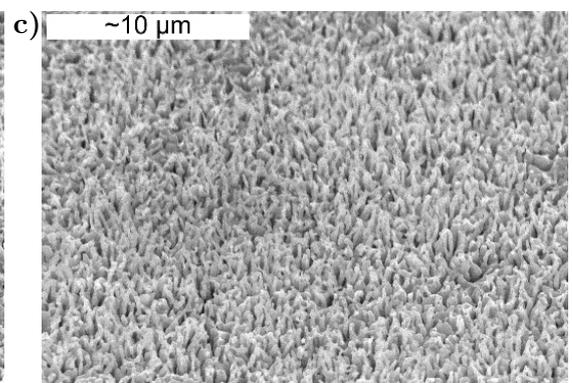
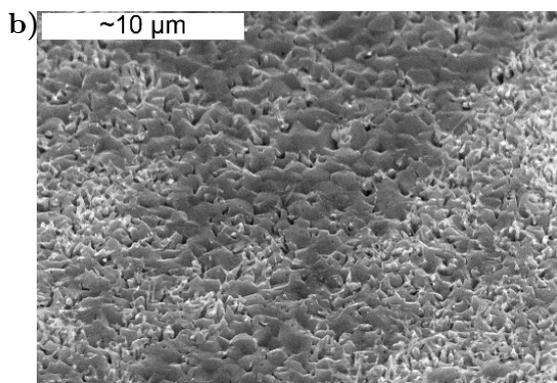
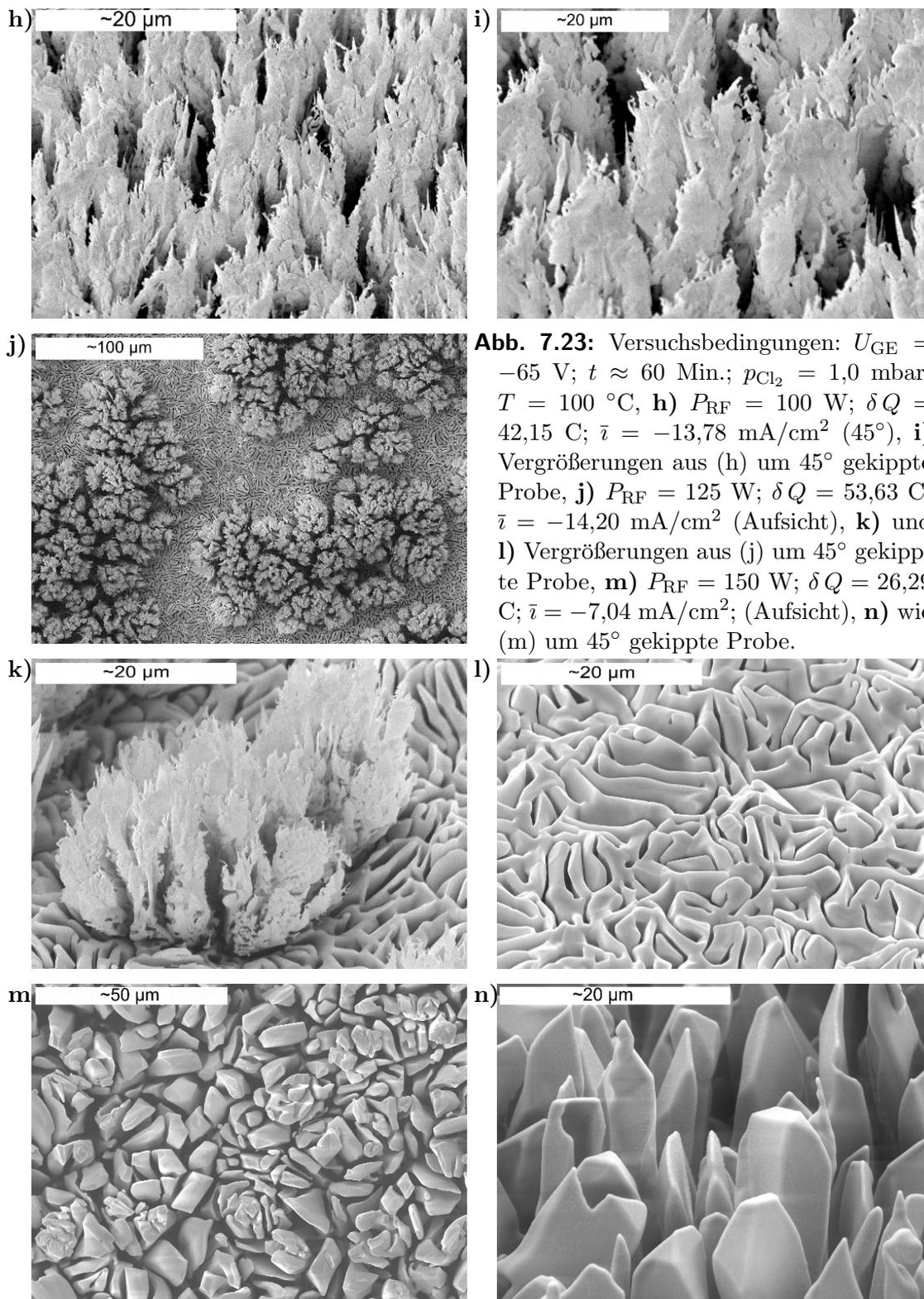


Abb. 7.22: Versuchsbedingungen: $U_{GE} = -65$ V; $t \approx 60$ Min.; $p_{Cl_2} = 1,0$ mbar; $T = 100$ °C, **a)** $P_{RF} = 25$ W; $\delta Q = 0,10$ C; $\bar{i} = -35$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Aufsicht), **b)** und **c)** Vergrößerungen aus (a) um 45° gekippte Probe, **d)**† $P_{RF} = 50$ W; $\delta Q = 7,68$ C; $\bar{i} = -2,16$ mA/cm²; (Aufsicht), **e)**† wie (d) 45° gekippt, **f)** $P_{RF} = 75$ W; $\delta Q = 30,63$ C; $\bar{i} = -10,21$ mA/cm² (45°), **g)** wie (f); 45° gekippt.

†siehe auch Abb. (7.14 c, d)





charakteristische Länge der Strukturen. Bei höherer mittlerer Stromdichte spalten sich die Strukturen feiner auf und farnartige Strukturen erscheinen.

Die Ähnlichkeit der Proben (Abb. (7.22 e: 50 W bis 7.23 i: 100 W)) trotz der unterschiedlichen Plasmadichte beweist folglich die Richtigkeit des für die theoretischen Vorhersagen benutzten Modells.

Die Erscheinungsform der Silberchloridschichten ist wiederum mehrfach skaliert: Zunächst sind einzelne Gruppen von schwertförmigen Strukturen erkennbar. Diese grobe Strukturierung führt typischerweise zu schmalen, dunkleren und verzweigten Streifen auf den REM-Aufnahmen bei Aufsicht (s. Abb. (7.22 d)). Die nächst kleinere Längenskala bilden einzelne „Schwerter“ (s. Abb. (7.22 g)). Überlagert wird die Schwertform durch eine weitere feine Verästelung. Diese ist an den Spitzen der Struktur besonders ausgeprägt und führt zu einem baumkronenartigen Aussehen der als lange Plättchen gewachsenen Strukturen. Aufnahme (7.23 i) gibt eine solche Morphologie besonders gut wieder.

Die größeren Struktureinheiten besitzen eine mehr oder weniger deutlich hervortretende Textur². Bei niedrigen RF-Leistungen (z.B. 50 W; Abb. (7.22 e)) wachsen die übergeordneten Plättchengruppen deutlich schief, dabei ist jeder „Busch“ in unterschiedliche Richtungen geneigt. Die Tendenz zum leicht schrägen sinkt allerdings mit zunehmender Leistung respektive mittlerer Stromdichte, also bei schnellerem Wachstum.

Wird die Plasmaleistung auf 125 W gesteigert, wird wieder eine in Domänen aufgeteilte Schicht erhalten, sie ist in den REM-Aufnahmen (7.23 j-l) abgebildet. Die Schicht ist in großen Bereichen flach und dabei von tiefen verzweigten Fugen durchsetzt. Aus dieser Schicht wachsen an einzelnen Stellen korallenartigen Formen mit fein verästelten Kronen heraus.

Wird die Plasmaleistung auf 150 W gesteigert, erhält man eine uniforme Schicht aus dem Experiment, ihre Morphologie ist in den REM-Aufnahmen (7.23 k, m) abgebildet. Auf dem erzeugten Silberchlorid fehlen jedwede erhabene Auswachsungen, die Oberfläche besteht aus planaren, von rundlichen Kanten begrenzten Flächen. Folglich kann die Schicht als morphologisch stabil bezeichnet werden. Allerdings ist die Oberfläche nicht etwa planar, sie ist in circa 10 µm große Kristallite aufgeteilt. Diese kristallinen Strukturen sind komplett von tiefen Rinnen umschlossen. Möglicherweise wird diese zerfurchte Oberfläche wiederum durch die Erzeugung von Poren an der inneren Grenzfläche Ag|AgCl und ihrer Wanderung zur äußeren Oberfläche verursacht. Wahrscheinlich prägen aber auch starkes Sputtern und Plasmaätzen die Formbildung.

In diesem Experiment ist folglich eine weitere Erscheinungsform einer morphologisch stabilen Grenzfläche erzeugt worden. Das formale Stabilitätskriterium (Gl. (4.25)) konnte somit ein weiteres Mal bestätigt werden⁴. Ob sich die Erscheinungsform der morpho-

⁴Es gibt noch ein dritte Möglichkeit, das Verhältnis von Substratleitfähigkeit zur Plasmaleitfähigkeit

logisch stabilen Phasengrenze mit weiter steigender Plasmaleistung noch anders manifestiert, konnte aufgrund der beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten nicht verlässlich überprüft werden. Aber wie bereits an anderer Stelle in diesem Kapitel gezeigt wurde, ist auch die Erscheinungsform einer morphologisch stabilen Phasengrenze von den experimentellen Bedingungen abhängig und somit eine abermalige Veränderung wahrscheinlich.

7.6 Diskussion der Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel wurde die morphologische Entwicklung des plasma-anodisch erzeugten Silberchlorids untersucht. Wie auf den vorhergehenden Seiten illustriert ist, kann durch die benutzte Methode auf einfache und schnelle Weise eine Vielzahl von unterschiedlichen Morphologien erzeugt werden. Dabei ist bei sorgfältiger Arbeitsweise eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Schichten möglich, wie in Abschnitt 7.4.2 gezeigt ist. Die lineare morphologische Stabilitätsanalyse ist ein gutes Mittel zur Vorhersage einiger Eigenschaften der spezifischen Formbildung und ihrer Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen.

Ein zentrales Ergebnis der Stabilitätsanalyse nach Mullins–Sekerka stellt die Berechnung einer charakteristischen Länge dar, die die Oberflächenmorphologie prägen sollte. Die aus den Experimenten bestimmten durchschnittlichen Strukturabstände sind um etwa ein bis zwei Größenordnungen länger als die in berechneten charakteristischen Längen. Somit liegt eine einigermaßen gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vor, da die formale Berechnung nur eine ungefähre Abschätzung darstellen kann. Die lineare Stabilitätsanalyse beschreibt prinzipiell nur das Wachstum von Störungsmoden mit einer infinitesimal kleinen Amplitude und somit auch nur das Anfangsstadium ihres Wachstums. In den eigenen Experimenten ist jedoch hauptsächlich das Wachstum von größeren Formen beobachtet worden, da dies experimentell wesentlich einfacher möglich ist. Das Wachstum von derartig großen Strukturen muss jedoch mit mehr Parametern beschrieben werden, als nur mit einer Länge. Selbst wenn die durchgeführte Rechnung die morphologische Entwicklung vollständig beschreiben würde, liegen weitere große Fehlerquellen in der nur unzureichend bekannten Oberflächenspannung und dem schlecht berechenbaren elektrischen Potentialgradienten in der wachsenden Schicht.

Die in dieser Arbeit abgeleitete formale Beziehung zwischen der charakteristischen Länge und der Stromdichte konnte dagegen sehr genau bestätigt werden, auch wenn eine absolute Reproduzierbarkeit aller Schichteigenschaften experimentell schwer möglich ist

zu verändern. Während die Leitfähigkeit eines Festkörpers weitgehend unverändert durch die Stromdichte bleibt, hängt der Widerstand einer Gasentladung deutlich von ihr ab. Folglich sollte sich die nicht-lineare Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung nutzen lassen, um ein Umschalten des Wachstums von morphologisch stabil zu instabil zu erreichen. Bei geeigneter konstanter Substrattemperatur und Plasmadichte muss dazu nur die Stromstärke variiert werden.

(siehe Abschnitt 7.3).

Der Wechsel von einer instabilen zu einer stabilen Oberflächenmorphologie bei hoher Plasmaleitfähigkeit (RF-Leistung) bestätigt das theoretisch abgeleitete Stabilitätskriterium. Ist die Plasmaleitfähigkeit geringer als die Produktschichtleitfähigkeit, beeinflussen die Plasmaeigenschaften nur geringfügig die (instabile) Oberflächenmorphologie (Abschnitt 7.5). Ebenso bestätigt werden die Vorhersagen aus Abschnitt 4.3 durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der morphologischen Stabilität in Abschnitt 7.4.3. Bei einer charakteristischen Temperatur T^* wird das Wachstum morphologisch instabil. Die charakteristische Länge der instabilen Morphologie nimmt mit weiter steigender Temperatur ab, wie es ebenfalls vorher gesagt wurde.

Eine morphologisch stabil gewachsene Phasengrenze ist bei den durchgeführten Experimenten immer gewellt und/oder von Poren durchsetzt, hierdurch variiert ihre Erscheinungsform stark. Ursache für die Oberflächenmorphologie ist die Relaxation der im Metall verbleibenden Leerstellen. Aufgrund des wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten der Silberionen in Silber gegenüber dem in Silberchlorid kommt es an der Grenzfläche Ag|AgCl zur Porenbildung. Diese wandern entweder in Richtung Oberfläche oder werden aufgrund der Adhäsion durch plastische Verformung geschlossen. Somit ist die innere Phasengrenze des Silberchlorids morphologisch instabil. Dies beeinflusst die Stabilität der äußeren Phasengrenze und daraus resultiert die beobachtete Oberflächenstruktur des Silberchlorids.

Eine Vorhersage der exakten Erscheinungsform der gebildeten Schicht ist prinzipiell nicht möglich mit einer linearen Stabilitätsanalyse. Neben den durch das elektrische Feld verursachten Flüssen bestimmt hauptsächlich die anisotrope Oberflächenspannung die Wachstumsform. Beim plasma-anodischen Wachstum findet jedoch keine völlig einheitliche Formbildung auf der Oberfläche statt. Die Form der einzelnen Kristallite hängt auch von statistisch schwankenden Faktoren ab. Spezifisch für die plasma-anodische Oxidation ist die möglicherweise inhomogene elektrische Aufladung der Oberfläche. Durch ein inhomogenes Teilchenbombardement aus dem Plasma kann es lokal zum Abtragen der frisch gebildeten Schicht („Sputtern“) und zur starken Erwärmung der Oberfläche („hot spots“) kommen. Diese Ereignisse treten besonders stark an den Spitzen und Kanten der Strukturen auf und führen einerseits zu ihrem Abflachen. Andererseits kann die lokale Erwärmung zur Auswahl einer veränderten Morphologie an den oberen Enden der Kristallite führen.

Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit und der Vielzahl an Versuchen können einige Tendenzen über den Einfluss der experimentellen Parameter auf die Erscheinungsform der gebildeten Silberchloridschicht abgeleitet werden. Als allgemeiner Trend findet sich, dass der Durchmesser der Strukturen mit abnehmender Stromdichte ebenfalls abnimmt. Bei hohen Stromdichten werden eher schwertförmige oder plättchenförmige Strukturen gebildet, bei niedrigen Stromdichten dagegen eher wurmförmige. Die Erscheinungsform der Kristallite verändert sich mit der Stromdichte jedoch nur relativ wenig.

Die Substrattemperatur beeinflusst deutlich die morphologische Entwicklung der wachsenden Schicht. Bei tiefer Temperatur liegt die oben beschriebene morphologisch stabile Phasengrenze vor, mit steigender Temperatur wird sie morphologisch instabil. Durch die Temperatur wird die Erscheinungsform des Produkts stärker als durch die Stromdichte verändert. Im Abschnitt 7.4.3 wird eine Messreihe vorgestellt, in der der Einfluss der Substrattemperatur auf die Oberflächenmorphologie weitestgehend separiert wurde. Der mittlere Strukturabstand der Morphologie wird — wie bereits oben festgestellt — mit abnehmender Temperatur kleiner. Dabei sinkt insbesondere der Durchmesser der Strukturen stark ab. In den durchgeführten Experimenten wechselt die Erscheinungsform der morphologisch instabilen Schichten mit zunehmender Temperatur von wurmförmig zu plättchenartig und dann zu verknotet-fadenförmig. Je feingliedriger die Strukturen dabei werden, desto größer ist ihre Tendenz zu agglomerieren und in Haufen zusammen gewachsen zu erscheinen.

Die Ursache für die unterschiedliche Auswahl der Morphologie liegt nach Ansicht des Verfassers in der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate der am schnellsten wachsenden Störungsmode und in der möglicherweise starken Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des plasma-anodisch wachsenden Silberchlorids.

Die häufig beobachtete domänenartige Aufteilung der Schichtoberfläche kann durch ihre mechanische Verspannung plausibel gemacht werden. In einem Fall konnte beobachtet werden, dass eine dendritische Morphologie sich mit zunehmender Zeit auf der Oberfläche ausbreitet und so zu einer uniformen Oberfläche führt (Abschnitt 7.1). Ob die geflossene Ladungsmenge allerdings die einzige Größe ist, die die Aufteilung der Oberfläche beeinflusst, lässt sich anhand der experimentellen Ergebnisse nicht klären. Möglicherweise tritt dieses Phänomen nur in einem bestimmten Parameterbereich auf, zum Beispiel nur eine Zeitlang oberhalb einer kritischen Stromdichte.

Zum Vergleich der für die vorliegende Arbeit durchgeführten Experimente mit der Literatur bieten sich die Arbeiten an, in denen die Morphologie von fest|fest Phasengrenzen untersucht wurde⁵.

In seiner Dissertation hat Schimschal-Thölke unter anderem die morphologische Stabilität der Phasengrenze $\text{AgCl}|\text{KCl}$ im elektrischen Feld untersucht. Die experimentellen Ergebnisse [Schimschal-Thölke(1993), S. 47ff] zeigen Bilder von wellenförmigen Strukturen an einer morphologisch instabilen Phasengrenze des Silberchlorids zu Beginn der Reaktion. Die Wellenlänge dieser Störungen ist allerdings auch etwa eine Größenordnung größer als berechnet. Die Formen wachsen mit der Zeit und es bilden sich zapfenförmige Morphologien. Im weiteren Verlauf bilden die Zapfen Seitenarme aus und die Erscheinungsform wird so zunehmend blattförmig. Es entstehen letztlich farnartige, möglicherweise fraktale Strukturen. In wenigen Fällen verbreitern sich die verzweigten Strukturen

⁵Interessant ist auch ein Vergleich mit Arbeiten zur Elektrokristallisation von Silberhalogeniden. Untersuchungen zur Morphologie der gebildeten Schichten existieren jedoch nach Kenntnis des Autors nicht.

zur Spitze regelmäßig und noch feiner verästelte tannenbaumartige Morphologien zeigen sich.

Die Wachstumsrichtung der Gebilde ist stark von der mechanischen Verspannung der Matrix aus Kaliumchlorid geprägt. Die Ausbreitungsrichtung der blattartigen Gewächse geschieht hauptsächlich entlang der (111)–Ebene des KCl–Kristallgitters.

Von Teuber wurden Experimente zur Stabilität und Morphologie der CuCl|AgCl–Phasengrenze im elektrischen Feld durchgeführt [Teuber(1998), S. 95ff]. Seine Versuche fanden bei 238 °C mit Stromdichten zwischen 0,6–100 μA statt. Durch einen chemischen Ätzprozess kann das Kupferchlorid selektiv aus den elektrochemischen Zellen herausgelöst werden und so die Oberflächenmorphologien der bewegten Phasengrenze frei betrachtet werden. Ein Abdruck der instabil wandernden CuCl–Phase bleibt im Silberchlorid erhalten.

Die gefundenen Morphologien werden als fingerförmig bezeichnet und zeigen bei allen Experimenten eine ähnliche Erscheinungsform. Es befinden sich knotige Köpfe an den Spitzen der Finger, der Schaft der Strukturen ist deutlich eingeschnürt. An ihrer Wurzel existieren ausschließlich geschwungene Formen, der Kopf besitzt manchmal rundliche und manchmal kantige Formen. Die kantigen Formen werden durch die kubische Kristallstruktur der verwendeten Kristalle verursacht. Die Erscheinungsform der rundlichen CuCl–Finger ähnelt den vom Autor erzeugten AgCl–Strukturen in Abbildung (7.11 o und p).

Die von Teuber durchgeführte Auswertung der Experimente ergibt, dass sowohl die Strukturabstände wie auch die Durchmesser der Finger mit der Stromdichte abnehmen. Die Dicke und die Dichte der Finger sind dabei zur Wurzel der Stromdichte antiproportional. Die gemessenen Längen sind jedoch wiederum wesentlich größer als theoretisch berechnet wurde.

Bei geringer geflossener Ladungsmenge δQ findet Teuber ebenfalls eine Aufteilung der Strukturierung in Domänen. Im Gegensatz zur Auffassung des Verfassers wird diese von Teuber auf die unterschiedliche kristallografische Ausrichtung des grob polykristallinen CuCl zum einkristallinen AgCl–Substrat zurück geführt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass in allen Fällen die Laplace–Gleichung, die den elektrischen Potentialverlauf in den angrenzenden Phasen beschreibt, zur Beschreibung der Kinetik der Phasengrenzbewegung herangezogen werden kann. Die lineare Stabilitätsanalyse nach Mullins–Sekerka nutzt diese Tatsache und kann zuverlässig und unabhängig von ihrer mikroskopischen Struktur die morphologische Stabilität oder Instabilität der Phasengrenze vorhersagen.

Weiterhin ist eine Vorhersage der Einflüsse der Stromdichte und der Temperatur auf die charakteristische Länge der Oberflächenmorphologie möglich, die experimentell bestätigt werden konnten. Leider existieren kaum exakte Werte zur Oberflächenspannung

von Ionenkristallen, sodass der Betrag der charakteristischen Längen in vielen Fällen nicht exakt berechnet werden kann.

Die wichtigste Einflussgröße auf die Erscheinungsform der Phasengrenze ist jedoch ebenfalls die anisotrope Oberflächenspannung, die möglicherweise durch die Aufladung der Oberfläche im Plasma zusätzlich verändert wird. Eine numerische Simulation des Wachstums einer festen Phase im Plasma kann nach Ansicht des Autors zur weiteren Klärung der Vorgänge führen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Bereits am Ende jedes einzelnen Kapitels zu den experimentellen Arbeiten erfolgte eine Zusammenfassung und Diskussion der gefundenen Ergebnisse. Dieses abschließende Kapitel soll dazu dienen, eine Zusammenführung dieser Resultate zu liefern. Darüber hinaus werden Vorschläge für weiterführende Arbeiten gemacht und somit ein Ausblick gegeben.

Die Arbeiten zu dieser Dissertation können in drei Bereiche aufgeteilt werden: Als erstes wurde die Grundlage für die plasma-elektrochemischen Experimente gelegt, indem vom Autor ein kompletter Versuchsaufbau konstruiert wurde. In diesem wurden dann Experimente zur Silberoxidation in Chlorgas durchgeführt. Zum Zweiten wurde die Kinetik dieser Reaktion untersucht, wozu auch die Eigenschaften des Plasmas als stromleitendes Medium untersucht wurden. Zum Dritten wurde die morphologische Entwicklung des gebildeten Ionenleiters beschrieben und theoretisch analysiert.

Zur erfolgreichen Durchführung der Plasmaexperimente musste eine Vakuumkammer für den Durchflussbetrieb mit korrosiven Gasen gebaut werden. Hierbei wurde eine Reihe von experimentellen Problemen überwunden. Besonders schwer zu realisieren sind die gute Reproduzierbarkeit der Plasmaeigenschaften und die ausreichende Reinheit des Prozesses. Mittels des selbst konstruierten Aufbaus konnten Plasmaexperimente im Druckbereich von 10^{-1} – 10^1 mbar durchgeführt werden. Das Plasma wurde hierbei durch Radiofrequenz, mit einer induktiv eingekoppelten Leistung von bis zu 300 Watt, erzeugt. Die Substrattemperatur kann dabei unabhängig variiert werden und elektrische Ströme durch das Substrat können mittels eines DC-Bias gesteuert werden. Die eigenen Messungen konnten jedoch erst nach einer sorgfältigen Optimierung des Prozesses durchgeführt werden. Dabei wurde eine Stromdichte von wenigen Milliampere bei einem Gasdruck im Bereich von einem Millibar und einer Plasmaleistung von fünfzig Watt erzielt. Die Reinheit des Prozesses wird hauptsächlich durch einen ausreichend großen Gasdurchfluss gewährleistet. Um eine Kontrolle und eine gute Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wird ein PC zur Steuerung und zur Messwertaufnahme eingesetzt.

Grundsätzlich verhält sich ein Plasma anders, als es von vielen anderen Elektrolyten bekannt ist. Aufgrund ihrer relativ großen kinetischen Energie und Geschwindigkeit im Vergleich zu den schweren Gasteilchen fließen Elektronen sehr schnell aus dem Plasmainterinneren ab. Dabei laden sie die Reaktorwände negativ auf und hinterlassen ein positiv

geladenes Plasma. Dies führt zur Ausbildung von ausgeprägten Raumladungszonen, die alle äußeren elektrischen Felder weitgehend abschirmen. Für den elektrischen Stromfluss durch ein Plasma gilt daher nicht das Ohmsche Gesetz. Die formale Beschreibung der Ströme durch ein Plasma kann jedoch mit Gleichungen erfolgen, die für elektrostatische Sondenmethoden (Langmuir-Sonde) entwickelt wurden.

Der Ladungstransport in einem Plasma erfolgt durch die Kationen, die im Plasmaintern gebildet werden und zur Kathode fließen und genau gleich vielen Elektronen, die zur Anode fließen. Dabei begrenzt die Stromdichte der langsameren Kationen die Gesamtstromdichte. Zwei Grenzfälle zur Beschreibung dieser wichtigen Ionenströme zu den Elektroden sind 1.) die gaskinetische Anzahl an Wandstößen, modifiziert gemäß des *Bohm-schen Schichtkriteriums*, und 2.) das *Child-Langmuir* Gesetz des raumladungszonenbegrenzten Stroms. Sie beschreiben die im selbst betriebenen Versuchsaufbau gemessene U-I Charakteristik der Gasentladungen.

Mittels des so theoretisch beschreibbaren und experimentell charakterisierten Stromflusses durch eine Gasplasma kann eine Reaktion auf einer Elektrode gesteuert werden.

Bei der Oxidation von Silber im Chlorgasplasma findet sich allerdings auch ohne äußeren Stromfluss eine starke Erhöhung der Wachstumsrate gegenüber einem thermischen Experiment. Vermutlich wird sie durch elektronische Ströme zur Oberfläche der Silberchloridschicht verursacht. Die Art und Ursache dieser elektronischen Kurzschlussströme konnte in dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Die darüber hinaus gehende Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur geflossenen Ladungsmenge. In einer galvanostatischen Versuchsschaltung folgt die Schichtdickenzunahme entsprechend einem linearen Zeitgesetz.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach Kenntnis des Autors erstmals die morphologische Entwicklung eines kationenleitenden Produkts während einer plasmaelektrochemischen Oxidation behandelt. Dabei erfolgte sowohl eine theoretische Analyse, wie auch eine ausführliche experimentelle Studie. Im selbst konstruierten Aufbau konnten Schichten mit einer sehr großen lateralen Uniformität sehr gut reproduzierbar erzeugt werden.

Die eigenen Experimente wurden genutzt, um ein formales Stabilitätskriterium zu überprüfen. Die morphologische Stabilität der Phasengrenze hängt vom Verhältnis der Leitfähigkeit der wachsenden Phase zur Leitfähigkeit der Phase, in die die Schicht wächst, ab. Eine morphologisch stabile Schicht entsteht, wenn die Plasmaphase die größere Leitfähigkeit besitzt ($\sigma_{\text{Pl}} > \sigma_{\text{AgCl}}$), im entgegengesetzten Fall ($\sigma_{\text{Pl}} < \sigma_{\text{AgCl}}$) wird eine morphologisch instabile Oberfläche erzeugt. Dieses Stabilitätskriterium konnte sowohl durch die Variation der Leitfähigkeit des Silberchlorids (mittels Substrattemperatur) als auch durch die Variation der Leitfähigkeit des Plasmas (mittels RF-Leistung) bestätigt werden.

Aus einer linearen Stabilitätsanalyse wurde theoretisch abgeleitet, dass der mittlere Abstand von Strukturen, die sich bei der Reaktion bilden, antiproportional zur re-

ziproken Wurzel der Stromdichte ist. Diese Aussage konnte dann auch experimentell bestätigt werden. Ebenfalls wurde abgeleitet, dass der mittlere Strukturabstand mit steigender Temperatur sinkt und dass die Wachstumsrate einer Auswölbung (morphologischen Instabilität) auf der Oberfläche mit der Temperatur stark zunimmt. Auch diese Vorhersagen konnten experimentell bestätigt werden. Darüber hinaus wurde die Erscheinungsform der erzeugten Strukturen durch die Substrattemperatur stark beeinflusst: Sie wechselte mit steigender Temperatur von „wurmformig“ zu „plättchenartig“ und dann zu „fingerförmig-verknäult“.

Bei der Fortführung der für diese Dissertation durchgeführten Experimente mit anderen Systemen (Bsp.: Ag und Br₂; Einkristalline Substrate zur Texturanalyse oder das technisch relevante Cu mit Cl₂) ist wahrscheinlich zunächst eine wiederholte Optimierung des Prozesses nötig. Dabei kann eine erhöhte Prozessreinheit erreicht werden, wenn die in der Technik übliche ölfreie Vakuumherzeugung eingesetzt wird. Mittels Turbopumpen kann auch ein wesentlich geringerer Basisdruck erzielt werden. Auch der Ersatz aller organischen Komponenten des Aufbaus kann zu einer größeren Reinheit beitragen: die Graphitelektrode kann durch Metalle (Pt; W; Edelstahl oder Al, das eine besonders geringe Sputterrate besitzt) und die Teflonisierungen können durch entsprechend bearbeitete Keramiken ersetzt werden.

Wird ein Probenkopf mit potentialfreien Elektroden verwendet, kann auf zusätzliche Isolation von Metallteilen komplett verzichtet werden. Leckströme zum Gehäuse können die Kinetik der Reaktion dann nicht mehr beeinflussen.

Konzeptionell kann das Experiment erweitert werden, wenn die Bildung von Silberchlorid auf einem Silberbromidkristall untersucht wird. Besonders interessant ist dabei die möglicherweise veränderte Entwicklung von Poren gegenüber den eigenen Experimenten. Wird statt eines elektronegativen Gases ein elektropositives Gas verwendet, sollte eine Reduktion des Ionenleiters möglich sein. Auch in diesem Fall ist die Ausbildung von raum-zeitlichen Mustern möglich. Die Reduktionsfront trennt dabei zwei „Leitfähigkeitsphasen“, die als partiell oder komplett mischbare Phasen beschrieben werden können. Auf diese Weise kann die morphologische Entwicklung eines Konzentrationsfeldes beobachtet werden. In jedem Fall ist bei diesem Experiment mit der Ausbildung von Sputterstrukturen zu rechnen.

Anhang

A. Chemische Potentiale in Gasplasmen

Von zentraler Bedeutung bei der thermodynamischen Beschreibung eines Systems ist das chemische Potential μ einer unabhängigen Komponente. Es ist definiert als die differentielle Änderung der freien Energie oder der Gibbs-Energie bei einer unabhängigen Stoffmengenänderung:

$$\mu_j = \left. \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p,T,n_{i \neq j} = \text{const.}} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{V,T,n_{i \neq j} = \text{const.}}$$

In einem isobaren oder isochoren System ist ein Ausdruck für die Gibbs-Energie $G = H - T \cdot S$ oder die freie Energie $F = U - T \cdot S$ zur Berechnung des chemischen Potentials nötig.

In den üblicherweise verwendeten offenen Durchflussreaktoren herrschen isobare Bedingungen. In einer idealen Mischung ergibt sich die Enthalpie aus der gewichteten Summe der Beiträge der einzelnen Komponenten:

$$H = \sum_j n_j h_j = N \cdot \sum_j x_j h_j$$

Damit verbleibt als Aufgabe, die Stoffmengen n_j der einzelnen Komponenten zu messen, und ihre molare Enthalpie zu bestimmen. Ausgehend vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik $dU = \partial Q + \partial W$ kann die Enthalpie $dH = dU + p dV + V dp$ berechnet werden. Für isobare Systeme gilt $dH = dU + dW$ mit der Volumenarbeit $dW = -p dV$. Im allgemeinen ist dW in Gasphasenreaktionen bei niedrigen Drücken gering ($|\Delta W| \ll |\Delta U|$). Die Volumenarbeit kann näherungsweise Null gesetzt werden, Reaktionsenthalpie und -energie sind etwa gleich: $\Delta H \approx \Delta U$.

Die Änderung der Wärmemenge dQ lässt sich bei bekannter Komponententemperatur aus der Wärmekapazität berechnen. Dabei ist zu beachten, dass im Plasma die einzelnen Komponenten nicht im thermischen Gleichgewicht stehen.

Die zur Erzeugung einer Plasmaspezies geleistete Arbeit dW lässt sich in einer idealen Mischung aus der Ionisierungsenergie E_I , der Dissoziationsenergie E_{Diss} und der

Elektronenaffinität E_{Af} berechnen:

$$h_j = h_j^\ominus + E_I(\text{ oder } Diss, Af) + \int_{T^\ominus}^T c_{p,j} dT$$

Der letzte Term berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit (Kirchhoffscher Satz), die Wärmekapazität c_p kann aus den Freiheitsgraden der Bewegung oder aus gemessenen Werten für das Neutralgas abgeschätzt werden.

Die Entropie nimmt im Verlauf von Ionisations- und Dissoziationsreaktionen zu, die Entropie steigt in aller Regel mit der Teilchenanzahl an. Zur Berechnung der Entropie des Plasmas ist eine Summe über alle Komponentenentropien zu bilden. Die Komponentenentropien können in stark verdünnten Lösungen als Summe der mittleren Standardentropie und der idealen Mischungsentropie berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Entropie lässt sich wiederum mit der Wärmekapazität berechnen:

$$\begin{aligned} S &= \sum_j \bar{s}_j = \sum_i \left\{ s_j^\ominus + s_j^{mix} + \int_{T^\ominus}^T \frac{c_{p,j}}{T} dT \right\} \\ &= \sum_j \left\{ s_j^\ominus + x_j \ln x_j + \int_{T^\ominus=0K}^T \frac{c_{p,j}}{T} dT \right\} \end{aligned}$$

Die Entropie von verschiedenen Plasmaspezies mit ähnlicher Wärmekapazität ist sehr ähnlich. Die Triebkraft zur Bildung einer Plasmakomponente ist allerdings durch die Entropie mal der Komponententemperatur gegeben. Das chemische Potential der Ionen, Atome und Moleküle ändert sich hauptsächlich durch die Enthalpieänderung.

Die Energie einer geladenen Plasmaspezies in elektrischen Feldern kann durch Verwendung des elektrochemischen Potentials $\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \phi_P$ berücksichtigt werden.

In Plasmen darf die Berechnung nicht auf die chemischen Komponenten begrenzt werden. Ein Teil der inneren Energie eines Plasmas steckt in den elektrischen und magnetischen Feldern, die zur Aufrechterhaltung des Plasmazustands nötig sind. Dieser Anteil kann möglicherweise durch die Gleichungen der Strahlungsthermodynamik in die Betrachtung einbezogen werden. Weitere Energie ist in kooperativen Schwingungsvorgängen (*Plasmaschwingung*) enthalten. Die zusätzlichen Freiheitsgrade der Energie verändern die Entropie.

Die Gibbs-Energie $dG = dH - TdS$ und das chemische Potential ist stark von der Temperatur und dem Druck abhängig. Diese Abhängigkeit ergibt sich für eine ideale Mischung auch aus

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_j}{p_j^\ominus}.$$

Das chemische Potential steigt linear mit steigender Temperatur an.

Literaturverzeichnis

- [Abbink(1966)] H.C. Abbink, D.S. Martin Jr., 1966. Ionic conductivity of silver chloride containing Cadmium chloride. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 205–215.
- [Andryushechkin(1999)] B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov KN, V.M. Shevlyuga, 1999. Atomic structure of silver chloride formed on Ag(111) surface upon low temperature chlorination. *Surf. Sci.* 435, 109–113.
- [Alford(1999)] P. Nguyen, X.Y. Zeng, T. Alford, 1999. Reactive ion etching of patterned and blanket Silver thin films in Cl₂/O₂ and O₂ glow discharges. *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (5), 2204–2209.
- [Awakowicz(1998)] P. Awakowicz, 1998. Diagnostics in reactive plasma with optical emission spectroscopy, probe measurement and energy-mass spectrometry. In: Hoffmann, H. (Ed.), *Trends and New Applications of Thin Films*. Vol. 278-288 of *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland.
- [Aydil(2002)] S.J. Ullal, A.R. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi, E.S. Aydil, 2002. Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor. *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (1), 43–52.
- [Baggen(1991)] H. Baggen, 1991. *Filbertechnik*. Elektor Verlag, Aachen.
- [Brisset(1997a)] N. Bellakhal, K. Draou, B.G. Cheron, J.L. Brisset, 1997. Copper Oxide formation by low pressure RF Oxygen plasma. *Materials Science and Engineering B* 41, 206–216.
- [Brisset(1997b)] K. Draou, N. Bellakhal, B.G. Cheron, J.L. Brisset, 1997. Preparation of Zinc Oxide films by Oxygen plasma treatment of Zinc foils. *Materials Chemistry and Physics* 51, 142–146.
- [Brisset(2001)] N. Bellakhal, J. Brisset, 2001. Oxygen plasma preparation of nickel oxide layers. *J. Chem. Research (S)* 6, 238–239.

- [Cammarata(1994)] R.C. Cammarata, 1994. Surface and interface stress effects in thin films. *Prog. Surf. Sci.* 46 (1), 1–38.
- [Chapman(1980)] B. Chapman, 1980. *Glow Discharge Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- [Chen(1965)] F. Chen, 1965. Electric probes. In: Huddleston, R. (Ed.), *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York.
- [Choksi(1992)] A.J. Choksi, R. Lal, A.N. Chandorkar, 1992. Growth kinetics of Silicon dioxide on Silicon in an inductively coupled RF plasma at constant anodization currents. *J. Appl. Phys.* 72 (4), 1550–1557.
- [Corish(1972)] J. Corish, P.W.M. Jacobs, 1972. Ionic conductivity of silver chloride single crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 33, 1799–1818.
- [CRC(1999)] D.R. Lide (Ed.), 1999. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Edition. CRC Press, Boca Raton.
- [Cross(2001)] WWW, Feb 2001. Stoßquerschnitte für Reaktionen mit Elektronen. Internetseiten, <http://www.sni.net/kinema/download.htm>;
<http://jilawww.colorado.edu/www/research/colldata.html>;
<http://uigelz.ece.uiuc.edu/>;
<http://www.eeel.nist.gov/811/refdata/index.html>;
<http://gaphyor.lpgp.u-psud.fr/>.
- [Deutschmann(1991)] L. Deutschmann, 1991. *Plasmainduzierte Gasphasenabscheidung von Kupfer, Niobium und Vanadium*. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- [Dillon(1998)] C.P. Dillon, W. Pollock, 1998. *Materials selector for hazardous chemicals, Volume 3: Hydrochloric Acid, Hydrogen Chloride & Chlorine*. MTI Publication, Houston, Tex.
- [Dimitrov(1999)] V.I. Dimitrov, G. Knuy, L.M. Stals, J.D'Haen, C. Quaeqhaegens, 1999. Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron. *Computational Materials Science* 15, 22–34.
- [Donnelly(1985)] V.M. Donnelly, D.L. Flamm., 1985. Effects of frequency on optical emission, electrical, ion, and etching characteristics of a radio frequency Chlorine plasma. *J. Appl. Phys.* 58 (6), 2135–2144.
- [Donnelly(1996)] V. Donnelly, 1996. A simple optical emission method for measuring percent dissociations of feed gases in plasmas: Application to Cl₂ in

- a high-density helical resonator plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1076–1087.
- [Donnelly(1998a)] M.V. Malyshev, V.M. Donnelly, A. Kornblit, N.A. Ciampa, 1998. Percent dissociation of Cl_2 in inductively coupled, chlorine-containing plasmas. *J. Appl. Phys.* 84, 137–146.
- [Donnelly(1998b)] M.V. Malyshev, V.M. Donnelly, S. Samukawa, 1998. Ultrahigh frequency versus inductively coupled chlorine plasmas: Comparisons of Cl and Cl_2 concentrations and electron temperatures measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 84, 1222–1230.
- [Donnelly(2000)] M.V. Malyshev, N.C.M. Fuller, K.H.A. Bogart, V.M. Donnelly, 2000. Diagnostics of inductively coupled Chlorine plasmas: Measurement of Cl_2^+ and Cl^+ densities. *J. Appl. Phys.* 88 (5), 2246–2251.
- [Economou(1990)] S.-K. Park, D. Economou, 1990. Analysis of low pressure rf glow discharge using a continuum model. *J. Appl. Phys.* 68 (8), 3904–3915.
- [Economou(1992)] E.S. Aydil, D.J. Economou., May 1992. Theoretical and experimental investigations of Chlorine RF glow discharges. *J. Electrochem. Soc.* 139 (5), 1396–1412.
- [Engemann(1997)] J. Engemann, D. Korzec, R. Winter, Februar 1997. Plasmodifizierung von Formteilerflächen für den Einsatz im Automobilbau. Tech. Rep. Förderkennzeichen: 423-4013 13N6153 1, Gesamthochschule Wuppertal; Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik Wuppertal.
- [Evrard(1984)] R.J. Evrard, 1984. Electronic transport in Silver halides. In: A. Balderschi, W. Czaja, E. Tosatti, M. Tosi (Ed.), *The Physics of Latent Image Formation in Silver halides*. World Scientific, Singapore.
- [Flamm(1986)] D. Flamm, 1986. Frequency effects in plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (3), 729–737.
- [Frank-Kamenezki(1964)] D. Frank-Kamenezki, 1964. *Plasma - der vierte Aggregatzustand*. Verlag Progress, Moskau.
- [Friauf(1984)] R.J. Friauf, 1984. Ionic transport processes in AgCl and AgBr . In: A. Balderschi, W. Czaja, E. Tosatti, M. Tosi (Ed.), *The Physics of Latent Image Formation in Silver halides*. World Scientific, Singapore.

- [Güntherschulze(1938)] A. Güntherschulze, H. Betz, 1938. Die Erzeugung von Reaktionsschichten auf Metallen mit Hilfe der Koronaentladung. *Z. Elektrochemie*. 44, 248–253.
- [Glaus(1999)] S. Glaus, G. Calzaferri, 1999. Silver chloride clusters and surface states. *J. Phys. Chem. B* 103, 5622–5630.
- [Gme(1971a)] Gmelins Institut f. anorg. Chemie u. Grenzgebiete, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Keim, R. (Ed.), Band Silber, Vol. B1. Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [Gme(1971b)] Gmelins Institut f. anorg. Chemie u. Grenzgebiete, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Seufferling, F. (Ed.), Band Silber, Vol. A2. Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [Gottscho(1984)] R.A. Gottscho, T.A. Miller, 1984. Optical techniques in plasma diagnostics. *Pure & Appl. Chem.* 56 (2), 189–208.
- [Gourrier(1981)] S. Gourrier, M. Bacal., 1981. Review of oxide formation in a plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 1 (3), 217–232.
- [Graves(1998)] G.P. Kota, J.W. Coburn, D. Graves, 1998. The recombination of Chlorine atoms at surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1), 270–277.
- [Grill(1993)] A. Grill, 1993. *Cold Plasma in Materials Fabrication*. IEEE Press, New York.
- [Gubkin(1887)] J. Gubkin, 1887. Elektrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung. *Annalen der Physik und Chemie Neue Folge* 32 (9), 114.
- [Gutman(1995)] E. M. Gutman, 1995. On the thermodynamic definition of surface stress. *J. Phys.: Condens. Matter* 7, L663–L667.
- [Haase(1963)] R. Haase, 1963. *Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Haferkamp(1997)] J. Haferkamp, 1997. Das Potential elektrodenloser Niederdruckglimmentladungen in Xe:Cl₂- und Kr:Cl₂-Gemischen für die Entwicklung schmalbandiger UV-Strahlungsquellen hoher Leistung. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover.
- [Hauffe(1968a)] J.H. Eriksen, K. Hauffe, 1968. Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen mit ionenleitenden Deckschichten in einer elektrochemischen Kette I. Die Bromierung von Silber. *Z. Phys. Chem. NF* 59, 326–331.

- [Hauffe(1968b)] J.H. Eriksen, K. H Hauffe, 1968. Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen mit ionenleitenden Deckschichten in einer elektrochemischen Kette *II*. Die Oxydation von Zirkon. *Z. Phys. Chem. NF* 59, 332–335.
- [Hess(1999)] D. Hess, 1999. Plasma-assisted oxidation, anodization and nitridation of silicon. *IBM J. Res. Develop.* 43, 127–145.
- [Heusler(1994)] L. Láng, K. Heusler, 1994. Problems related to the specific surface energy of solid electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 377, 1–7.
- [Himmler(1950)] W. Himmler, 1950. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Chlorierungsgeschwindigkeit von Silberlegierungen. *Z. Phys. Chem.* 195, 129–135.
- [Huberman(1966)] F. Huberman, 1966. The emission spectrum of Cl_2^+ . *J. Mol. Spectrosc.* 20, 29–64.
- [Janek(1997)] J. Janek, 1997. Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern. Habilitationsschrift, Universität Hannover.
- [Janzen(1992)] G. Janzen, 1992. Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik. Huethig, Heidelberg.
- [Jorgensen(1963)] P. J. Jorgensen, 1963. Effect of an electric field on the oxidation of Zinc. *J. Electrochem. Soc.* 110, 461–462.
- [Jorgensen(1968)] P. J. Jorgensen, 1968. Electrolysis of SiO_2 on Silicon. *J. Chem. Phys.* 49 (4), 1594–1598.
- [Kamioka(1996)] I. Kamioka, K.G. Nakamura, T. Kawabe, M. Kitajima, 1996. An ellipsometric study of the effects of DC bias of the plasma oxidation of Silicon. *Solid State Communications* 97 (6), 531–534.
- [Klausen(1995)] T. Klausen, 1995. Einfluß von Niedertemperaturplasmen auf die Chemie und Morphologie der Wollfaseroberfläche. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- [Kofstad(1966)] P. Kofstad, 1966. High-Temperature oxidation of metals. John Wiley & Sons, Inc., New York
- [Korte(2002)] C. Korte, N.C. Ravishankar, C.B. Carter, H. Schmalzried, 2002. Kinetics of Spinel formation in an external applied electric field. *Solid State Ionics* 148 (1–2), 111–121.

- [Kröger(1970)] Y.J. van der Meulen, F.A. Kröger, January 1970. Electrical polarization experiments on silver chloride. *J. Electrochem. Soc.* 117 (1), 69–75.
- [Kröger(1973-1974)] F.A. Kröger, 1973-1974. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam.
- [Kubaschewski(1993)] O. Kubaschewski, 1993. *Materials thermochemistry*, 6th Edition. Pergamon Press, Oxford.
- [Kuo(2001)] Y. Kuo, S. Lee, 2001. Room-temperature Copper etching based on a plasma-Copper reaction. *Appl. Phys. Lett.* 78 (7), 1002–1004.
- [Kushner(1994)] P.L.G. Ventzek, M. Grapperhaus, M. Kushner, 1994. Investigation of electron source and ion flux uniformity in high plasma density inductively coupled etching tools using two-dimensional modeling. *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (6), 3118–3137.
- [Kushner(1997)] M. Kushner, 1997. Consequence of asymmetric pumping in low pressure plasma processing reactors: A three-dimensional modeling study. *J. Appl. Phys.* 82 (11), 5312–5320.
- [Laskar] A. Laskar, 1984. Diffusion and defects in Silver Halides. *Materials Science and Forum* 1, 59–74.;
A. Laskar, 1989. Defect properties and their transport in silver halides and composites. In: A. Laskar, S. C. (Ed.), *Superionic solids and solid electrolytes - recent trends*. Academic Press, Inc.;
A. Laskar, 1991. Defect properties and diffusion in silver halides. *Philosophical Magazine A* 64 (5), 1043–1057.
- [Lee(1998)] J.W. Lee, Y.D. Park, J.R. Childress, S.J. Pearton, F. Sharifi, F. Ren, 1998. Copper dry etching with Cl₂/Ar plasma chemistry. *J. Electrochem. Soc.* 145 (7), 2585–2589.
- [Lee(2001)] S. Lee, Y. Kuo, 2001. Chlorine Plasma/Copper reaction in a new copper dry etching process. *J. Electrochem. Soc.* 148 (9), G524–G529.
- [Lidiard(1957)] A. B. Lidiard, 1957. Ionic conductivity. In: Flüggé, S. (Ed.), *Handbuch der Physik Band XX, Electrical Conductivity Edition*. Springer, Berlin.
- [Lieberman(1994)] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, 1994. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- [Lieberman(1997)] Y.T. Lee, M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, F. Bose, H. Baltes, R. Patrick, 1997. Global model for high pressure electronegative radio-frequency discharges. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1), 113–126.
- [Liebing(1997)] S. Liebing, 1997. Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung - Aufbau einer PECVD-Anlage und Abscheidung von oxidischen Schichten. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- [M. Vennekamp(1999)] M. Vennekamp, J. Janek, 1999. Ionic thermopower of composite electrolytes I. Theory. *Solid State Ionics* 118, 43–66.
- [Maier(1985)] J. Maier, 1985. Space charge regions in solid two-phase systems and their contribution-I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-‘inert’ phase and application on $\text{AgCl} : \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{AgCl} : \text{SiO}_2$. *J. Phys. Chem. Solids* 46 (3), 309–320.
- [Maier(2000)] J. Maier, 2000. Festkörper - Fehler und Funktion. B.G. Teubner, Stuttgart.
- [Martin(1984)] M. Martin, 1984. Über die morphologische Stabilität von ebenen Phasengrenzen im binären Kobaltoxid und in Mehrkomponentensystemen. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hannover.
- [Miyazaki(1997)] H. Miyazaki, K. Takeda, N. Sakuma, S. Kondo, Y. Homma, K. Hinode, 1997. Copper dry etching with precise wafer-temperature control using Cl_2 gas as a single reactant. *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (2), 237–240.
- [Mizusaki(1980)] J. Mizusaki, K. Fueki, 1980. Electrochemical determination of electronic conductivity of AgCl as a function of silver activity. *Revue de Chimie Minérale* 17 (4), 364–375.
- [Mizusaki(1982)] J. Mizusaki, K. Fueki, 1982. Electrochemical determinations of the chemical diffusion coefficient and non-stoichiometry in AgCl . *Solid State Ionics* 6, 85–91.
- [Moser(1982)] Z. Moser, W. Gasior, K. Rzyman, 1982. Activities and surface tension of liquid AgCl-LiCl solution. *J. electrochem. Soc.* 129 (3), 502–506.
- [Murarka(1995)] S.P. Murarka, S.W. Hymes, 1995. Copper Metallization for ULSI and beyond. *Crit. Rev. Solid State* 20 (2), 87–124.

- [NIST] WWW, Juni 2001. NIST atomic spectra database. Internetseite, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.
- [Ogumi(1995)] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.-I. Takehara, 1995. Electrochemistry using plasma. *Advanced Materials* 7 (3), 323–325.
- [Olthoff(1999)] L.G. Christophorou, J. Olthoff, Jan/Feb 1999. Electron interactions with Cl₂. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1), 131–169.
- [Osten(1984)] W. von der Osten, 1984. Electronic properties of Silver halides. In: A. Balderschi, W. Czaja, E. Tosatti, M. Tosi (Ed.), *The Physics of Latent Image Formation in Silver halides*. World Scientific, Singapore.
- [Pearton(1997)] J.W. Lee, Y.D. Park, J.R. Childress, S.J. Pearton, F. Sharifi, F. Ren, 1997. Patterning of Cu, Co, Fe, and Ag for magnetic nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (3), 1780–1784.
- [Peyerimhoff(1981)] S.D. Peyerimhoff, R. Buenker, 1981. Electronically excited and ionized states of the Chlorine molecule. *Chem. Phys.* 57, 279–296.
- [Plaggenborg(1996)] T. Plaggenborg, 1996. Bildung von ionenleitenden Schichten durch plasma-anodische Oxidation. Diplomarbeit, Universität Hannover.
- [Pletcher(1990)] D. Pletcher, F. Walsh, 1990. *Industrial Electrochemistry*. Ch. 8.3.1, pp. 434–440.
- [Popov(1995)] O. Popov, 1995. *High density plasma sources*. Noyes Publications, New Jersey.
- [Ray(1981)] A.K. Ray, 1981. Plasma oxidation of Silicon. *Thin Solid films* 84, 389–396.
- [Reinshagen(2001)] H. Reinshagen, 2001. Wachstum ionenleitender Schichten in Mikrowellenentladungen. Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig Universität Gießen.
- [Rie(1999)] K. Rie, 1999. Recent advances in plasma diffusion processes. *Surf. Coat. Tech.* 112, 56–62.
- [Rogoff(1986)] G.L. Rogoff, J.M. Kramer, R. Piejak, 1986. A model for the bulk plasma in an RF Chlorine discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.* PS-14 (2), 103–111.
- [Rohnke(2001)] M. Rohnke, 2001. Persönliche Mitteilung, Austauschexperimente mit ¹⁶O/¹⁸O an ZrO₂-Einkristallen.

- [Rosenkranz(1995)] C. Rosenkranz, J. Janek, 1995. Determination of local potentials in mixed conductors - two examples. *Solid State Ionics* 82, 95–106.
- [Rosenkranz(1997)] C. Rosenkranz, J. Janek, 1997. Plasma-electrochemical growth of AgBr layers on AgCl substrates. *J. Phys. Chem. B* 101 (31), 5909–5912.
- [Rosenkranz(1997)] C. Rosenkranz, 1997. Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest-Phasengrenze Me | MeX. Dissertaion, Fachbereich Chemie der Universität Hannover.
- [van Saarloos(1996)] U. Ebert, W. van Saarloos, C. Caroli, 1996. Streamer propagation as a pattern formation problem: Planar fronts. *Phys. Rev. Lett.* 77 (20), 4178–4181.
- [van Saarloos(1998)] W. van Saarloos, 1998. Three basic issues concerning interface dynamics in nonequilibrium pattern formation. *Phys. Rep.* 301, 9–43.
- [Sauerbrey(1959)] G. Sauerbrey, 1959. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* 155, 206–222.
- [Sawin(1987a)] A.D. Richards, B.E. Thompson, K.D. Allen, H.H. Sawin, 1987. Atomic Chlorine concentration measurements in a plasma etching reactor. I. A comparison of infrared adsorption and optical emission actinometry. *J. Appl. Phys.* 62 (3), 792–798.
- [Sawin(1987b)] A.D. Richards, H.H. Sawin, 1987. Atomic Chlorine concentration measurements in a plasma etching reactor. II. A simple predictive model. *J. Appl. Phys.* 62 (2), 799–807.
- [Sawin(1987c)] G.S. Selwyn, L.D. Baston, H. Sawin, 1987. Detection of Cl and Chlorine negative ions in RF plasmas by two-photon laser-induced fluorescence. *Appl. Phys. Lett.* 51 (12), 898–900.
- [Schimschal–Thölke(1993)] S. Schimschal–Thölke, 1993. Die morphologische Stabilität von Phasengrenzen und Konzentrationsfeldern am Beispiel AgCl/KCl und AgCl/NaCl im elektrischen Feld. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hannover.
- [Schmalzried(1959)] H. Schmalzried, 1959. Zur Fehlordnung in Silberbromid. *Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge* 22 (3/4), 199–208.
- [Schmalzried(1980)] H. Schmalzried, 1980. A thermodynamic analysis of phase transition of crystals with structural disorder. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 120–124.

- [Schmalzried(1981)] H. Schmalzried, 1981. Solid State Reactions. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Schmalzried(1993)] Z.A. Munir, H. Schmalzried, 1993. The effect of external fields on mass-transport and defect related phenomena. Journal of Materials Synthesis and Processing 1 (1), 1–16.
- [Schmalzried(1995)] H. Schmalzried, 1995. Chemical Kinetics of Solids. WILEY-VCH, Weinheim.
- [Seo(2000)] S.H. Seo, C.W. Chung, H.-Y. CHang, 2000. Review of heating mechanism in inductively coupled plasma. Surf. Coat. Tech. 131, 1–11.
- [Sieradzki(2001)] C. Friesen, N. Dimitrov, R.C. Cammarata. K. Sieradzki, 2001. Surface stress and electrocapillarity of solid electrodes. Langmuir 17 (3), 807–815.
- [Slifkin(2001)] L. Slifkin, 2001. Dynamics of self-trapped hole processes in AgCl. J. Phys.: Condens. Matter 13, 2347–2353.
- [Suzuki(1957)] T. Suzuki, 1957. Über die Oxydbildung von Edelmetallen bei Kathodenzerstäubung. Z. Naturforsch. 12a (9), 497–499.
- [Swift(1970)] J.D. Swift, M.J.R. Schwar, 1970. Electrical Probes for Plasma Diagnostics. Iliffe Books, London.
- [Teuber(1998)] Teuber, H., 1998. Stabilität und Morphologie von fest/fest Phasengrenzen im chemischen und elektrischen Potentialgradienten. Dissertation, Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt.
- [Uchimoto(1994)] Y. Uchimoto, T. Okada, Z. Ogumi, Z.-I. Takehara., 1994. Vapour phase electrolytic deposition: A novel method of preparation of orientated thin films. J. Chem. Soc., Chem. Commun. , 585–586.
- [Wagner(1933)] C. Wagner, 1933. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Z. physik. Chem. (B) 21 (1/2), 25–41.
- [Wagner(1936)] C. Wagner, 1936. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges II. Z.physik. Chem. (B) 32 (6), 447–462.
- [Weber(1990)] A. Weber, 1990. Abscheidung von Yttriumoxid-, Lanthanoxid- und Seltenerdoxidfilmen im HF-plasma. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Liste der verwendeten Symbole

Konstanten

ϵ_0	Dielektrizitätszahl
\hbar	Plancksche Konstante ($\hbar/2\pi$)
e_0	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
k	Boltzmann-Konstante
N_A	Avogadro-Zahl
R	allgemeine Gaskonstante

Chemische Symbole

Ag_i^\bullet	Zwischengitterion mit positiver Effektivladung
V'_{Ag}	leerer Kationenplatz im Kristallgitter mit negativer Effektivladung
A	elektropositive Plasmakomponente
D	divalente Metallkomponente
Me	elektropositive Metallkomponente
X	elektronegative Komponente
e^-	(freies) Elektron
e'	Elektron im Leitungsband mit negativer Effektivladung
h^\bullet	Elektronenloch im Valenzband mit positiver Effektivladung
z_j	Ladungszahl der Spezies j

Allgemein verwendete Symbole

∇	<i>Nabla-Operator</i> $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
$\nabla \cdot \vec{X}$	Divergenz des Vektors \vec{X}
$\nabla \vec{X}$	Gradient des Vektors \vec{X}
$\nabla \times \vec{X}$	Rotation des Vektors \vec{X}
ν	stöchiometrischer Koeffizient; Stoßfrequenz; Frequenz einer elektromagnetischen Welle
ϕ	elektrisches Potential
ρ	Ladungsdichte
σ	Stoßquerschnitt; elektrische Leitfähigkeit

\vec{B}	magnetische Flussdichte
c_j	molare Konzentration
E_{kin}	kinetische Energie
\vec{E}	elektrische Feldstärke
i	Stromdichte
I	Stromstärke
\vec{j}	Stoffmengenfluss
M	molare Masse
m	Teilchenmasse
n	Stoffmenge
1N_j	Teilchendichte
p	Gasdruck
p^\ominus	Standarddruck
T	Temperatur
t	Zeit
$[x_j]$	Molenbruch der Spezies j

Symbole für gaskinetische und plasmaphysikalische Größen

κ_P	relative Dielektrizitätskonstante des Plasmas
$\bar{\lambda}$	mittlere freie Weglänge
ν_{e-}	Stoßfrequenz der Elektron–Neutralgasteilchen Kollision für die Impulsübertragung
ω	Anregungsfrequenz des Plasmas
ω_{e-}	Plasmafrequenz der Elektronen
ϕ_{fl}	<i>floating potential</i> , Potential einer ungeerdeten Oberfläche im Plasma
ϕ_P	Plasmapotential
1Z	Stoßzahl
1Z_W	Anzahl der Stöße mit einer Wand
1Z_j	mittlere Stoßzahl oder Stoßfrequenz
T_j	Komponententemperatur der Spezies j im Plasma
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit
v_B	Kationengeschwindigkeit gemäß des <i>Bohmschen Schichtkriteriums</i> an der Grenze der Debye–Schicht („ <i>sheath edge</i> “)

Symbole für thermodynamische, kinetische und elektrochemische Größen

α	Durchtrittsfaktor in der Butler–Volmer–Gleichung
$\Delta H_{m,j}$	Migrationsenthalpie der Spezies j
$\Delta S_{m,j}$	Migrationsentropie der Spezies j
$\Delta_f G_j^\ominus$	freie Standardbildungsenthalpie der Spezies j
$\Delta_F V$	Reaktionsvolumen der Frenkel–Reaktion

η_D	Durchtrittsüberspannung
Γ	Kapillarlänge
γ	Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung
λ	Wellenlänge einer morphologischen Störungsmode
λ_{max}	Wellenlänge einer Störungsmode mit der maximalen Wachstumsrate
λ_0	Wellenlänge einer Störungsmode mit der Wachstumsrate Null
λ_D	Debye-Länge
μ_j	chemisches Potential der Spezies j
$\tilde{\mu}_j$	elektrochemisches Potential der Spezies j
ν_j	mittlere Schwingungsfrequenz der Spezies j
σ_j	Leitfähigkeit für das Bau- oder Strukturelement j
A	Amplitude einer morphologischen Störungsmode
a_j	chemische Aktivität der Spezies j
b_j	mechanische Beweglichkeit der Spezies j
D_j	Selbstdiffusionskoeffizient der Spezies j
D^δ	chemischer oder ambipolarer Diffusionskoeffizient
d_j	Sprungweite eines Gitterdefekts j
E_g	Bandlücke
F	freie Energie
G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
i_0	Austauschstromdichte in der Butler-Volmer-Gleichung
k	parabolische Wachstumskonstante
k'	praktische parabolische Wachstumskonstante
K_{Cl}	Massenwirkungskonstante der Chloreinbaureaktion
K_e	Massenwirkungskonstante für die Bildung von Zwischengitterteilchen-Elektron-assoziaten
K_h	Massenwirkungskonstante für die Bildung von Leerstellen-Elektron-lochassoziaten
K_t	Massenwirkungskonstante für die den Elektronlocheinfang
K_B	Massenwirkungskonstante der Elektron-Lochreaktion
1K_B	Gleichgewichtskonstante der Elektron-Lochreaktion (für Teilchendichten)
K_F	Frenkel-Konstante
m_j^*	effektive Masse eines Elektrons oder Elektronloches
p	Wachstumsrate einer morphologischen Störungsmode
$q = \frac{2\pi}{\lambda}$	Wellenvektor einer morphologischen Störungsmode
q_{max}	Wellenvektor einer Störungsmode mit der maximalen Wachstumsrate
q_0	Wellenvektor einer Störungsmode mit der Wachstumsrate Null
Q	Ladungsmenge
S	Entropie

U	Spannungsdifferenz $U = \phi_2 - \phi_1$; innere Energie
u_j	elektrische Beweglichkeit der Spezies j
v_b	Geschwindigkeit einer bewegten Phasengrenze
v_s	Geschwindigkeit einer bewegten morphologisch stabilen Phasengrenze
V_m	Molvolumen
W	Arbeit

mathematische Symbole und geometrische Faktoren

A	(Querschnitts-)Fläche
d	Elektrodenabstand; Breite des gesamten plasma sheath
$l_{tot, \alpha, \beta}$	Gesamtlänge oder Länge der Phase α, β
x	Länge

Indices

AE	Arbeitselektrode
Af	Affinität
$Diss$	Dissoziation
GE	Gegenelektrode
I	Ionisierung
P	Plasma
s	stationär; stabil; Sättigung
tot	total, Gesamtmenge

Superscripte

$\#$	Auf eine Komponente begrenzte Eigenschaft eines binären Ionenkristalls im Gleichgewicht mit der zweiten Komponente Bsp.: $p_{Cl_2}^\#$ Chlorpartialdruck im Gleichgewicht mit Silber
\ominus	Standardzustand; Zustand bei einer Aktivität von $a = 1$
$l, II, \alpha, \beta, 1, 2$	Orts- oder Phasenbezeichnungen
$*$	angeregt

Lebenslauf

NAME: Martin Vennekamp
ANSCHRIFT: Stephanstr. 21
35390 Gießen
GEBURTSDATUM UND -ORT: 04.12.1970 in Lingen (Ems)
ELTERN: Albert Vennekamp
Johanna Vennekamp, geb. Anders

SCHULAUSSBILDUNG

1977–1981 Grundschole in Lingen (Ems)
1981–1983 Orientierungsstufe: Marienschule in Lingen (Ems)
1983–1987 Realschule Marienschule in Lingen (Ems)
1987–1990 Gymnasium Johanneum in Lingen (Ems),
Abschluss: Abitur

ZIVILDIENTST

1990-1991 Deutsches Rotes Kreuz in Lingen (Ems);
Ausbildung zum Rettungshelfer

STUDIUM

WS 91/92–SS 97 Chemiestudium an der Universität Hannover,
Abschluss: Diplom-Chemiker
12/96–05/97 Diplomarbeit zum Thema „Transporteigenschaften von
heterogen dotierten Ionenleitern“ in der Arbeitsgruppe von
Prof. H. Schmalzried an der Universität Hannover
08/97–09/99 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am
„Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie“ der
Universität Hannover
10/99–DATO Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am
„Physikalisch Chemischen Institut“ der Universität Gießen