

Untersuchung der Kornorientierungsabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen am Titan

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Vorgelegt von

Björn Davepon

Aus Jüchen

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Erster Gutachter: Prof. Dr. J.W. Schultze

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Frank

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2001

Berichte aus der Chemie

Björn Davepon

**Untersuchung der Kornorientierungs-
abhängigkeit elektrochemischer Reakti-
onen am Titan**

D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze angefertigt. Sie entstand im Rahmen der Projekte „Integrierte Mikrosystemtechnik“ und „ELMINOS“. Für die finanzielle Unterstützung durch die Projekte danke ich.

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze danke ich für die interessante Themenstellung, die gewährte Freiheit bei der Arbeit, das Interesse und die fruchtbaren Diskussionen, sowie für die Möglichkeit, die vielfältigen methodischen Ausstattungen des Institutes benutzen zu können.

Weiterhin möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Übernahme des Korreferates,

Dr. Uwe König für die gemeinsamen EBSD-Messungen,

Dr. G. Staikov für die vielseitigen Diskussionen,

M. Schramm für die freundliche Unterstützung bei Problemen der Messelektronik,

Harald Bloß

Roland Krumm,

Dominik Sollmann,

sowie allen anderen Mitgliedern des Institutes für das angenehme Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir diese Ausbildung erst ermöglicht haben.

Teile der Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen und Vorträgen vorgestellt:

Publikationen:

- J. W. Schultze, S. Kudelka, B. Davepon:
“*Laser-Induced Breakdown and Repassivation of Titanium in Dependence on the Grain Orientation*”, Proceedings Volume PV 97-26, 725 The Electrochemical Society, Pennington, USA, 1997
- O. Voigt, B. Davepon, G. Staikov, and J. W. Schultze:
“*Localized Electrochemical Deposition and Dissolution of Cu on Microstructured Ti Surfaces*”, Electrochimica Acta 44 (1999) 3731-3741
- J.W. Schultze, B. Davepon:
„*Reactivity of Passivated Metals for Ion and Electron Transfer Reactions with Ti as Example*“, Im Druck
- U. König, B. Davepon:
„*Microstructure of polycrystalline Ti and its microelectrochemical properties by means of electron-backscattering diffraction (EBSD)*“, Electrochimica Acta 47 (2001) 149-160

Poster:

- B. Davepon, J.W. Schultze:
„*Localized Metal Deposition on Titanium by Laser-Induced Treatment*“
Electrochemical Microsystem Technologies (EMT II), September 1998, Tokyo, Japan
- B. Davepon, J.W. Schultze:
„*Laser-Induced Metal Deposition on TiO₂ Covered Titanium*“
International Society of Electrochemistry, September 1998, Kitakyushu, Japan

Liste der Vorträge:

- B. Davepon, J.W. Schultze:
„*Localized Metal Deposition on Titanium by Laser-Induced Treatment*“
Electrochemical Microsystem Technologies (EMT II), September 1998, Tokyo, Japan
- B. Davepon, J.W. Schultze: „*Laserinduzierte Lochkorrosion am Titan*“
Seminar der Firma Struers, September 1998, Düsseldorf
- Workshop des Bundesamtes für Strahlenschutz, Juni 1999, Salzgitter, „*Langzeitkorrosionsraten von metallischen Werkstoffen/Gasbildung in der Nachbetriebsphase eines Endlagers*“
- B. Davepon, J.W. Schultze, S. Kudelka, A. Michaelis:
“*The Influence of γ -Radiation on the Corrosion of Ti and Ti_{0.2}Pd Applied as Container Material for High-Level Waste Disposal*”
Eurocorr, Aachen 1999, Symp. 3
- B. Davepon, J.W. Schultze:
“*The Influence of the Grain Orientation on Localized Corrosion*”

Eurocorr, Aachen 1999, Symp. 15

- B. Davepon
“*Laser-induced Metal Deposition on Microstructured Semiconductors*”
50th Annual Meeting of the ISE, September 1999, Pavia, Italien
- B. Davepon, J.W. Schultze
“*Microelectrochemistry, EBSD and AME for single crystal experiments on polycrystalline surfaces*”
The 2001 joint international meeting of the ECS and ISE, San Francisco, USA

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	8
2.1	Technische Relevanz der Mikrostruktur.....	8
2.2	Verformung in hexagonalem α -Titan.....	9
2.3	Anisotropie-Mikro-Ellipsometrie (AME) zur Oberflächencharakterisierung.....	11
2.4	Reaktionen an passivierten Metalloberflächen ITR, ETR und CBR.....	14
2.5	ITR, ETR, CBR an Passivfilmen auf Titan.....	15
2.6	Lokalisierung Elektrochemischer Methoden:.....	23
2.7	Laserelektrochemie.....	23
3	Experimentelles	25
3.1	Allgemeines.....	25
3.2	Proben.....	25
3.3	Photoresisttechnik zur lokalen Begrenzung elektrochemischer Reaktionen.....	26
3.4	Mikroelektrochemie.....	35
3.5	Probenpräparation.....	37
3.6	Messplatz.....	38
3.7	EBSD zur Kornorientierungsbestimmung auf polykristallinen Materialien.....	39
3.8	Versuche zur Laserelektrochemie.....	42
3.9	Anwendungen von EBSD zur Analyse der Kornorientierungsabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen.....	51
4	Ergebnisse	62
4.1	EBSD-gestützte optische Analysenmethode.....	62
4.2	Laterale elektronische Eigenschaften von Passivfilmen.....	64
4.3	Vergleich von EBSD / AME Messungen und Mikroelektrochemie.....	65
5	Anwendungen	75
5.1	Erzeugung von μ -Strukturen über Laserkorrosion.....	75
5.2	Kornabhängigkeit der laserinduzierten Silberabscheidung.....	79
5.3	Computerunterstützte Charakterisierung von Titanproben:.....	83
6	Anwendung von EBSD, AME, Mikroelektrochemie und Laserrastermessungen auf einem Korn	91
6.1	Anwendung von Ultra-Mikroelektroden.....	93
7	Zusammenfassung	97
8	Anhang	i

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Nummer	Seite
Abb. 1-1: Kornabhängigkeit der Oxidbildung auf elektropoliertem Titan. Das Oxid auf dem dichter gepackten (0001) Korn besitzt eine höhere elektronische Leitfähigkeit und zeigt Sauerstoffentwicklung, wohingegen das Oxid auf der weniger dicht gepackten (HK10)Orientierung weder Sauerstoffentwicklung zeigt, noch sich im elektronischen Gleichgewicht befindet.[9].....	5
Abb. 1-2: Unterschiede im Eulerwinkel j_2 sind erst über EBSD-Messungen möglich. Die Elektrochemie zeigt nur leichte Unterschiede, die in früheren Arbeiten nicht erklärt werden konnten. Jedoch die Interferenzfarben der Oxide unterscheiden sich je nach Oxidschichtdicke erheblich.....	6
Abb. 2-1: Titan Grade 1 Blech nach dem Ätzen in konzentrierter Oxalsäure bei 90°C; eine Kornstruktur ist kaum zu erkennen. Der Maßstab der Aufnahme ist der gleiche wie in Abb. 2-2.....	8
Abb. 2-2: Titan Grade 1 nach Ätzen in Oxalsäure bei 90°C und anschließendem Erhitzen an Luft auf 450°C für 30 min.	9
Abb. 2-3: Zwei Aufnahmen einer elektropolierten Titanprobe nach anodischer Polarisation auf 15V. Die Zwillinge lassen sich gut erkennen und ebenfalls die Winkelbeziehungen zwischen den Zwillingen, die typisch für hexagonale Kristallsysteme ist.....	11
Abb. 2-4: Titan grade 1: Seitenkante mit Nasssäge gesägt (a) und mit Blechschere geschnitten (b).....	11
Abb. 2-5: Aufbau eines Anisotropie-Mikroellipsometers Typ SE 800 der Fa. Sentech.....	12
Abb. 2-6: Zusammenhang zwischen Kristallorientierung und dem Winkel zwischen Oberflächennormalen und der c-Achse.	14
Abb. 2-7: ETR, ITR und kombinierte ETR/ITR (CBR) Reaktionen an einem dünnen n-halbleitenden TiO ₂ -Film.....	16
Abb. 2-8: Klassisches Pourbaix Diagramm von TiO ₂ , erweitert um das Valenzband- U_{VB} , das Leitungsband- U_{CB} , um das Flachband-Potential U_{FB} und um die Bandlücke E_g und $Dj_{ox} = U - U_{FB}$ [26]. Daten aus [18]. Ebenfalls sind die Bereiche der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eingezeichnet.....	17
Abb. 2-9: Zwei verschiedene physikalische Modelle für ITR- und ETR-Reaktionen. A) ITR durch den Oxidfilm und daraus resultierender Potentialabfall. B) Bandstrukturmodell der Phasengrenze mit einem $Fe^{2+/3+}$ Redoxpaar [26].	20
Abb. 2-10: Schematisches Diagramm eines n-Halbleiters. Es zeigt den Potentialabfall Metall/ Elektrolyt ($j_m \cdot j_e$), innerhalb des Oxides Dj_{ox} und Oxid/ Elektrolyt Dj_H als Funktion des Polarisationspotentials U . Dj_H ist für Eisen einmal für einen sauren und einmal für einen neutralen Elektrolyten skizziert [26].	21
Abb. 2-11: Doppeltlogarithmische Auftragung des Arbeitsbereiches Leistung/Pulsdauer. Argon-Laser auf 514 nm (Feld „Ar ⁺ “) und bei 257 nm (Feld „UV“) sind ebenfalls eingezeichnet [7].....	24
Abb. 3-1: Struktur der Matrixkomponente.....	29
Abb. 3-2: Verfahrensdiagramm zur Herstellung von Mikroelektroden auf Titan mittels Photoresisttechnik.....	29
Abb. 3-3: Durchschnittliche Resistdicke (auf Si-Wafer) in Abhängigkeit von der Spin-Geschwindigkeit (Herstellerangaben).	30
Abb. 3-4: Mikroskopaufnahme einer elektrochemischen Messung an einer 50 μ m Photoresistelektrode auf Titan. Deutlich erkennbar ist die Verfärbung der Elektrodenoberfläche nach anodischer Polarisation auf 10V.....	34
Abb. 3-5: Ersatzschaltbild für eine oxidbedeckte Resistelektrode.....	37
Abb. 3-6: Messplatz für Mikroelektrochemische Untersuchungen (Fa. Suss).....	39
Abb. 3-7: Bragg'sche Beziehung zwischen Einfallswinkel der Elektronen j und dem Gitterabstand d_{hkl}	40
Abb. 3-8: Schematischer Aufbau eines EBSD Systems; unten links ein backscattered pattern auf Titan. Deutlich ist die 6-zählige Drehachse des hexagonalen Kristallsystems zu erkennen.....	41
Abb. 3-9: Prinzipieller Aufbau der UV-Laser Apparatur.....	43
Abb. 3-10: Intensitätsverluste entlang des Strahlengangs.....	43
Abb. 3-11: Mikroskopaufnahme von Lasermodifizierungen an einem Korn ($j=46^\circ$, $j_2=5^\circ$; (1 8–9 15)) in verschiedenen Elektrolyten. Die mit „x“ bezeichneten Stellen sind Testmessungen in H ₂ SO ₄ und „y“ markiert ein Staubkorn.....	47
Abb. 3-12: Stromtransienten (die ersten 60s) auf TiO ₂ in verschiedenen Elektrolyten bei gleichzeitiger Laserbestrahlung ($P=4 \text{ kW/cm}^2$, $I=257 \text{ nm}$, $t=8 \text{ min}$). Einzelne Spikes in den Transienten kommen durch Sauerstoffblasenbildung zustande, die zu einer Lichtstreuung führen und somit den Photostrom erhöhen.....	48
Abb. 3-13: AFM-Aufnahme eines Laserkorrosionslochs in 0,5 M H ₂ SO ₄ bei 0,6 V. Deutlich erkennbar ist das Loch mit fast 500nm tiefer als die ursprüngliche Oxidschicht von etwa 10 nm.....	49
Abb. 3-14: Logarithmische Auftragung der Stromwerte nach 250 s Laserbestrahlung als Funktion von U_{HESS}	49
Abb. 3-15: Kupferabscheidung zur Dekoration einzelner Körner auf einer 4V (a und c) und einer 15V (b und d) TiO ₂ -Schicht. In beiden Fällen ist eine niedrigere Kupferabscheidungsrate zu den Korngrenzen hin erkennbar. Bild c) wurde mit einer höheren Vergrößerung aufgenommen.	53

Abb. 3-16: Teilausschnittsvergrößerung von Abb. 3-15 (b). Deutlich ist die Kupferabscheidung von Korn 3 über die Korngrenze zu Korn 8 hinweg zu erkennen.....	54
Abb. 3-17: Mikroskopaufnahme der beiden untersuchten Körner. Deutlich zu erkennen ist die frühere Lage der 50 μm Photoresistelektroden. Die Probe wurde nach der Messung auf 15 V anodisiert.....	56
Abb. 3-18: gemessene AME-Kurven an den Körnern aus Abb. 3-17.....	57
Abb. 3-19: Simulierte Y,D -Kurve nach [8].....	57
Abb. 3-20: a) Cyclovoltamogramme an beiden Körnern; b) und c) Kapazitätsmessungen; d) und e) dazugehörige Schottky-Mott Auftragungen.....	59
Abb. 3-21: Fotostrom-Transienten bei verschiedenen Potentialen auf den Körnern 8 und 18 bei Laserbestrahlung. Korn 8 zeigt Laserkorrosion und geringere Fotoströme als Korn 18 bei gleichen Potentialen. Die Orientierungen sind in Abb. 3-22 beschrieben.....	60
Abb. 3-22: Laserkorrosion/-oxidbildung bei $1V_{SHE}$ an einer Korngrenze zwischen einem Korn mit Laserkorrosion (li) und einem Korn, das Laseroxidbildung zeigt (re).....	61
Abb. 4-1: EBSD-Mapping (li) und mikroskopische Aufnahme (re) nach Anodisieren auf $15V_{SHE}$. Es zeigt sich, dass gleiche Kristallorientierungen gleiche Interferenzfarben besitzen. Der schwarze Winkel rührt von der mechanischen Markierung her.....	63
Abb. 4-2: Cyclovoltamogramme und errechnete Ladungen der Körner 1-3. Korn 1 und 2 zeigen praktisch identisches Verhalten, wohingegen Korn 3 im Potentialbereich zwischen 0 und 2 V und zwischen 8-10 V andere Stromdichten aufweist (Ladungen 15,5 bzw. 17,6 mC/cm^2). Korn 1 und 2 zeigen nahezu (10-10) und Korn 3 (11-20). Diese Körner 1 und 3 unterscheiden sich nur im Eulerwinkel j_2 um 30° ($\frac{1}{2} c_6$).....	69
Abb. 4-3: Die Position ehemaliger Mikroelektroden ist auch nach Elektropolitur der 15V Oxidschicht noch zu erkennen; im Fall a) Korn 16, wird das Oxid innerhalb der Mikroelektrode langsamer und im Fall b) Korn 5 schneller abgetragen. Die Orientierung von Korn 16 wurde verlässlich nur über AME bestimmt, daher fehlt die Angabe von j_2	73
Abb. 4-4: AFM Aufnahme (a) einer Mikroelektrode von etwa $2,6\mu\text{m}$ Durchmesser und einer 15 V Oxidschicht. Deutlich zeigt sich eine Erhöhung der Oxidschichtdicke am Rand, wie auch im Profil (b) Hier zeigt sich auch die beginnende Unterwanderung des Resistes durch die hohe Spannung.....	74
Abb. 5-1: Verfahrensschema zur Lasermodifizierung mit anschließender kathodischer Metallabscheidung (oben) und (unten) Präparationsschritte 2 bis 4 als Mikroskopaufnahmen. Laserkorrosion (Mitte) und Kupferabscheidung (rechts).....	76
Abb. 5-2: kathodische Cu-Abscheidung in einer Mikrostruktur, hergestellt über einen Laserkorrosion.....	77
Abb. 5-3: Veranschaulichung der Widerstandsbestimmungen an einer kathodisch abgeschiedenen $100\mu\text{m}$ Kupferbahn innerhalb einer $100\mu\text{m}$ Fotolackelektrode.....	79
Abb. 5-4: a) Ag-Bahn auf 15 V TiO_2 Schicht mit $P_{Laser}=0,2\text{ kW}/\text{cm}^2$, $v=17\mu\text{m}/\text{s}$	81
Abb. 5-5: EBSD Mapping; die schwarze Linie markiert die frühere Position der Silberbahn.....	81
Abb. 5-6: Miller Indizes (Angabe nur von hkl) der einzelnen Körner aus Abb. 5-4 a).....	82
Abb. 5-7: Laserelektrochemisches Löschen (horizontal) der Silberbahn (vertikal) bei gleichzeitiger Aufnahme des Photostroms.....	83
Abb. 5-8: Verfahrensschema zur Probenpräparation.....	84
Abb. 5-9: Oberflächenanalyse zur Bestimmung des Anteils von Körnern einer Interferenzfarbe (durch die Software schwarz markiert).....	85
Abb. 5-10: Verschiedene Titanproben unterschiedlicher Qualität und Form nach Elektropolitur und Polarisieren auf 15V (20 mm Stab und Bleche). Gut zu erkennen sind unterschiedliche Korngröße, vorherrschende Interferenzfarbe und Kristallzwillinge.....	88
Abb. 6-1: AME-Kurve, EBSD-Mapping (Ausschnitt), Mikroskopaufnahme und Lage der Elementarzelle gemäß EBSD-Untersuchung.....	91
Abb. 6-2: Cyclovoltamogramme, Kapazitätsmessungen und Schottky-Mott-Auftragungen.....	92
Abb. 6-3: Lasermodifizierung und Lasertransienten.....	93
Abb. 6-4: Mikroskopaufnahmen (links+mitte) einer $2,5\mu\text{m}$ Elektrode; rechts ein EBSD mapping dieses Bereiches mit eingezeichneter Position der Elektrode.....	94
Abb. 6-5: Cyclovoltammogramme an einer $2,5\mu\text{m}$ Elektrode auf einem Kristallzwilling auf Titan. Die Stromdichten ab 3 V sind im Vergleich zu normalen Kristalliten stark erhöht und zwar Faktor 15 (0001)-100 (hki0). Die Stromspikes im Rücklauf von 10 V resultierten aus Problemen bei der Konstanthaltung der Elektrolyt-Tropfengröße.....	95

1 Einleitung

Seit Anfang der 50er Jahre rückten Titan und seine Legierungen in vielen Industriebereichen als besonders vielseitige – wenn auch vergleichsweise teure – Werkstoffe in den Mittelpunkt des Interesses. Hierbei sind insbesondere die Luft- und Raumfahrtindustrie, der Schiffbau, die Reaktortechnik, der Maschinen- und Anlagenbau (vor allem in der chemischen Industrie) und die Verwendung im medizinischen Bereich (Knochennägel, Prothesen, Nadeln) von großer Bedeutung. Elektroden aus mit Edelmetallen oder Edelmetalloxiden überzogenem Titan DSA (*Dimensions-Stabile Anoden*) kommen unter anderem in der Chloralkali-Elektrolyse, der Perchlorat-Herstellung, der Elektrodialyse und der Galvanotechnik zur Anwendung. Hierbei stehen neben den herausragenden Eigenschaften des Materials wie große mechanische Festigkeit bei geringem Gewicht, hoher Schmelzpunkt und geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient vor allem die hohe Korrosionsbeständigkeit z.B. gegenüber Atmosphärien, Meerwasser, Bleichlaugen, Salpetersäure und Königswasser im Vordergrund. Des Weiteren trägt auch die Verwendung von Titan in „nicht-technischen Bereichen“ wie der Sportgeräteherstellung immer merklicher zum Gesamtbedarf bei, der sich mittlerweile weltweit auf über 120.000 t/a beläuft [1].

Bei dem Korrosionsverhalten von Metallen ist schon seit langem bekannt, dass die Korrosionsgeschwindigkeit und die Korrosionstendenz eine Abhängigkeit von der Kristallorientierung der einzelnen Kristallite – im Weiteren als „Körner“ bezeichnet – in der Oberfläche zeigt. Die Automobilindustrie macht sich dies bereits beim Stahl insoweit zunutze, dass die Bleche bei Einstellung bestimmter Walzparameter wie Druck, Temperatur, Walzgeschwindigkeit u.ä. bestimmte Vorzugsorientierungen bilden, bei denen Körner mit einer höheren Korrosionsresistenz und/ oder einem besseren Verhalten beim Phosphatieren an der Oberfläche der Bleche liegen. Dieses kornorientierungsabhängige Verhalten wurde ebenfalls bei Titan beobachtet und der Versuch unternommen, das gesamte elektrochemische Verhalten von Titan und den sich hierauf bildenden Passivschichten einzelnen diskreten Kristallorientierungen zuzuordnen [3] [8]. Hierbei bestand die Problematik in der geringen Korngröße technischer Titanproben, die im Bereich zwischen etwa 2 und 50 μm liegt, und in dem geringen lateralen Auflösungsvermögen der bis dato verwendeten elektrochemischen und zerstörungsfreien kristallphysikalischen Analysemethoden. Zur Behebung dieser Problematik wurde einerseits das lokale Auflösungsvermögen der elektrochemischen Methoden mit Hilfe der Photolacktechnik in mehreren Schritten auf bis zu 2,5 μm Durchmesser gesteigert ([7],[3],[10]), was einer Elektrodenfläche von etwa $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ entspricht, zum anderen war die Entwicklung hochempfindlicher Messverstärker notwendig um die aus den kleinen Elektrodengrößen resultierenden Ströme bis in den femto-Ampere Bereich noch messen zu können. Die Bestimmung der Kornorientie-

rungen wurde mittels Anisotropie-Mikro-Ellipsometrie (AME) durchgeführt, konnte jedoch aufgrund der lateralen Auflösungsbegrenzung von etwa $50 \mu\text{m}$ (das in dieser Arbeit verwendete Spektroskopische Ellipsometer: $150 \mu\text{m}$) nur an Titan-Grobkornproben (Korngrößen von $100 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$) oder Einkristallen zum Einsatz kommen [8][3]. Die Grobkornproben und die Einkristalle wurden hierbei über Tempverfahren aus technischen Proben gezüchtet (z.B. Fa. MATECK). Über AME werden hierbei Kristallorientierungen über den Oberflächenwinkel φ bestimmt, einem der drei Euler-Winkel φ , φ_1 und φ_2 . Damit ließen sich die ersten Kornorientierungsabhängigkeiten elektrochemischer Eigenschaften beschreiben [9].

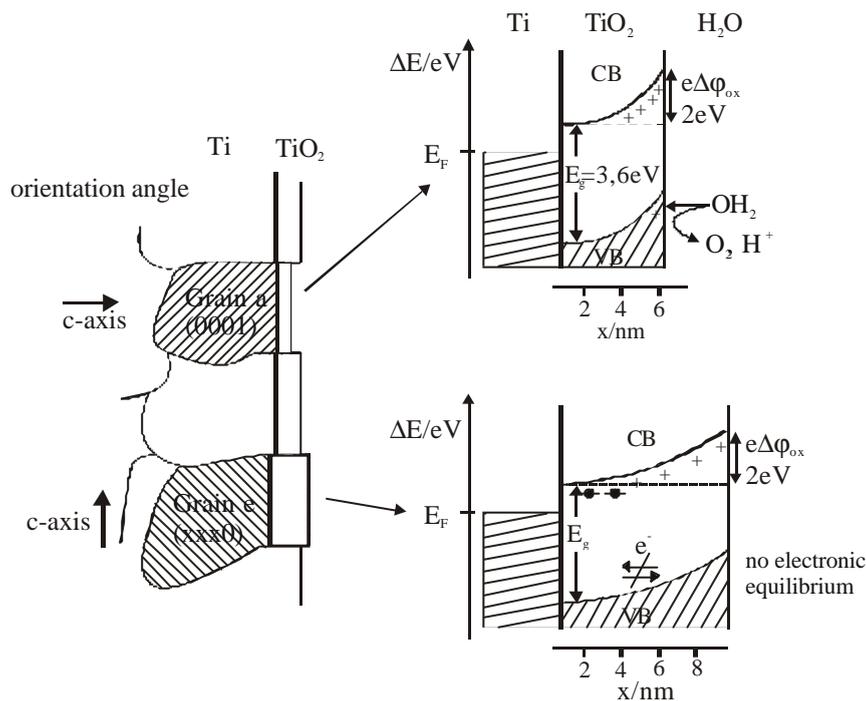


Abb. 1-1: Kornabhängigkeit der Oxidbildung auf elektropoliertem Titan. Das Oxid auf dem dicht gepackten (0001) Korn besitzt eine höhere elektronische Leitfähigkeit und zeigt Sauerstoffentwicklung, wohingegen das Oxid auf der weniger dicht gepackten (HK10) Orientierung weder Sauerstoffentwicklung zeigt, noch sich im elektronischen Gleichgewicht befindet.[9]

Da Titan jedoch bei Raumtemperatur in der hexagonalen Kristallmodifikation vorliegt, ist die Bestimmung eines Eulerwinkels nicht ausreichend, um die tatsächliche Kornorientierung zu bestimmen. Hierzu wäre die Bestimmung des Euler-Winkels φ_2 notwendig, der aber aus dieser Methode nicht zugänglich ist. Unterschiedliches elektrochemisches Verhalten „scheinbar“ gleicher Orientierungen d.h. gleicher Eulerwinkel φ konnte mit Hilfe von AME nicht erklärt werden. Das folgende Schaubild Abb. 1-2 soll die Problematik der Unterschiede in φ_2 schematisch verdeutlichen:

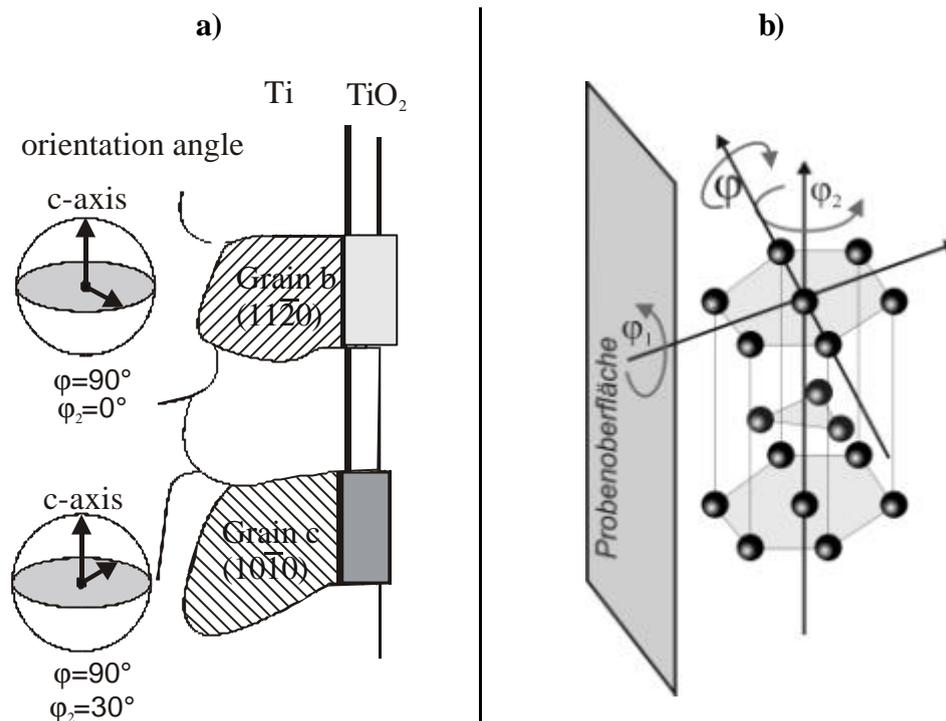


Abb. 1-2: Unterschiede im Eulerwinkel j_2 sind erst über EBSD-Messungen möglich. Die Elektrochemie zeigt nur leichte Unterschiede, die in früheren Arbeiten nicht erklärt werden konnten. Jedoch die Interferenzfarben der Oxide unterscheiden sich je nach Oxidschichtdicke erheblich.

Im Rahmen eines BMBF-Projektes wurde das Verhalten von Titan und Titanlegierungen unter Endlagerbedingungen untersucht. Zur Simulation der photochemischen Einwirkung der γ -Strahlung wurde ein UV-Laser mit Leistungsdichten von bis zu 5 kW/cm² verwendet. Es zeigte sich, dass die Titan-Passivfilme auf elektropolierten Proben eine starke Kornorientierungsabhängigkeit von der Laserkorrosion zeigen. Die hieraus gesammelten Erfahrungen wurden in einem weiteren Projekt mit angewandt, das sich mit Korrosionsproblemen an dimensionsstabilen Anoden mit Titan als Trägermetall auseinandersetzt. In diesem Projekt wurden Titanproben dem Fertigungsprozess der Fa. MAGNETOCHEMIE (Schiedam/NL) entnommen und auf ihr unterschiedliches Korrosionsverhalten untersucht. Hierbei zeigte sich einerseits starke Unterschiede in der Metallographie wie Korngrößenverteilung, Kristallorientierungsverteilungen, das Auftreten von Kristallzwillingen, Verunreinigungen an Korngrenzen und andererseits Unterschiede im elektrochemischen Verhalten. Dabei wurden Proben gleicher verschiedener Qualitäten und Hersteller mit einem eigens hierfür neuentwickelten Verfahren untersucht.

Eine weitere Problematik besteht im Korrosionsverhalten von Kristallzwillingen, wie sie z.B. bei Umformprozessen auftreten oder z.B. auch in der Nähe von Schweißnähten. Es ist

bekannt, dass Kristallzwillinge einen bis zum Faktor 10 höheren Sauerstoffdiffusionskoeffizienten besitzen als das bulk-Material [48], jedoch sind bisher keine elektrochemischen Messungen auf einzelnen Zwillingen durchgeführt worden. Der Grund hierfür ist die geringe Größe dieser Kristallgebilde. Die größeren haben zwar eine Länge von bis zu 20 μm oder sogar mehr, je nach der Größe des Korns, das sie durchziehen, jedoch die Breite ist in der Regel kleiner als 1 μm . Die breitesten Zwillinge liegen bei etwa 3 μm , woran die bisherigen elektrochemischen Untersuchungsmethoden mangels geeigneter Ortsauflösung scheitern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Problem durch die Miniaturisierung von Photolackelektroden angegangen, wodurch Messungen von Strom-Spannungskurven mit entsprechend empfindlicher Messtechnik aufgenommen werden konnten.

2 Grundlagen

2.1 Technische Relevanz der Mikrostruktur

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Techniken und die zugrundeliegenden theoretischen Ansätze behandelt, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Hierbei wird insbesondere auf ortsauflösende Methoden eingegangen.

In vielen wissenschaftlichen Arbeiten wurde das kornorientierungsabhängige Verhalten von Titan diskutiert, wobei jedoch immer auf elektropolierten Oberflächen gearbeitet wurde. Die Fragestellung für die technische Relevanz, die sich hieraus stellt, ist, ob der Kornorientierungseffekt bei technischen Oberflächen überhaupt eine Rolle spielt, da hier die kristallinen Bereiche unter einer mehr oder weniger amorphen Schicht (bei mechanisch poliertem Material: Beilby-Schicht) liegen –und so gar nicht im direkten Kontakt mit der Umgebung stehen. Zu diesem Zweck wurde eine Probe, während eines Herstellungsprozesses für dimensionsstabile Anoden für die Chloralkali Elektrolyse mikroskopisch nach den einzelnen Produktionsschritten untersucht. Im folgenden sind zwei Mikroskopaufnahmen eines Titan Grade 1 Bleches nach dem Ätzen in konzentrierter Oxalsäure bei 90°C gezeigt.

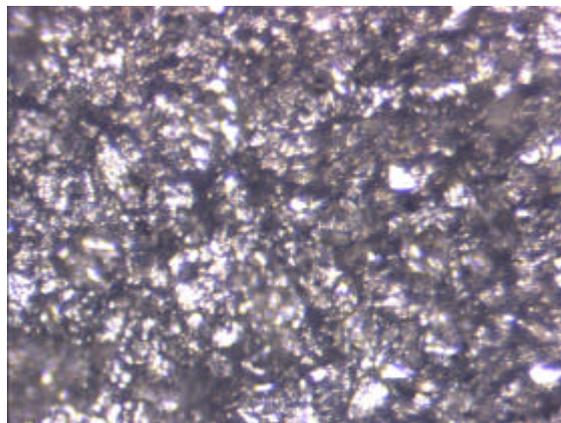


Abb. 2-1: Titan Grade 1 Blech nach dem Ätzen in konzentrierter Oxalsäure bei 90°C; eine Kornstruktur ist kaum zu erkennen. Der Maßstab der Aufnahme ist der gleiche wie in Abb. 2-2.

Die Metalloberfläche ist stark aufgeraut, zeigt aber weiterhin keine kornabhängigen Unterschiede. In der darauffolgenden thermischen Luftoxidation bei 450°C für 30 Minuten zeigt sich das normalerweise für die elektrochemische Oxidation von elektropolierten Titanoberflächen typische Bild (Abb. 2-2). Deutlich lassen sich nun einzelne Bereiche unterschiedlicher Kristallorientierungen anhand der verschiedenen Interferenzfarben erkennen. Anhand des

Schattenwurfes an den Korngrenzen lässt sich auch die unterschiedliche Ätzrate, mit der die verschiedenen Körner in der Oxalsäure abgetragen wurden, erkennen. Eine kornabhängige Ätzrate wurde ebenfalls beim Elektropolieren beobachtet und ist in [35] wiedergegeben.

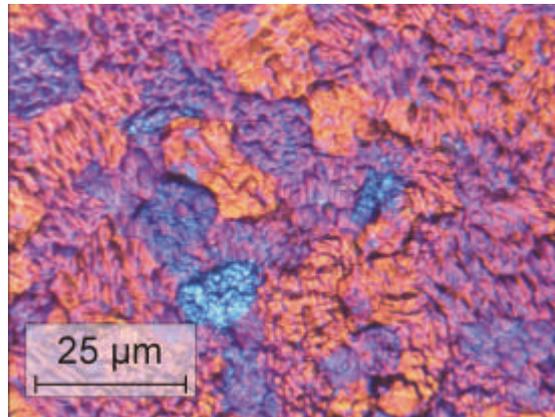


Abb. 2-2: Titan Grade 1 nach Ätzen in Oxalsäure bei 90°C und anschließendem Erhitzen an Luft auf 450°C für 30 min.

Hiermit sollte gezeigt werden, dass die Untersuchung der Kornabhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens an elektropolierten Titanproben durchaus seine technische Relevanz besitzt, wenn durch den Verarbeitungsprozess die amorphe Beilby-Schicht durch Beizen oder ähnliche Methoden abgetragen wird.

Die Einteilung der verschiedenen Titanlegierungen geschieht in sog. „grades“. Allerdings ist das tatsächliche Aussehen der Mikrostruktur wiederum noch sehr stark abhängig von der Bearbeitung und dem Herstellungsprozess.

2.2 Verformung in hexagonalem α -Titan

Bei der Herstellung von Titanhalbzeugen kann während des Verformungsprozesses die Umformung über Gleitebenen und/ oder über die Ausbildung von Deformationszwillingen erfolgen. Generell kann man sagen, dass die Tendenz zur Zwillingsbildung durch die Umformung mit fallender Temperatur, mit Zunahme des Umformgrades, der Reinheit des Titans und der Korngröße zunimmt. So treten bei -196°C gegenüber Raumtemperatur bei grobkörnigem Titan die zwei Zwillings Ebenen $\{11-23\}$ und $\{11-24\}$ auf, während bei höheren Temperaturen (500°C) nur die Ebene $\{101-2\}$ als Zwillings ebene festgestellt wurde [11]. Bei 700°C wird fast keine Zwillingsbildung beobachtet [12], und bei etwa 800°C treten anstelle der $\{10-12\}$ Zwillings ebene die Zwillings ebenen $\{11-21\}$ und $\{11-22\}$ in Aktion[11].

Bei den Umformprozessen durch Gleitvorgänge wird bei kubischen oder hexagonalen Kristallsystemen meist die mit Atomen am dichtesten besetzte und am weitesten von der nächsten Ebene gleicher Indizierung entfernte Ebene zur Gleitebene. Ist der Abstand bei hexagonalen Metallen zwischen den Basisebenen hinreichend groß ($c/a \geq \sqrt{3}$), so werden sie zur Gleitebene (z.B. Cd und Zn). Bei Titan ($c/a \leq \sqrt{3}$) wurden dagegen als Gleitebenen bevorzugt die Ebenen $\{10-10\}$ und $\{10-11\}$ mit Gleitrichtung $\langle 11-20 \rangle$ gefunden [13]. Die Basisebene $\{0001\}$ als Gleitebene in der $\langle 11-20 \rangle$ Richtung wurde nur an Titan-Einkristallen technischer Reinheit und an grobkörnigem Jodtitan unter bestimmten Orientierungsbedingungen festgestellt [14]. Die Ursache für das starke Auftreten der $\{10-10\}$ -Ebene als Gleitebene gegenüber der $\{0001\}$ -Ebene dürfte neben der Stapelfehlerenergie der Basisebene und der Möglichkeit der Aufspaltung von Versetzungen in der Gleitzone [15] auch darin zu suchen sein, dass die Prismenfläche 1. Art $\{10-10\}$ bei Titan eine höhere Atomdichte aufweist, als die Basisebene [48]. Daraus und aus den Abständen der Gitternetzebenen lassen sich die kritischen Schubspannungen errechnen, die notwendig sind, um in $\langle 11-20 \rangle$ -Richtung eine Abgleitung hervorzurufen. Demnach ist die kritische Schubspannung für die $\{0001\}$ -Ebene etwa $1 \frac{1}{2}$ Mal größer als die für den Beginn der Gleitung auf der $\{10-10\}$ -Ebene. Experimente zur Schubspannung zeigen, dass diese sehr stark von dem Reinheitsgrad des Titans abhängt. So steigen mit zunehmendem Anteil an Verunreinigungen die kritischen Schubspannungen an, wobei der Abstand der kritischen Schubspannungen der Gleitebenen untereinander abnimmt. Dies soll anhand der folgenden Tabelle verdeutlicht werden:

Gleitebene	0,01% N + O	0,1 % N + O
	Schubspannung /kp*mm ⁻²	Schubspannung /kp*mm ⁻²
$\{10-10\}$	1,4-2,1	9,2
$\{10-11\}$	-	9,9
$\{0001\}$	6,3	10,9

Tabelle 1: Kritische Schubspannung für den Gleitvorgang auf versch. Gleitebenen bei Raumtemperatur [48]

2.2.1 Eigene Untersuchungen zur Zwillingsbildung

So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur mikroskopischen Analyse von Titanoberflächen entwickelt, bei dem die Metalloberfläche nach einem Elektropolierprozess anodisch in 0,5 M Schwefelsäure mit 40 mV/s auf 15 V polarisiert wird. Bei diesem Potential bilden sich auf den Körnern und den Zwillingen stark unterschiedliche Interferenzfarben aufgrund unterschiedlicher Oxidparameter aus, die zur Unterscheidung herangezogen werden.

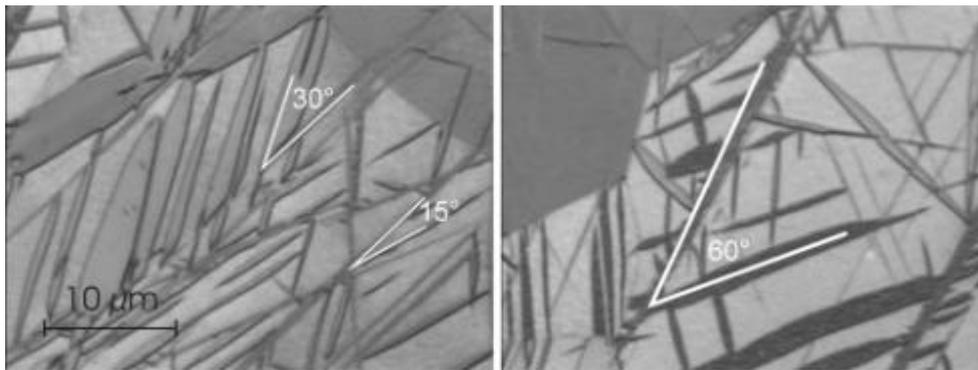


Abb. 2-3: Zwei Aufnahmen einer elektropolierten Titanprobe nach anodischer Polarisation auf 15V. Die Zwillinge lassen sich gut erkennen und ebenfalls die Winkelbeziehungen zwischen den Zwillingen, die typisch für hexagonale Kristallsysteme ist.

Die Methode wird in einem späteren Kapitel noch genauer beschrieben. Der Effekt der Zwillingsbildung durch Ausüben von hohem mechanischem Druck durch eine Blechschere auf ein Titan-Blech bei Raumtemperatur wird mit einer Schnittkante an demselben Blech verglichen, die über eine Nasssäge entstanden ist. Hierbei ist deutlich die stark erhöhte Tendenz zur Zwillingsbildung im Bereich der Schnittkante durch den Druck der Blechschere erkennbar Abb. 2-4 (b), während die Anzahl an Zwillingen im Bereich der gesägten Kante nicht erhöht ist (a).

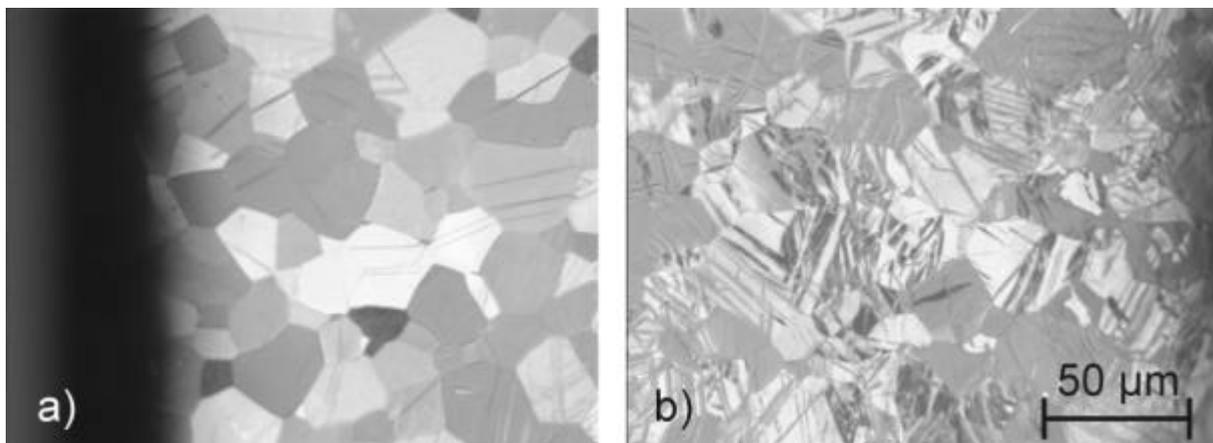


Abb. 2-4: Titan grade 1: Seitenkante mit Nasssäge gesägt (a) und mit Blechschere geschnitten (b)

2.3 Anisotropie-Mikro-Ellipsometrie (AME) zur Oberflächencharakterisierung

Die Besonderheit dieser Methode liegt in der Möglichkeit einer zerstörungsfreien in-situ Charakterisierung von ultradünnen Oxidschichten auf anisotropen Materialien, wie z.B. Titan

oder Zirkon. Über ellipsometrische Untersuchungen ist beispielsweise eine Bestimmung der Oxidschichtdicke d_{Ox} und bei optisch anisotropen Substraten ist die Bestimmung der Kristallorientierung mikroskopischer Körner in Form eines Euler-Winkels über Anisotropie Ellipsometrie möglich.

Die optischen Eigenschaften werden ausgedrückt durch den komplexen Brechungsindex \tilde{n} , der sich aus dem Realteil des Brechungsindex n und dem Imaginärteil mit dem Extinktionskoeffizienten k zusammensetzt: $\tilde{n} = n - ik$. Bei nicht absorbierenden Medien ($k \approx 0$) ist der Realteil ein Maß für die Dichte des Mediums [2]. Michaelis [8] nutzte die Beziehung nach Drude im Vergleich mit den optischen Konstanten von kristallinen TiO_2 Modifikationen zur Bestimmung der Dichte von amorphen TiO_2 Schichten. Grundlage ist die Annahme, dass die Elektronendichte proportional zur optischen Dichte verläuft. Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Lichtabsorption im Medium. Für senkrechten Einfall auf ein absorbierendes Medium nimmt die Amplitude der transmittierten Welle mit der Distanz z nach $E = E_0 \exp(-2pkz/l)$ ab. Damit lässt sich die Eindringtiefe in das Medium mit $z = l/2pk$ abschätzen. Zwischen Absorptionsindex κ und dem Extinktionskoeffizienten k gilt $k = 4pk/l$.

Bei optisch anisotropen Medien ist die Bestimmung der Orientierung von makroskopisch einkristallinen Substraten möglich, wie zum Beispiel beim hexagonal kristallisierten optisch einachsigen α -Ti. Bei ausreichender Korngröße können solche Bestimmungen auch auf technischen Materialien über AME durchgeführt werden. Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau eines Anisotropie-Mikroellipsometers.

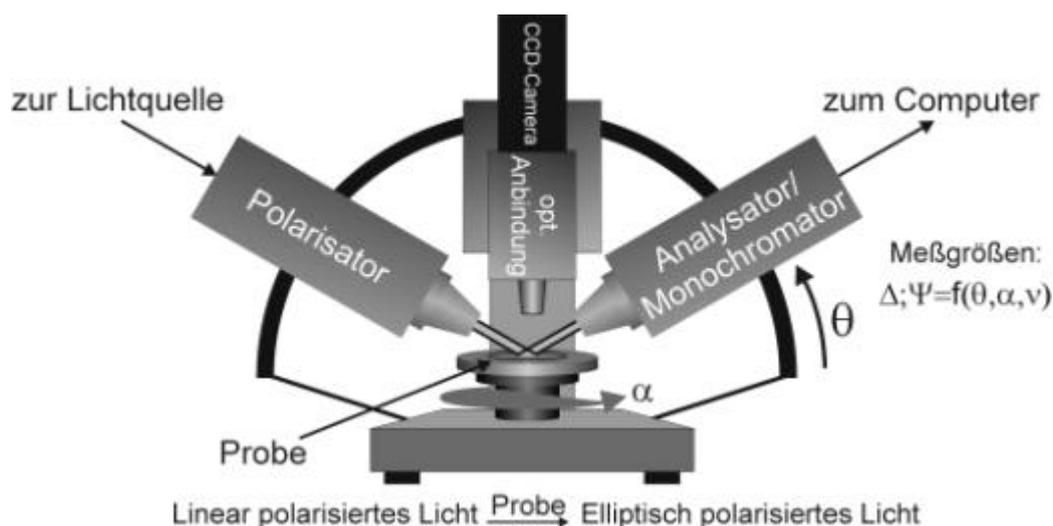


Abb. 2-5: Aufbau eines Anisotropie-Mikroellipsometers Typ SE 800 der Fa. Sentech

In Kombination mit Photoresisttechniken war mit Hilfe dieser Methode eine lokale elektrochemische Charakterisierung einzelner Körner in polykristallinen Titanoberflächen in Abhängigkeit vom Oberflächenwinkel φ möglich [3]/[4]. Die Auswertung geschieht anhand der Amplitudenunterschiede der Ψ, Δ -Kurven in Abhängigkeit vom Rotationswinkel α mit Hilfe einer simulierten Kurve aus [8]. Die Problematik besteht allerdings darin, dass sich über Mikroellipsometrie lediglich einer der drei Eulerwinkel (siehe Abb. 1-2 b), nämlich φ zwischen der Oberflächennormalen und der Kristallhauptachse c bestimmen lässt.

Kornorientierungen in der (hkl) Nomenklatur lassen sich hieraus jedoch nur für einen Fall bestimmen, nämlich nur dann, wenn $\varphi=0^\circ$ und damit $(hkl)=(0001)$ ist. In allen anderen Fällen ergeben für gleiche Eulerwinkel φ unterschiedliche Kornorientierungen, die im Hinblick auf φ entartet sind. Die folgende Abbildung verdeutlicht dies anhand der hexagonalen Elementarzelle von Titan. Anhand eines Beispiels sind zwei Kornorientierungen $(1-100)$ und $(11-20)$ gezeigt, für die $\varphi=90^\circ$ ist, die sich jedoch im 2. Eulerwinkel φ_2 um 30° unterscheiden; dies entspricht einer Drehung um $1/12$ der C_6 -Achse der hexagonalen Elementarzelle. Diese beiden und auch viele andere Orientierungen sind mit Hilfe von AME nicht unterscheidbar, obwohl sie kristallografisch verschieden sind.

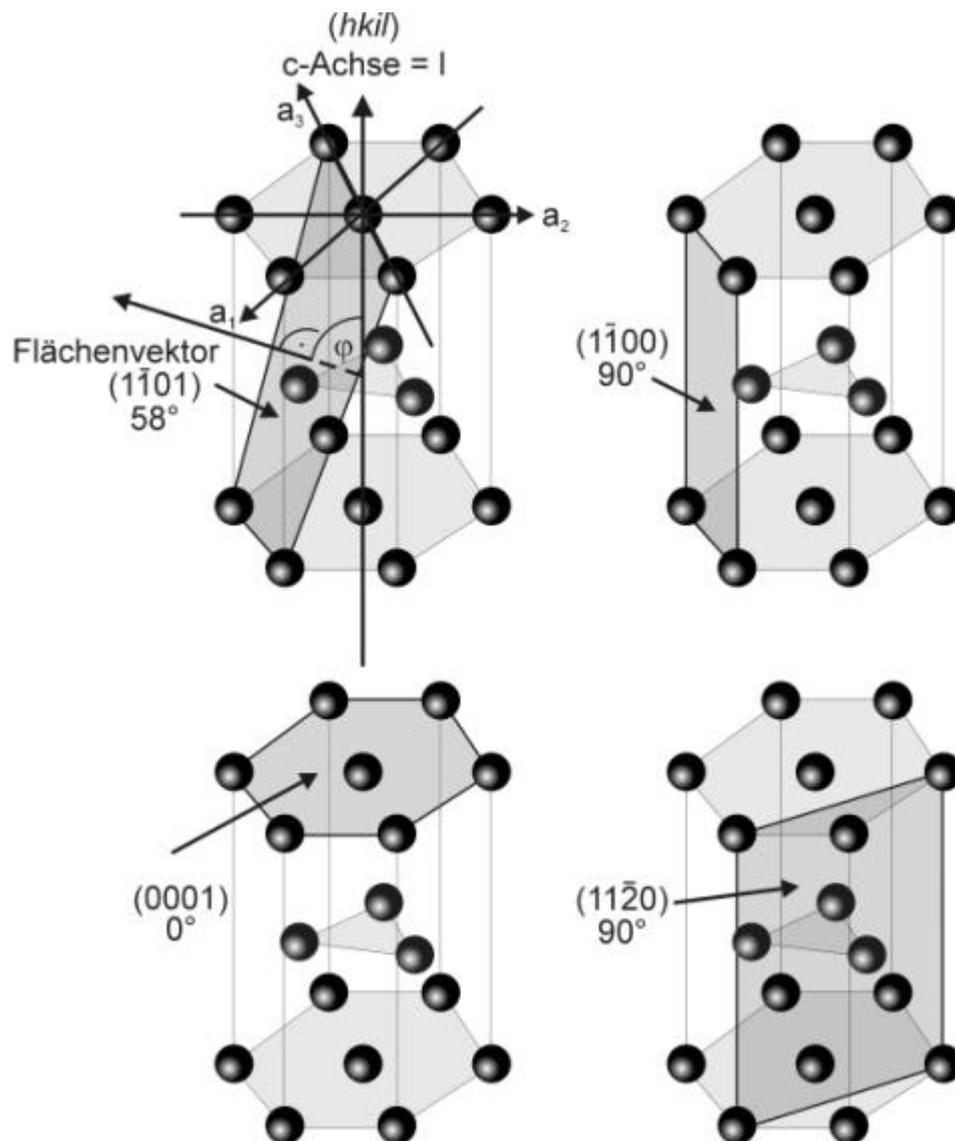


Abb. 2-6: Zusammenhang zwischen Kristallorientierung und dem Winkel zwischen Oberflächennormalen und der c -Achse.

2.4 Reaktionen an passivierten Metalloberflächen ITR, ETR und CBR

Die elektrochemischen Eigenschaften einer stets mit einer mehr oder minder dicken TiO_2 -Schicht bedeckten Titanoberfläche werden maßgeblich durch die halbleitenden Eigenschaften dieser Oxidschicht bestimmt. Als Reaktionstypen sind Ionentransferreaktionen (ITR), Elektronentransferreaktionen (ETR) und kombinierte Reaktionen (CBR) zu nennen. Bezüglich der Reaktivität eines passivierten Metalls spielen Elektronen- und Ionenleitfähigkeit eine wichtige Rolle [25]. Die Ionenleitfähigkeit gibt hierbei Auskunft über die Stabilität, wohingegen die Elektronenleitfähigkeit die Redox Prozesse beeinflusst. Der typische Bereich für stabile Metalle, Halbleiter und Isolatoren liegt bei niedrigen, fast vernachlässigbaren Werten für die Io-

nenleitfähigkeit. Dynamische Systeme wie z.B. im Wachstum befindliche Passivfilme, besitzen eine höhere Ionenleitfähigkeit mit steigendem Potential im Bereich des Oxidbildungspotentials U_{Ox} . Bei sehr hohen Feldstärken kommt es zu Durchbrüchen. Andererseits steigt die Elektronenleitfähigkeit in der Nähe des Flachbandpotentials U_{FB} an. Daraus folgt, dass sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit stark von der Oxidschichtdicke d , dem Polarisationspotential U und im Falle von elektrolysierten Materialien von der Kornorientierung (hkl) abhängen. Im Gegensatz zu Metallen, für die exakte Werte existieren, können für Passivfilme nur Bereiche angegeben werden.

Vom experimentellen Standpunkt aus können die verschiedenen Reaktionen über Strom-Spannungskurven linear oder logarithmisch untersucht werden. Bei Passivfilmen muss wiederum der Reaktionstyp und der Reaktionsort unterschieden werden. Ganz allgemein ergibt sich die Gesamtstromdichte aus der Summe der Stromdichten der Einzelreaktionen wie i_{Ox} (Oxidbildung), i_{corr} (Korrosion), i_e outer sphere (ETR), i_{CBR} inner sphere ETR oder kombinierte Reaktionen (CBR), wie z.B. i_{O_2} (Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung):

$$i = i_{ox} + i_{corr} + i_e + i_{CBR} \quad \text{Gl. 1}$$

2.5 ITR, ETR, CBR an Passivfilmen auf Titan

Titan passiviert normalerweise in wässriger Lösung unter Ausbildung stabiler, n-halbleitender Titandioxidfilme [27]. Neuere Messungen zeigten den starken Einfluss der Orientierung der einzelnen Körner. Bei der hexagonalen Kristallklasse, der das Titan angehört, ist die Anisotropie und die Packungsdichte der Oberfläche wichtig. Die Oxidfilmdicke steigt bei anodischer Polarisation fast linear mit dem Potential. Der Zeiteinfluss wird durch das reziprok logarithmische bzw. direkt logarithmische Wachstumsgesetz wiedergegeben [28]:

$$d = d_0 + k \cdot \Delta U = d'(U) + k' \cdot \log(t) \quad \text{Gl. 2}$$

Coulometrie und Kapazitätsmessungen am Oxidbildungspotential ergeben grobe Werte für d , wohingegen die ersten genaueren Untersuchungen mit Hilfe der Anisotropie-

Mikroellipsometrie möglich wurden [27]. Elektronische Eigenschaften wie z.B. die Bandlage, die Bandlückenenergie und die Donatorenkonzentrationen sind über Messungen der Elektrodenkapazität $C(U,d)$ und von Photostromspektren ermittelt worden [27],[29]. Die meisten wichtigen ETR, ITR und CBR Reaktionen sind in Abb. 2-7 zusammengefasst.

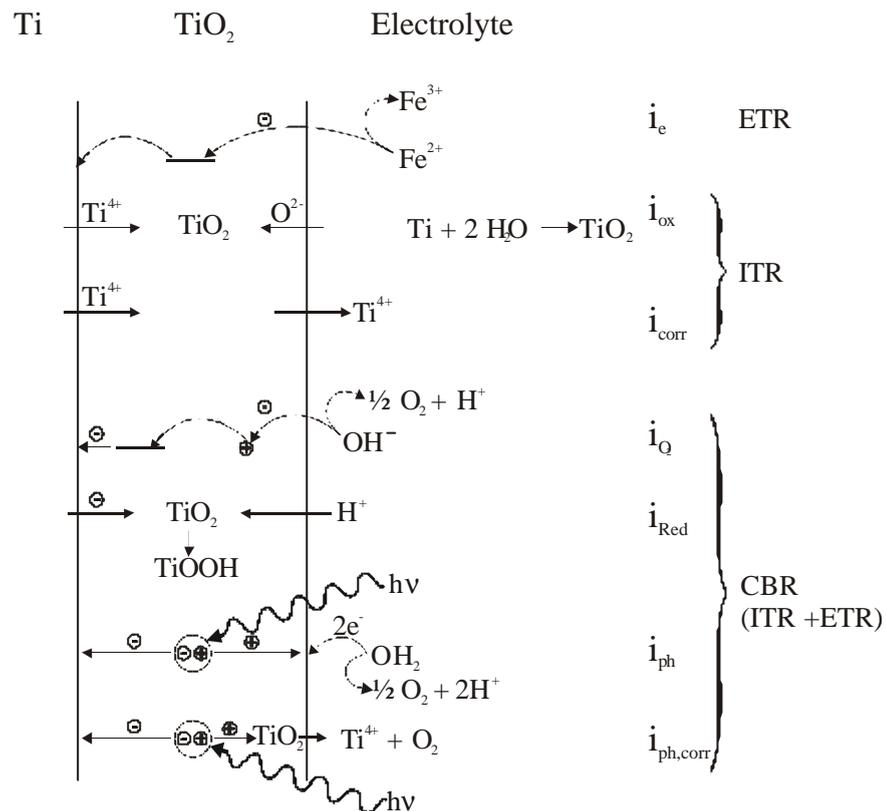


Abb. 2-7: ETR, ITR und kombinierte ETR/ITR (CBR) Reaktionen an einem dünnen n-halbleitenden TiO_2 -Film

Da das normale Pourbaix Diagramm lediglich thermodynamische Daten enthält, die keinen Aufschluss über kinetische Aspekte geben, ist dieses Diagramm erweitert um die entsprechenden elektrochemischen Daten für das Leitungsbandpotential $U_{CB} = E_{CB}/e$, U_{VB} (Valenzband) und U_{FB} (Abb. 2-8).

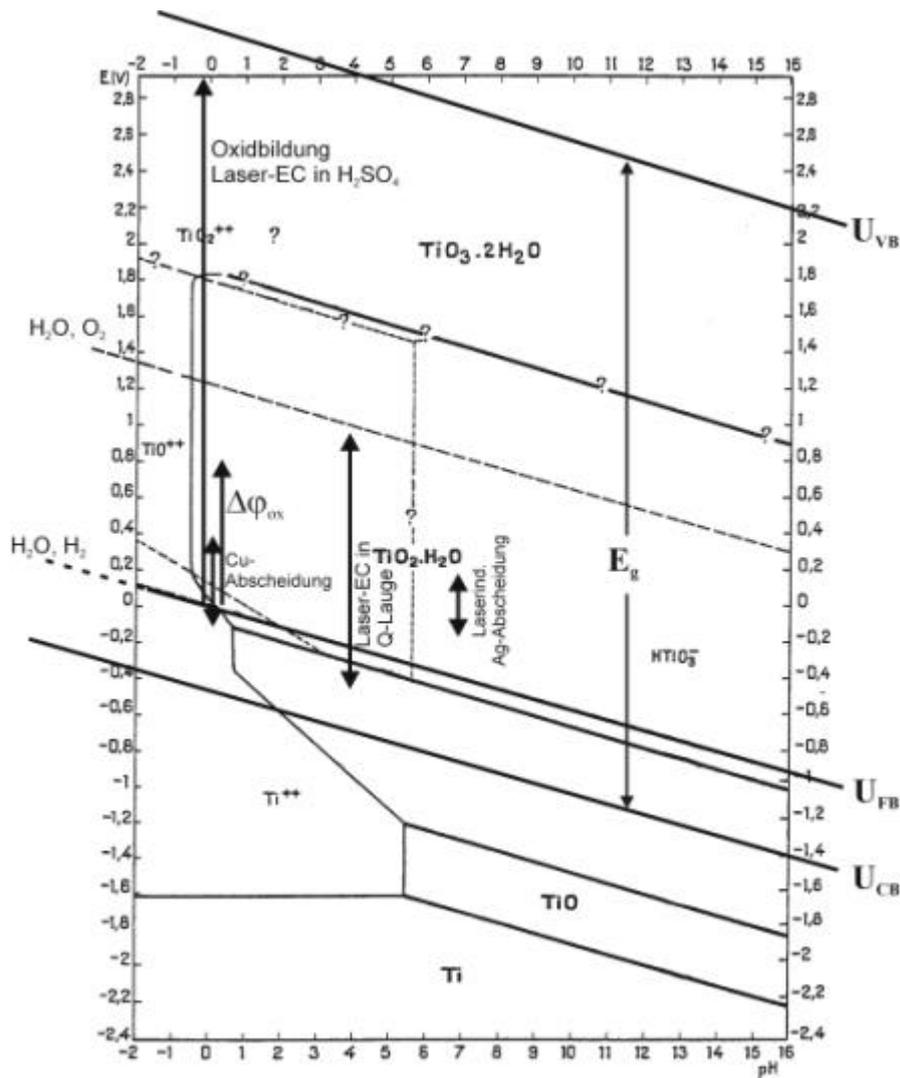


Abb. 2-8: Klassisches Pourbaix Diagramm von TiO_2 , erweitert um das Valenzband- U_{VB} , das Leitungsband- U_{CB} , um das Flachband-Potential U_{FB} und um die Bandlücke E_g und $Dj_{ox}=U-U_{FB}$ [26]. Daten aus [18]. Ebenfalls sind die Bereiche der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eingezeichnet.

Dieses Diagramm zeigt, dass im Falle des Titandioxids kathodische ETR in der Nähe des Flachband-Potentials U_{FB} über das Leitungsband möglich sind, jedoch anodische ETR über das Leitungsband nur bei hohen Potentialen, wenn der elektronische Austausch mit dem Metall möglich ist. Eine quantitative Analyse des Logarithmus der Stromdichte und der reziproken Kapazität der Elektrode $1/C \sim d_{SC}$ zeigt die dominierende Rolle von Tunnelprozessen in der Nähe der unteren Bandkante E_{CB} des Leitungsbandes [29]:

$$\log i = \log i_{\max} + \log W_T = A - \frac{d_T}{d_0} \cong -\frac{d_{sc}}{d_0} = -\frac{DD_0}{d_0 C} \quad \text{Gl. 3}$$

Mit d_T als Tunnelentfernung, d_{sc} als Dicke der Raumladungsrandschicht und D als Dielektrizitätszahl des Oxidfilms. *Gl. 3* stellt eine gute Näherungen dar, jedoch mit der Einschränkung, dass alle Konstanten von der Substratstruktur und der Kornorientierung abhängig sind.

2.5.1 Ionentransferreaktionen

Im Falle von Titan verläuft die anodische Oxidschichtbildung ausschließlich über eine Ionentransferreaktion. Wie in Abb. 2-7 gezeigt, liegt dieser Oxidschichtbildung folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Die Ionentransferreaktionen finden an der Phasengrenze Oxid/ Elektrolyt statt und können über die Butler-Volmer Gleichung unter Einbezug des Potentialabfalls an der Phasengrenze $\Delta\phi_H$ oder der Überspannung $\eta_H = \Delta\phi_H^0 - \Delta\phi_H^{00}$ beschrieben werden [21]:

$$i_H = i_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\mathbf{a}zF \cdot \mathbf{h}_H}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\mathbf{a})zF\mathbf{h}_H}{RT}\right) \right\} \quad \text{Gl. 4}$$

Wenn man aufgrund der vergleichsweise niedrigen Widerstände die Potentialabfälle an den Phasengrenzen Halbleiter/ Elektrolyt bzw. Halbleiter/ Metall vernachlässigt, bedeutet dies, dass der überwiegende Teil des Potentialabfalls in der dünnen halbleitenden Oxidschicht stattfindet $\Delta\phi_{ox} \approx U - U_{FB}$. Bei einer Schichtdicke von wenigen nm und einer angelegten Spannung von wenigen V ergeben sich damit Feldstärken $E \approx \Delta\phi_{ox}/d$ (oder $E \approx \Delta\phi_{ox}/d_{sc}$ für Halbleiter [23]) von mehreren 10^6 V/cm. Da für das Oxidwachstum Ionen durch die Oxidschicht wandern müssen, wurde das Hochfeldmodell entwickelt, welches das Oxidwachstum als thermisch aktivierten, feldunterstützten Sprung erklärt ([38], [39]). Nach diesem Modell können die Ionen sich durch Sprünge zu benachbarten Fehlstellen und Zwischengitterplätzen be-

wegen. Hierfür ist die Anregungsenergie W erforderlich, die zunächst für alle Richtungen gleich ist. Durch Anlegen einer Spannung tritt eine Richtungsbevorzugung durch Absenken des notwendigen Energiebetrages für diese bestimmte Richtung ein. Danach ergibt sich als Beziehung zwischen Stromdichte und Feldstärke der von Verwey [38] aufgestellte Zusammenhang:

$$i = d_x n r \cdot e \frac{W}{RT} \left[e^{\frac{a d_x z F E}{RT}} - e^{-\frac{(1-a) d_x z F E}{RT}} \right] \quad \text{Gl. 5}$$

d_x : Sprungabstand

ν : Frequenz

z : Ladungszahl der Ionensorte

F : Faraday-Konstante

E : Feldstärke, α : Transferkoeffizient

$\rho = czF$ (Konzentration der beweglichen Ionen)

Bei ausreichender Feldstärke kann die Rückreaktion vernachlässigt werden, so dass sich die Gleichung vereinfacht zu:

$$i = i_0 \cdot e^{bE} \quad \text{mit } i_0 = d_x n r \cdot e^{-\frac{W}{RT}} \quad \text{und } b = \frac{a d_x z F}{RT} \quad \text{Gl. 6}$$

Nach dem Hochfeldmodell ist demnach die Stromdichte exponentiell vom angelegten Feld abhängig. Für potentiodynamische Messungen mit $dU/dt = \text{const.}$ folgt aus Gl. 5 bei konstantem Vorschub ($E = \text{const.}$) auch ein konstantes Wachstum. Es gilt:

$$\Delta d_{Ox} = k \cdot \Delta U \quad \text{Gl. 7}$$

Hierbei ist k der Schichtbildungsfaktor in nm/V . Vereinfachte Modelle zu Gleichungen 6 bis 8 sind in Abb. 2-9 gezeigt.

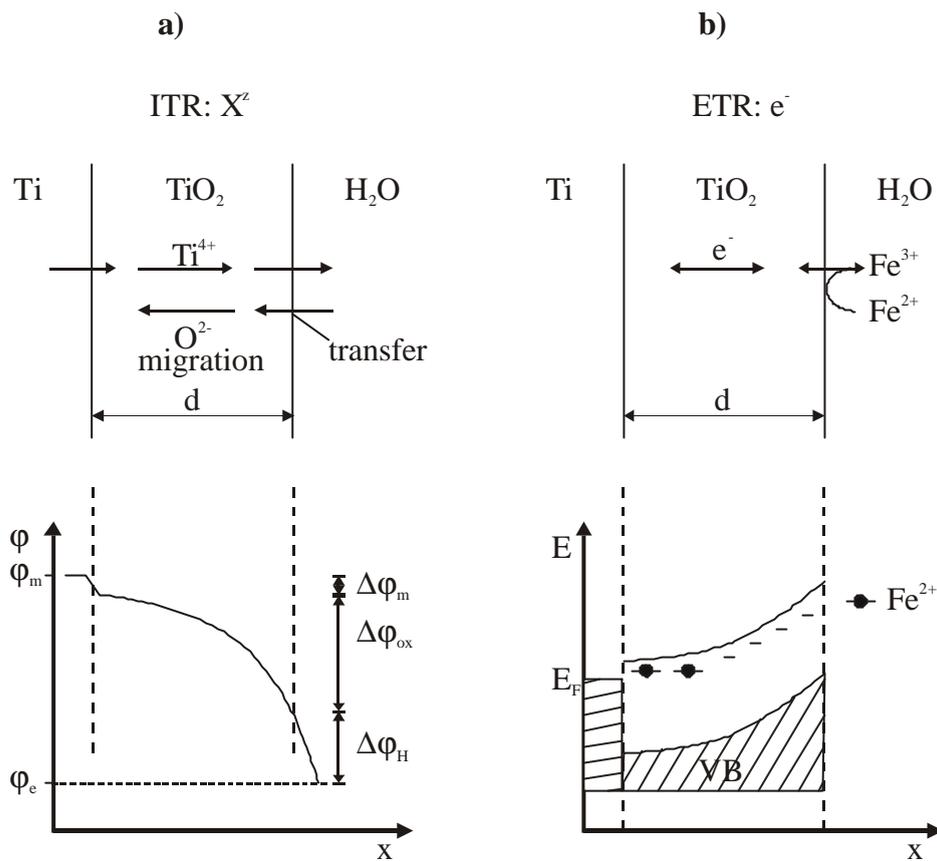


Abb. 2-9: Zwei verschiedene physikalische Modelle für ITR- und ETR-Reaktionen. A) ITR durch den Oxidfilm und daraus resultierender Potentialabfall. B) Bandstrukturmodell der Phasengrenze mit einem $Fe^{2+/3+}$ Redoxpaar [26].

Das Hochfeldmodell macht zwar Aussagen über das feldstärkeabhängige Oxidwachstum, jedoch gibt es keine Auskunft, an welcher Stelle das Wachstum stattfindet. Prinzipiell kann das Wachstum durch eine Migration der Metall-, Sauerstoffionen oder beider Ionensorten erklärt werden. Hierbei wird der Anteil der an der Reaktion beteiligten Ionensorte mit der Überführungszahl t gekennzeichnet. t^+ entspricht der Überführungszahl der Metallionen, t^- der Überführungszahl der Sauerstoffionen. Cabrera und Mott gingen davon aus, dass das Oxidwachstum an der Phasengrenze Metall/ Oxid stattfindet, d.h. $t^-=1$, Güntherschulze und Betz hingegen gingen davon aus, dass das Wachstum innerhalb der Oxidschicht stattfindet, d.h. unter Migration beider Reaktionspartner d.h. t etwa 0,5 [39].

Gemäß dem detaillierten Modell über Oxidfilme von Vetter [21] muss der Potentialabfall an der Phasengrenze in drei Teilabfälle unterteilt werden und zwar in den Potentialabfall an der Phasengrenze Metall/ Oxid $\Delta\phi_m$, den Potentialabfall an der Phasengrenze Oxid/ Elektrolyt $\Delta\phi_H$ und in den Potentialabfall im Oxid $\Delta\phi_{ox}$:

$$\Delta j_{m,e} = \Delta j_m + \Delta j_{ox} + \Delta j_H \quad \text{Gl. 8}$$

Die pH-Abhängigkeit ergibt sich aus dem Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^-_{\text{ad}} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{O}^{2-}_{\text{ox}} + 2\text{H}^+$ zu:

$$\Delta j_H^0 = \Delta j_H^{00} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad \text{Gl. 9}$$

Dies ist schematisch für einen n-Halbleiter in Abb. 2-10 wiedergegeben. $\Delta\phi_m$ ist normalerweise konstant und wird im Folgenden vernachlässigt. Die Separation der einzelnen Potentialabfälle spiegelt sich auch bei den Elektrodenkapazitäten wieder.

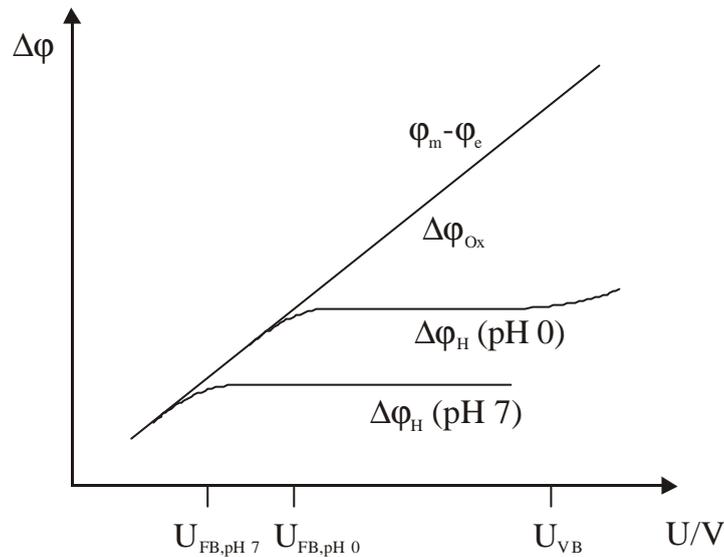


Abb. 2-10: Schematisches Diagramm eines n-Halbleiters. Es zeigt den Potentialabfall Metall/ Elektrolyt (j_m - j_e), innerhalb des Oxides Δj_{ox} und Oxid/ Elektrolyt Δj_H als Funktion des Polarisationspotentials U . Δj_H ist für Eisen einmal für einen sauren und einmal für einen neutralen Elektrolyten skizziert [26].

Für den Spezialfall einer anodischen Polarisation eines n-halbleitenden Oxidfilms kann die Gesamtkapazität C durch die des Oxidfilmes oder durch die Kapazität der Helmholtzschicht am Flachbandpotential angenähert werden:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_m} \approx \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} \approx \frac{1}{C_{ox}} \quad \text{Gl. 10}$$

2.5.2 Elektronentransferreaktionen (ETR)

Äußere (outer-sphere) ETR können über die Tunnelwahrscheinlichkeit W und die Verteilungsfunktion der elektronischen Zustände gemäß der Gurney-Gerischer Theorie beschrieben

werden (für Passivfilme [18], [24] und [25]). Gemäß dieser Theorie ergibt sich z.B. die anodische Stromdichte zu:

$$i_+ = e \int W \cdot D_{vac}(ox) \cdot D_{red}(E) dE \quad \text{Gl. 11}$$

Bei n-Halbleitern finden ET Reaktionen meist über das Leitungsband statt. Bei niedrigen Donatorkonzentrationen N ist die anodische Teilstromdichte $i_+ \approx 0$ und $b = \infty$, bei höheren Donatorkonzentrationen fließt ein kleiner Strom über Resonanztunnel-Prozesse und es resultieren b -Faktoren $b < 1V$ [24]. Kathodische Prozesse finden in der Nähe des Flachbandpotentials statt und besitzen kleine b -Faktoren von $b = 60-100mV$.

2.5.3 Kombinierte Reaktionen (CBR)

Kombinierte Reaktionen sind komplexe Reaktionen unter Beteiligung von Elektronen, Oberflächenzuständen und unter Beteiligung der Ionen des Elektrolyten. Die Sauerstoffentwicklung ist hierfür ein gutes Beispiel. Die Stromdichte i bzw. die Rate v können von mehreren anderen Größen abhängig sein: $v, i = f(c_{SS}, N_D, \Delta\phi_{ox}, \Delta\phi_H, \dots)$. Weitere Beispiele werden später noch diskutiert. In Abb. 2-7 wurden verschiedene Arten kombinierter Reaktionen beschrieben. Die Interkalation von Protonen hängt von $\Delta\phi_H$ und $\Delta\phi_{ox}$ ab. Jedoch setzen sie ebenfalls eine Bewegung von Elektronen voraus, die von $\Delta\phi_{ox}$ abhängt. Die Interkalation von Protonen ist in [36] beschrieben; hier wurde gezeigt, dass Protonen bei negativen Potentialen in die Passivschicht interkalieren und bei hohen anodischen Potentialen wieder entfernt werden.

Betrachtet man die Sauerstoffentwicklung auf TiO_2 , so stellt man fest, dass diese nur auf Körnern mit einem Eulerwinkel $<60^\circ$ auftritt und in diesen Fällen ebenfalls nur bei Polarisationspotentialen oberhalb von $3V$. Daraus folgt, dass bei anodischen Potentialen $U_{ox} < 3V \approx U_{VB}$ die Sauerstoffbildung und damit das elektronische Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt blockiert ist. Bei höheren anodischen Potentialen ist eine Sauerstoffentwicklung auf polykristallinem Titan möglich, jedoch weitaus schwächer im Vergleich zu den leitfähigen Oxidfilmen. Mikroelektrochemische Messungen zeigen, dass ein langsamer Elektronenaustausch durch das Titandioxid auf (0001) orientierten Körnern möglich ist, jedoch nicht auf (HK10) [27]. Dies ist schematisch in Abb. 1-1 wiedergegeben. Hierbei sind ebenfalls wieder Tunnelprozesse relevant, jedoch müssen Oberflächenzustände und ITR an der Oberfläche ebenfalls berücksichtigt werden [24].

2.6 Lokalisierung Elektrochemischer Methoden:

Zur Lokalisierung von elektrochemischen Methoden im Mikro-Maßstab stehen unterschiedliche Ansätze zur Verfügung [20]. Grundsätzlich unterscheidet man hierbei zwischen den maskenlosen Techniken und den Maskenverfahren. Bei den maskenlosen Verfahren geschieht die Lokalisierung der elektrochemischen Reaktionen z.B. durch partielle Bestrahlung mit einem Laser oder durch Verwendung einer Sonde. Hierbei sind einerseits STM- und AFM-Modifizierungen von Oberflächen gemeint, andererseits fallen Methoden wie z.B. Aufsatzmikrozellen, scanning-droplet-Methode und andere Kapillarmethoden als etwas „gröbere“ Vertreter in diese Kategorie. Die Maskenverfahren beinhalten Oberflächenmodifizierungen über Photoresiste und die Verwendung von vorgefertigten Masken, die auf die Oberfläche aufgesetzt werden, also nicht fest mit dieser verbunden sind. Die maskenlosen Verfahren haben im allgemeinen den Vorteil der variableren Handhabung, haben jedoch in der Regel gegenüber den Maskenverfahren Defizite im Bereich der Randschärfe, d.h. meistens keinen scharf begrenzten Bereich. Dies kann für Oberflächenmodifizierungen von sekundärer Bedeutung sein, für die lokale Analyse einer Oberfläche wirkt sich diese Inhomogenität störend aus.

2.7 Laserelektrochemie

Die Laserelektrochemie hat in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Dies liegt zum einen an dem stark gestiegenen Interesse der Modifizierungsmöglichkeiten von Halbleitersubstraten, insbesondere Silizium, andererseits an der stark gestiegenen Anzahl an Lasertypen für diverse Anwendungen. Langwellige, sehr energiereiche CO₂-Laser können mit Leistungsdichten über 10 MW/cm² aufwarten, wodurch sie in der Industrie große Beliebtheit zum Schweißen, Schneiden oder Lasersintern sogar für keramische Werkstoffe erlangt haben. An der anderen Seite der Intensitätsskala befinden sich die leistungsschwachen Laser, wie z.B. Diodenlaser. Im Mittelfeld befinden sich die für analytische Methoden (Laser-Raman, SERS-Raman u.a.). Hierfür lassen sich wellenlängenmodifizierbare Farbstofflaser einsetzen. Für die Modifizierung von halbleitenden TiO₂-Schichten wird im Rahmen dieser Arbeit ein Argon-Ionen Laser mit intra-cavity KDP-Frequenzverdoppler eingesetzt. Der Ar⁺-Laser liegt bei einer Fokussierung auf etwa 10 µm beim Einsatz auf 514 nm bei 10⁵-10⁶ W/cm², auf 257 nm bei 10³-10⁴ W/cm².

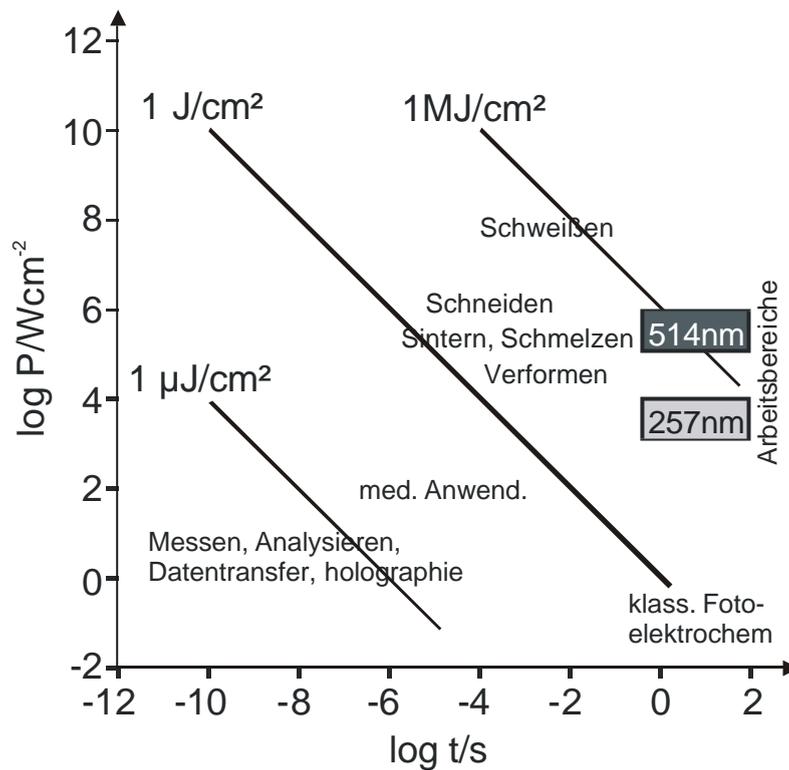


Abb. 2-11: Doppeltlogarithmische Auftragung des Arbeitsbereiches Leistung/Pulsdauer. Argon-Laser auf 514 nm (Feld „Ar⁺“) und bei 257 nm (Feld „UV“) sind ebenfalls eingezeichnet [7].

In früheren Arbeiten [47] wurde bereits der Effekt der Laserkorrosion beschrieben. Hierbei wurde im wesentlichen eine vorpolarisierte Titanprobe mit einer Oxidschicht zwischen etwa 10 und 50 nm Dicke mit Laserlicht oberhalb der Bandlückenenergie von 34 eV, zumeist $\lambda=257$ nm, unter Verwendung von 0,5 M Schwefelsäure bestrahlt. Bei gleichzeitigem Anlegen eines anodischen Potentials zwischen 0V und +3V wurde dann in Abhängigkeit von der Kornorientierung im Potentialbereich unterhalb von 1 V ein Bereich gefunden, in dem es zu einem korrosiven Abtrag der Oxidschicht kommt. Bei höheren Potentialen als diesem Schwellpotential kommt es zu laserinduziertem Oxidwachstum.

Als Erklärung zu diesem Effekt ist u.a. ein Korrosions-Ausfällungsmechanismus möglich, bei dem bei der Laserbestrahlung Ti^{4+} Ionen durch das gleichzeitig anliegende anodische Potential in den Elektrolyten migrieren. Mit steigendem anodischen Potential erhöht sich die Migrationsrate der Ti^{4+} Ionen durch die Oxidschicht, bis bei einem Schwellpotential das Löslichkeitsprodukt für Ti^{4+} Ionen lokal überschritten wird und es so zur Ausfällung und damit zur Laseroxidbildung kommt. Hierdurch wird für die Laseroxidbildung ein vorheriger Laserkorrosionsschritt vorausgesetzt.

3 Experimentelles

3.1 Allgemeines

Alle Cyclovoltamogramme und Kapazitätsmessungen werden – sofern nichts anderes vermerkt ist - in Dreielektroden-Anordnung in 0,5 M Schwefelsäure mit 50 mV/s Vorschub und einer Quecksilber(I)-sulfatelektrode als Bezugslektrode aufgenommen.

3.2 Proben

Aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten ortsauflösenden Methoden kommt der Mikrostruktur der Titanproben eine besondere Bedeutung zu. In Tabelle 2 sind die verwendeten Titanprobentypen und deren relevante Eigenschaften aufgelistet.

Titan kristallisiert unter Normalbedingungen in hexagonal-dichtester Metallatompackung α -Ti, oberhalb von 882,5 °C mit kubisch-innenzentrierter Packung β -Ti [1]. Bei Legierungen mit Kobalt und Nickel kann, je nach Gehalt, die Umwandlungstemperatur unterhalb der Raumtemperatur absinken, jedoch sind bei den verwendeten Proben mit 99,6%iger Reinheit diese Metalle nicht in dafür ausreichender Konzentration vorhanden [48].

Bezeichnung	Reinheit	Umformung/ Behandlung	Gefüge	Hersteller
Ti-Feinkorn	99,6 %,	Draht \varnothing 1 mm, gezogen und Blech 2 x 2 mm, gewalzt und gestanzt	polykristallin, mittlerer Korn- durchmesser \approx 20 μm	GOODFELLOW
Ti-Grobkorn	s.o.	zu Stange gegossen, getempert (140 h bei 880°C, /Michaelis 1994/) und auf 2 mm Scheiben- dicke abgedreht	polykristallin, mittlerer Korndurchmesser \approx 200 μm	Gießerei E & S LOHAUS, Mayen

Tabelle 2: Verwendete Probentypen und deren Charakterisierung

Die Verunreinigungen der verwendeten Titanproben verteilen sich auf folgende Elemente (Angaben von GOODFELLOW):

Art der Verunreinigung		Anteile laut Hersteller	
Al	~ 0,05 %	Si	~ 0,02 %
Co	~ 0,0002 %	Sn	~ 0,02 %
Cr	~ 0,05 %	Ta	~ 0,001 %
Cu	~ 0,02 %	V	~ 0,05 %
Fe	~ 0,03 %	C	~ 0,02 %
Mg	~ 0,002 %	H	~ 0,003 %
Mn	~ 0,05 %	N	~ 0,008 %
Ni	~ 0,05 %	O	~ 0,2 %

Tabelle 3 : Verunreinigungen der Ti-Proben (gem. GOODFELLOW)

Die makroskopischen kristallografischen Eigenschaften der Probe hängen in starkem Maße von ihrer Fertigung und ihrer Vorbehandlung ab. Bei diesen verwendeten polykristallinen Proben ist die Orientierung der Oberflächenkristallite nicht statistisch verteilt, wie z.B. bei einer gegossenen Probe, da diese Proben direkt nach der Fertigung kalt gewalzt, bzw. bei Drähten gezogen werden. Daher führen texturabhängige Untersuchungen auf Ti-Proben gleicher Reinheit nicht zwangsläufig zu gleichen Ergebnissen wie später in Kapitel 5.3 noch genauer beschrieben wird.

3.3 Photoresisttechnik zur lokalen Begrenzung elektrochemischer Reaktionen

Prinzipiell kann man bei der Präparation von Passivfilmen im Mikromaßstab auf Metalloberflächen drei Wege einschlagen, die im Folgenden genauer diskutiert werden:

- Herstellung der Photolackelektrode und anschließende (mikroskopische) TiO₂-Schichtbildung im nl-Elektrolyttropfen gezielt auf einer Elektrode (diese kommt hier zur Anwendung)

- Herstellung der Photolackelektrode und anschließende (makroskopische) TiO₂-Schichtbildung durch Eintauchen in ein Becherglas mit Elektrolyt
- Zunächst TiO₂-Schichtbildung mit anschließender Mikroelektrodenpräparation

Die zweite Methode, in der die Schicht nach erfolgter Mikroelektrodenpräparation im Becherglas erzeugt wird, führt zum großflächigen Abplatzen des Resists, obwohl alle Versuchsparameter wie Elektrolyt, Gegen- und Bezugselektrode, Vorschubgeschwindigkeit und Umkehrpotential wie in der ersten Methode (nl-Tropfen) gewählt werden. Im nl-Tropfen hält jeder der verwendeten Photoresiste Spannungen von 30 V aus; bei der makroskopischen Methode löst der Resist sich schon unterhalb von 10 V stellenweise ab, bei 30 V ist er nur noch stellenweise auf der Probe vorhanden. Mögliche Gründe für dieses Phänomen liegen in der Feldlinienverteilung des elektrischen Feldes oder durch lokale Erniedrigung des pH-Wertes an der Oberfläche der Mikroelektrode bei Anlegen einer anodischen Spannung. Bei der nl-Tropfenmethode befinden sich Arbeits- und Gegenelektrode so nahe beieinander, dass die an der Arbeitselektrode gebildeten H⁺-Ionen und die an der Gegenelektrode gebildeten OH⁻-Ionen sich durch Diffusion gegenseitig neutralisieren können. Bei der makroskopischen Anordnung sind jedoch Arbeits- und Gegenelektrode so weit voneinander entfernt, dass dies nicht so schnell möglich ist. Es kommt hierbei zu einem Absinken des pH-Wertes vor der Mikroelektrode, wodurch der Resist an den Rändern angegriffen wird.

Die dritte Methode fällt hier deshalb außer Betracht, da man an schon gebildeten Schichten höchstens noch Kapazitätsmessungen zur Bestimmung der Elektrodenfläche durchführen kann und damit die experimentellen Möglichkeiten zu stark eingegrenzt sind.

3.3.1 Verwendete Photoresiste

Je nach geforderter Elektrodengröße der Photolackelektroden ist die Verwendung eines speziellen Photoresists zu empfehlen. Hierbei gilt als Faustregel, dass je kleiner die Mikroelektroden sein sollen, desto dünner sollte auch der Photolack sein. Die Dicke des Resistes lässt sich einerseits durch die Wahl des Lackes beeinflussen, andererseits aber auch durch die Umdrehungsgeschwindigkeit beim spin-coating (siehe auch Abb. 3-3). Auf der anderen Seite steht die mechanische Belastbarkeit der Resist-Filme, die mit steigender Dicke zunimmt. Daher ist es in der Regel von Vorteil, einen möglichst dicken Resist zu verwenden, natürlich unter der Voraussetzung, dass die geforderte Randschärfe gewährleistet ist. Zur Herstellung der Photoresistelektroden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurde mit drei unterschiedlichen Positiv-Photoresisten der Fa. SHIPLEY gearbeitet, deren Kenndaten sowie die des Entwicklers in Tabelle 4 aufgelistet sind:

Bezeichnung	Lösemittel	D	s [W×cm]	Filmdicke	Belichtungs-Wellenl.
S-1813 SP 15	Propylenglycol-	1,5	>10 ¹²	1-3 µm	Hg-I
S-1806	Methyletheracetat	1,5		0,4-0,7 µm	Hg-I
SPR-3008	Ethylacetat	1,6		0,6-1,1 µm	Hg/poly-chromatisch
MF-3113 (Entwickler)	Tetramethylammoniumhydroxid		Entwicklungszeit :	60 s	

Tabelle 4: Verwendete Photoresiste und Entwickler (Katalog SHIPLEY)

Die Resiste S-1813 und S-1806 unterscheiden sich hauptsächlich durch einen größeren Anteil an Lösemittel beim S-1806, wodurch sich dieser auf einem Spin-Coater dünner ausspinnen läßt. Der SPR-3008 besitzt ein besseres Ausspinverhalten, was zu homogeneren und defektfreien Schichten führt. Des weiteren bietet er bessere Adhäsion und ein besseres Auflösungsvermögen im Vergleich zum S-1806 oder S-1813.

3.3.1.1 Photoresiste als isolierende Barrieren

Bei Photoresisten unterscheidet man zunächst zwei grundlegende Typen, den Positiv- und den Negativ-Resist. Beim Positiv-Resist wird beim Entwicklungsschritt der Resist an den belichteten Stellen entfernt, beim Negativ-Resist werden im Entwicklungsschritt die zuvor nicht belichteten Stellen abgelöst. Mit diesen zwei Typen werden bisher alle lithographischen Problemstellungen gelöst. Mit den auf eine dieser Arten freigelegten Oberflächen wird anschließend entweder ein additiver Schritt (z.B. lift-off Prozeß) oder ein subtraktiver Schritt (z.B. Platinenätzen) durchgeführt. Daher muss der Photoresist das darunter liegende Material sowohl vor chemischen als auch vor elektrischen Einflüssen schützen. Dadurch bedingt besitzt er, je nach Art, eine hohe alkalische oder saure Resistenz, gute, substratspezifische Adhäsion am Untergrund (um Unterwandern oder Ablösen zu verhindern) und einen hohen spezifischen Widerstand.

3.3.1.2 Zusammensetzung des Positiv-Photoresistes

Photoresiste bestehen aus drei Hauptbestandteilen:

- Matrixkomponente

- Photoaktive Komponente (PAC)
- Lösemittel

Chemisch gesehen besteht die Matrixkomponente aus einem niedrigmolekularen Bake-lit®-ähnlichen Kresol-Formaldehyd Kondensationspolymer mit etwa folgender Struktur:

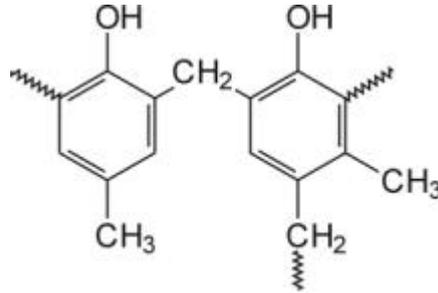


Abb. 3-1: Struktur der Matrixkomponente

Die photoaktive Komponente ist in Positivresisten ein Diazo-naphtochinon-sulfonatester (NDS). Diese Verbindung setzt sich über eine photochemisch induzierte Wolff-Umlagerung zur Carboxylsäure um, die im Gegensatz zum Ester in Basen löslich ist.

3.3.2 Herstellung von Photoresist-Mikroelektroden

Die Herstellung der Photolackelektroden erfolgt anhand des Schemas, das in Abb. 3-2 gezeigt ist und in den folgenden Abschnitten erläutert wird.

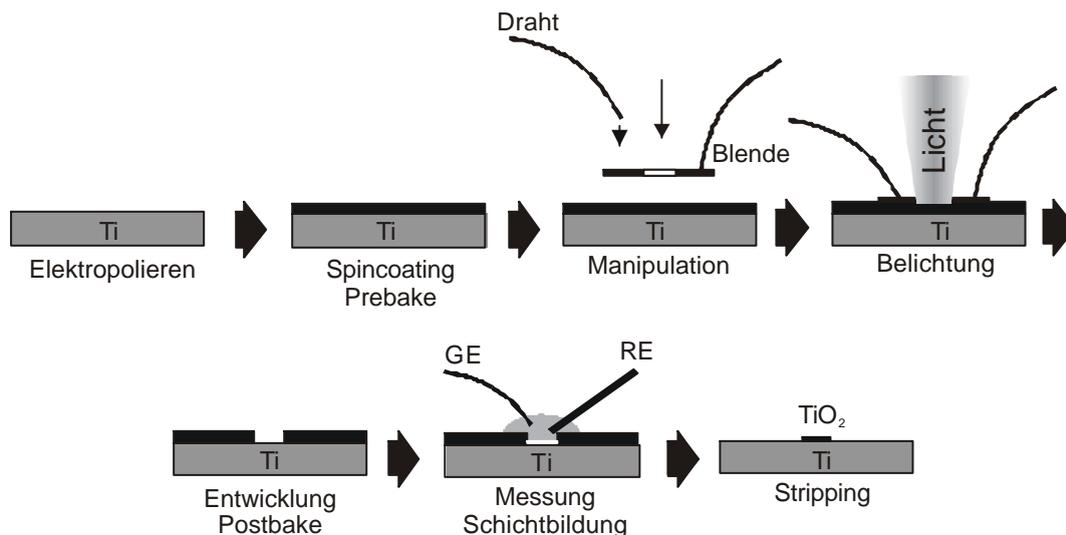


Abb. 3-2: Verfahrensdigramm zur Herstellung von Mikroelektroden auf Titan mittels Photoresisttechnik

3.3.2.1 Spincoating

Die Titanproben werden wie in Kapitel 3.5 beschrieben vorbereitet und anschließend im Ultraschallbad gereinigt. Während es in der Halbleiterfertigung üblich ist (und auch vom Hersteller der Photoresiste empfohlen wird), die dort zu beschichtenden Si-Wafer zuvor mit einem Primer bzw. Haftvermittler auf Hexamethyldisilazan (HDMS)-Basis zu bedecken, um eine bessere Haftung des Resistes auf dem Wafer zu erzielen, muss dieser Schritt bei der Herstellung von Titanelektroden ausgelassen werden, da die HDMS-Komponente die späteren elektrochemischen Messungen stören würde. Die HDMS-Komponente bildet als Silan Bindungen zur SiO_2 -Oberfläche des Wafers. Durch die aliphatischen Reste wird dann eine bessere Haftung des organischen Photoresists erzielt.

Zur Beschichtung der Titanprobe mit dem Photoresist wird die Probe in einen Spin-Coater eingespannt. Ab jetzt müssen alle folgenden Schritte bis zur Entwicklung des Photoresists in Rotlicht durchgeführt werden, um unbeabsichtigtes Belichten des Lacks zu vermeiden. Der Photoresist wird auf die ruhende Probe aufgetragen, danach wird schnellstmöglich auf eine Endgeschwindigkeit beschleunigt, die je nach Resist zwischen 4500 und 6000 Upm liegt. Dieser Schritt bestimmt die Dicke des Films. Die Hersteller solcher Resiste geben Daten an, mit denen die Resistdicke aus der Umdrehungszahl bestimmt werden kann.

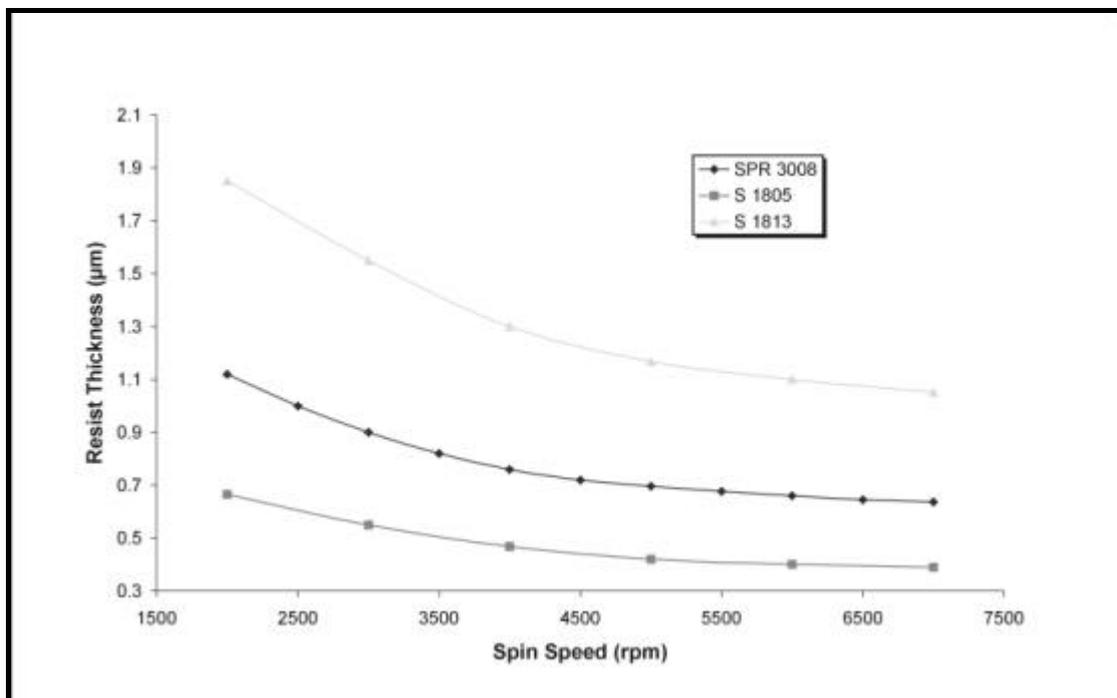


Abb. 3-3: Durchschnittliche Resistdicke (auf Si-Wafer) in Abhängigkeit von der Spinn-Geschwindigkeit (Herstellerangaben).

Nach 30 s wird die Probe automatisch abgebremst; während dieser Zeit ist der größte Anteil des im Resist enthaltenen Lösemittels verdunstet. Bei der Präparation muß darauf geachtet werden, dass Probe und Spin-Coater möglichst staubfrei sind, da die Staubteilchen im Resist festkleben und beim Ausspinnen zu Unregelmäßigkeiten in der Resistdicke durch Ausbildung von Strömungsprofilen führen. Darüber hinaus erschweren Verunreinigungen das Wiederfinden der kleinen Elektroden nach dem Entwicklungsschritt erheblich.

3.3.2.2 Prebake

Die beschichtete Probe wird nun im Trockenschrank bei etwa 90 °C für 60 s erhitzt. Dies geschieht durch Auflegen der Probe auf eine im Ofen befindliche Aluminiumplatte (*hot-plate-Prinzip*), wodurch das Erhitzen der Probe von innen nach außen stattfindet. Dieser Prozessschritt soll folgendes bewirken:

- Reduzierung des Lösemittelanteils
- Ausheilen von Spannungen innerhalb des Resistes und zwischen Resist und Metalloberfläche
- Verbesserung der Adhäsion des Resistes am Substrat

Die vom Hersteller angegebene Temperatur von 90°C ist nur ein Richtwert, jedoch führt zu kurzes Erhitzen bei zu niedrigen Temperaturen dazu, dass zuviel Lösemittel im Resist bleibt. Dies führt zu Problemen beim Entwicklungsschritt, da hier dann nicht nur die belichteten Bereiche abgelöst werden, sondern auch unbelichtete Bereiche angegriffen werden. Andererseits führt zu langes Erhitzen bei Temperaturen > 130 °C zu einer oxidativen Schädigung der photoaktiven Komponente (PAC), wodurch die Lichtempfindlichkeit des Films abnimmt.

3.3.2.3 Manipulation/ Belichtung

Diesem Schritt kommt das meiste Gewicht bei der Herstellung von Photolackelektroden zu. Bei der Belichtung muss auf verschiedene Dinge geachtet werden.

- Die verwendete Blende muss möglichst plan auf der Oberfläche aufliegen, da sonst keine runden Elektroden, sondern ovale entstehen. Dies wird dadurch erreicht, dass die Blende, die an einem dünnen (100 µm) Golddraht angeklebt ist, auf der anderen Seite der Klebestelle mit einem stabileren (200 µm) Platindraht angedrückt wird. Hierbei ist äußerste Vorsicht geboten, da bei zu starkem Andruck der Resist oder die extrem empfindliche Dünnschichtblende beschädigt wird.

- Die Elektroden müssen mindestens einen Abstand von etwa 2 mm zum Rand der Probe haben, da erst ab hier der Photoresist eine gleichmäßige Dicke besitzt, sonst entstehen bei gleichen Belichtungszeiten aufgrund niedrigerer Filmdicke größere Elektroden (s.u.). Die Randzone lässt sich bei den dünneren Resisten S 1805 und SPR 3008 gut durch die unterschiedlichen (Interferenz-) Farben erkennen.

Beim Belichtungsprozess wird das Licht einer 75 W Hg-Bogenlampe über ein Lichtleiterkabel in das Mikroskop eingekoppelt und die Probenoberfläche durch die Lochblende beleuchtet. Zur Belichtungsdauer können keine allgemeinen Angaben gemacht werden, da sich diese nach der Beleuchtungsstärke auf der Probe, der Fokussierung des Lichtstrahls durch das Mikroskop, der Reflektivität des Substrats und anderen Parametern richtet. Daher ist eine Optimierung an das System unerlässlich. Die Belichtungszeiten liegen je nach Lack zwischen 10s und einer Minute bei hochreflektierenden Materialien; bei gering reflektierenden Materialien ist die Belichtungszeit generell höher.

Als Masken werden zwei unterschiedliche Typen verwendet. Die Platin-Iridium Lochblenden mit Lochdurchmessern von 100 μ m bis herunter zu 5 μ m haben den großen Vorteil der guten mechanischen Stabilität gegenüber den Golddünnschicht-Blenden mit einem Lochdurchmesser von 2 μ m. Die Golddünnschichtblenden bestehen lediglich aus einem Trägerring, an den eine hauchdünne Goldfolie angeklebt ist, in deren Mitte sich das Loch befindet. Diese Folie ist mechanisch extrem empfindlich und reißt sehr schnell ein, weshalb diese Blenden nur in Sonderfällen zum Einsatz kommen, wo eine Ortsauflösung von weniger als 5 μ m erforderlich ist.

3.3.2.4 Entwicklung

Beim Belichten entsteht, wie in Kapitel 3.3.1.2 schon ausführlich behandelt, aus der photoaktiven Komponente (PAC) eine Carboxylsäure, die sich im alkalischen Medium des Entwicklers löst. Dieser Entwickler ist ein metallionenfreier Entwickler (wichtig um Kontamination der Elektrodenoberfläche mit Fremdionen zu vermeiden) auf Basis organischer Amine in wässriger Lösung (pH > 10). Der hohe pH-Wert des Entwicklers stellt bei der Verwendung von Titan als Elektrodenmaterial kein Problem dar. Jedoch können mit Metallen, die einen amphoteren Charakter aufweisen wie z.B. Aluminium, Zink, Eisen usw. Reaktionen stattfinden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Probe in Kontakt mit dem Entwickler zu bringen:

- Spray-puddle: Die Probe wird für die Zeit der Entwicklung mit Entwickler besprüht

- Static puddle: Entwicklung des Resistes durch Einlegen der Probe in den Entwickler
- Static puddle/Dwell: wie static puddle, nur dass der Entwickler in Bewegung gehalten wird

In dieser Arbeit wird ausschließlich Methode 3 angewendet, wobei die Entwicklungszeiten bei 60 s (SPR 3008, S 1805) bzw. 120 s (S 1813) liegen. Danach wird gründlich mit entionisiertem Wasser gespült.

Beim Entwickeln muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass die vom Hersteller angegebenen Entwicklungszeiten nicht wesentlich überschritten werden, da alkalische Medien grundsätzlich auch unbelichtete Bereiche angreifen. Daher ist auch die Elektrolytauswahl auf saure bis leicht basische Systeme (pH 1 bis pH 9), die frei von organischen Lösemitteln sein müssen, begrenzt. Bei neutralen bis leicht basischen Elektrolyten sollte bei den geringen Elektrolytvolumina auch eine durch elektrochemische Umsätze hervorgerufene lokale pH-Verschiebung berücksichtigt werden. Selbst bei 0,5 m Schwefelsäure kann die Berührung der Gegenelektrode mit dem Resist bei anodischem Potentialsweep zum Anlösen des Resistes führen, da bei hohen Stromdichten so viele OH⁻ Ionen an der Gegenelektrode entstehen, dass sich der pH Wert lokal ins stark Alkalische verschiebt. Daher sollten neutralen oder leicht alkalischen Elektrolyten unbedingt ein geeigneter Puffer zugesetzt werden.

Hierbei ist zu beachten, dass der Entwickler lediglich ein Entwickler ist und kein Fixierer. Das bedeutet, dass es möglich ist, solange man nicht die ganze Probe dem Licht ausgesetzt hat, nach dem Entwicklungsprozess nochmals Mikroelektroden an anderer Stelle auf der Probe zu präparieren und diese anschließend wieder zu entwickeln. Dies ist besonders nützlich bei der Optimierung der Belichtungszeit, z.B. bei neuer Lampenleistung, anderem Substrat, anderer Optik, usw. Hierbei muss dann nicht nach jedem Fehlversuch der Resist mit dem Remover entfernt werden, sondern die Probe kann mehrfach belichtet werden. Allerdings scheint bei mehr als 3-4 maliger Wiederholung des Entwicklungsprozesses die Sensibilität des Resistes abzunehmen, wahrscheinlich durch Auswaschen der PAC (photoaktiven Substanz) im Entwickler.

3.3.2.5 Post-Bake

Bei diesem Schritt soll durch die schon beim prebake-Schritt angewandte Methode (hot-plate) die Adhäsion zwischen Lack und Substrat verbessert, evl. in den Resist aufgenommenes Wasser und organische Bestandteile aus dem Entwickler und die letzten Lösemittelreste aus dem Resist entfernt werden. Die Temperatur liegt mit 110 °C (für 60 s) etwas höher als

beim prebake-Schritt. Temperaturen oberhalb von 130 °C führen zum Verfließen des Resists und damit zur Erniedrigung der Randschärfe der Mikroelektroden.

3.3.2.6 Messung

Bei der elektrochemischen Messung mit solchen Mikroelektroden wird eine Drei-Elektroden-Anordnung im Mikromaßstab realisiert. Hierzu verwendet man eine dünn ausgezogene Glaskapillare (Durchmesser an der Spitze etwa 5 µm), die an eine kleine Mercurosulphat Elektrode und eine Mikrodosiereinrichtung mit Elektrolytreservoir angeschlossen ist. Diese Kapillare wird an einem Mikromanipulator befestigt und somit kann ein Elektrolyttropfen unter mikroskopischer Kontrolle auf die Probe aufgebracht werden. Weiterhin lässt sich mit Hilfe der Pumpe auch der Tropfendurchmesser während der Messung kontrollieren. Von der anderen Seite wird ein dünner Golddraht, der ebenfalls an einem Mikromanipulator befestigt ist, in den Elektrolyttropfen eingestochen. Damit ist die Drei-Elektroden-Anordnung komplett. Nach erfolgter elektrochemischer Messung kann der Elektrolyt wieder durch die Kapillare aufgesaugt werden. Diese Verfahrensschritte sind nochmals in den folgenden drei Mikroskopaufnahmen dargestellt:

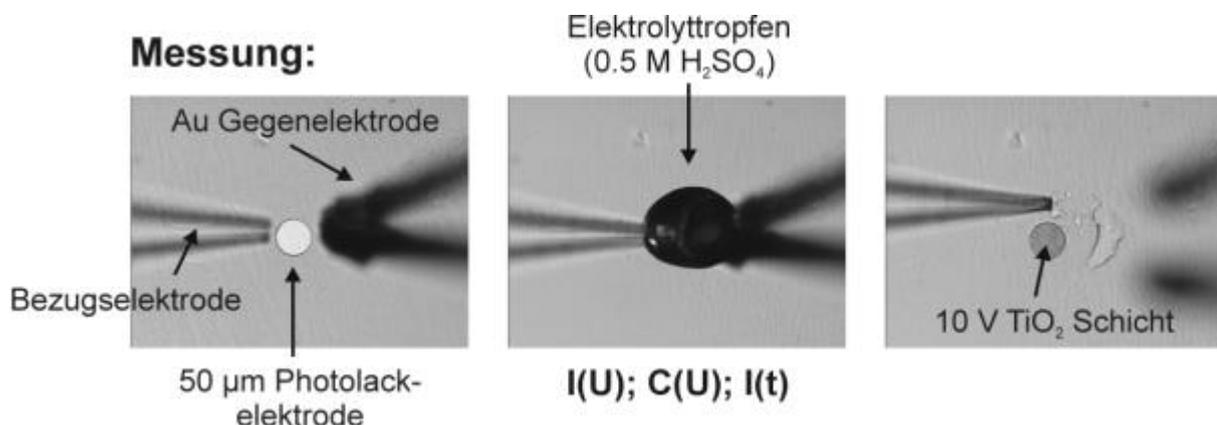


Abb. 3-4: Mikroskopaufnahme einer elektrochemischen Messung an einer 50 µm Photoresistelektrode auf Titan. Deutlich erkennbar ist die Verfärbung der Elektrodenoberfläche nach anodischer Polarisation auf 10V

In Abb. 3-4 lässt sich der sehr gute Randschluss dieser Technik erkennen. Bei Unterwanderung des Resistes während der Polarisation lassen sich Farbveränderungen am Resist erkennen, was hier eindeutig nicht der Fall ist (rechtes Bild). Ebenfalls gut zu erkennen ist die Ausbildung einer Interferenzfarbe durch die 10V Titandioxidschicht im Vergleich zur unpolarisierten Elektrode (linke Aufnahme).

3.3.2.7 Stripping

Nach den elektrochemischen Untersuchungen kann der Resist mit Hilfe eines stark alkalischen Removers (pH >11), entfernt werden. Danach können die elektrochemisch gebildeten Schichten z.B. mit einem AFM charakterisiert werden. Auch dieser Remover wird in der Chipherstellung verwendet, daher muss dieser Arbeitsschritt rückstandsfrei erfolgen, da sich in einem solchen Herstellungsprozess mehr als 10 lithographische Prozesse aneinander reihen können. Durch diesen lift-off Prozess ergibt sich die Möglichkeit, eine optische Flächenbestimmung mit dem Mikroskop durchzuführen. Hierzu wird der durch die Oxid-Interferenzfarbe markierte Bereich herangezogen, der der tatsächlich freiliegenden Elektrodenfläche entspricht. Dies ist deshalb sinnvoll, da die durch Blendentechnik hergestellten Mikroelektroden immer etwas größer sind als der Blendendurchmesser; dies kommt durch Beugung an den Rändern der Blende zustande. Hierbei handelt es sich keineswegs um eine prozentuale Abweichung. Dies ist einzusehen, da die Beugung an einer Kante unabhängig von der Entfernung zur nächsten Kante ist (es sei denn, es handelt sich um einen dünnen Spalt im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts). Vielmehr ist eine Abhängigkeit von der Resistdicke gegeben. Ist der Resist dick, so ist auch das ΔA der Elektrode größer, da die gebeugte Welle unter dem Beugungswinkel weiter in den geometrischen Schattenraum eindringt. Daher wird auch sofort klar, dass man zur Herstellung sehr kleiner Elektroden auch dünnere Photoresiste benötigt, da sich ansonsten die Elektrodenvergrößerung zu stark bemerkbar macht. Bei Elektroden $<10 \mu\text{m}$ sollte daher vor der Berechnung flächenbezogener Größen die tatsächliche Elektrodenfläche ermittelt werden.

3.4 Mikroelektrochemie

3.4.1 Cyclovoltametrie

Cyclovoltamogramme wurden in dieser Arbeit, je nach Elektrodendurchmesser, mit zwei verschiedenen Apparaturen gemessen. Beide sind Eigenbauten des Instituts (Dipl. Ing. M. Schramm); mit dem Messverstärker mit der Bezeichnung „HIDYN“ sind Ströme bis in den pA bei bis zu 10 Messungen pro Sekunde messbar, wobei gleichzeitig Kapazitätsmessungen mit Hilfe der lock-in Technik durchführbar sind. Das zweite, hochempfindliche Messsystem („VELOC“) dient zur Detektion von Absolutströmen bis hinunter in den fA-Bereich. Das hochempfindliche Messsystem wird im Rahmen dieser Arbeit nur für Messungen an Elektroden mit einem Durchmesser von weniger als $5 \mu\text{m}$ verwendet, da es weitaus anfälliger gegen äußere Einwirkungen wie elektrische, elektrostatische oder magnetische Einflüsse ist.

3.4.2 Kapazitätsmessungen

An Mikroelektroden bis hinab zu 20 μm Durchmesser ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ Oberfläche) können synchron während der Passivierung Kapazitätsmessungen mit Hilfe eines phasenempfindlichen Verstärkers (lock-in Technik) durchgeführt werden. Aus diesen Kapazitätsmessungen lassen sich weitere Informationen wie Dielektrizitätszahl, Donatorenkonzentration u.ä. ermitteln. Die hierzu verwendete Messelektronik besitzt eine untere Messgrenze von 1 pF. Die nun folgende Rechnung soll überprüfen, ob rein messtechnisch Kapazitätsmessungen an Titan-elektroden von 2,5 μm Durchmesser (4,9 μm^2 Oberfläche) durchführbar sind.

Aus Messungen an 20 μm Elektroden erhält man Kapazitäten im Bereich von 5-10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ d.h. zwischen 15 und 30 pF. Anhand dieser Werte kann für eine 2,5 μm Elektrode eine Kapazität von 0,2 - 0,4 pF abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die bei der Messung vom Elektrolyten benetzte kreisrunde Oberfläche einen Durchmesser von etwa 50 μm besitzt, kann die Kapazität des aus Elektrolyt/Photoresist/Titan bestehenden Kondensators nach folgender Formel abgeschätzt werden. Dieser ist dem Meßsystem parallel geschaltet:

$$C = \frac{D_0 \cdot D \cdot A}{d} \quad \text{Gl. 12}$$

Bei einer Resistdicke von beispielsweise 0,8 μm und einem D von 1,5 (siehe technische Daten der Photoresiste: Tabelle 4) ergibt sich hieraus eine Kapazität von etwa 0,03 pF, also ungefähr zwischen 10 und 20 % des zu erwartenden Messsignals. Erschwerend kommt bei einer Messung noch die Tatsache hinzu, dass die benetzte Fläche während einer Messung kaum konstant gehalten werden kann, da es zur Tropfenvergrößerung aufgrund der sich mit dem Potential ändernden Oberflächenspannung des Elektrolyten kommt. Damit erhöht sich die Kapazität des „Resistkondensators“ und eine Trennung vom tatsächlichen Messsignal ist nicht mehr möglich. Das zu einer oxidbedeckten Photoresistelektrode gehörende Ersatzschaltbild sieht folgendermaßen aus:

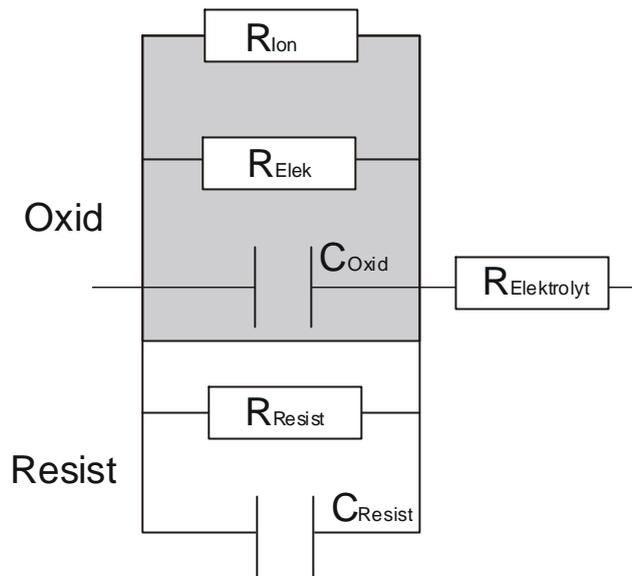


Abb. 3-5: Ersatzschaltbild für eine oxidbedeckte Resistelektrode.

Eine sehr ausführliche Behandlung dieser Problematik befindet sich in [7].

3.5 Probenpräparation

Die Proben werden zunächst mechanisch mit SiC Nassschleifpapier in den Körnungen 600, 1200, 2400 und 4800 poliert, wobei Ethanol zur Minderung des Abriebs und zur Kühlung verwendet wird. Ethanol hat gegenüber Wasser den Vorteil, dass es nicht in die sich an Luft spontan bildende TiO_2 -Schicht eingelagert wird. Anschließend werden die Proben in einer Lösung folgender Zusammensetzung bei etwa -30°C und 60 V elektropoliert [49]:

Komponente	Menge
Methanol	540 ml
Perchlorsäure 40 %	60 ml
Butoxyethanol	350 ml

Tabelle 5: Zusammensetzung des Elektropolierbades [49]

Die Kernkomponente dieser Rezeptur ist ein organischer Komplexbildner (Butoxyethanol), der einen isolierend wirkenden TiO_2 -Niederschlag auf der Metalloberfläche während des Poliervorgangs durch Komplexbildung verhindert.

Beim Elektropolieren muss unbedingt darauf geachtet werden, dass der Abtrag/Zeiteinheit nicht zu groß ist, da es sonst erfahrungsgemäß zu kleinen Löchern in der Metalloberfläche kommt. Ebenfalls führen zu hohe Abtragsraten dazu, dass die an der Metalloberfläche aufgelösten Ti^{4+} -Ionen nicht schnell genug abtransportiert werden (bzw. durch Komplexbildung entfernt werden). Dadurch kann es zur Ausbildung einer isolierenden Schicht an der Oberfläche kommen. Da beim Elektropolieren ein gewöhnliches Netzteil verwendet wird, besteht die einzige Möglichkeit zur Steuerung der Stromstärke in der Begrenzung des Elektrolytwiderstandes. Dieser lässt sich durch die Temperatur beeinflussen. Ab einer Temperatur von $< -25\text{ °C}$ ist die Ionenbeweglichkeit entsprechend klein und damit die Abtragsrate ebenfalls. Wenn allerdings die Temperatur unter -40 °C sinkt, fällt die Stromstärke auf null ab – der Elektropoliervorgang kommt zum Erliegen. Weiterhin muss der Abtrag durch Elektropolieren größer sein als die Dicke der durch den mechanischen Poliervorgang entstandenen *Beilby-Schicht*, die in der Regel eine Dicke von einigen μm hat. Andererseits darf nicht zu lange elektropoliert werden, da sonst die Kornstruktur des Titans zu stark durch die unterschiedliche Abtragsrate der verschiedenen Körner zum Vorschein kommt. Darüber hinaus können Wasseranreicherungen aus der Luft im Elektrolyten das Elektropolierergebnis stark beeinträchtigen.

3.6 Messplatz

Der Messplatz besteht aus einem Mikroskop der Firma Mitutoyo und einem Manipulatorisch PSM 6 der Firma Suss. Die Positionierung von Elektroden und Blenden erfolgt mit Mikromanipulatoren, die einen Bewegungsraum von etwa 2 cm in x-, y- und z-Richtung besitzen. Die Objektive bieten aufgrund ihres großen Arbeitsabstandes von etwa 3-4 cm ausreichende Bewegungsfreiheit für die Mikromanipulatoren und genügenden Platz für den Probenhalter, der sich zwecks Abschirmung in einem geerdeten Aluminiumbecher befindet.

Über eine Glasfaser kann das Licht einer Xe-Bogenlampe oder Hg-Dampflampe zur Belichtung des Photoresists bei der Herstellung von Mikroelektroden eingekoppelt werden. Die Verwendung eines Gelbfilters im Strahlengang der Mikroskopbeleuchtung verhindert unbeabsichtigtes Belichten des Resistes; die Glasfaser der UV-Lampe wird hinter diesem Gelbfilter eingekoppelt. Des Weiteren ist eine Digitalkamera in das Mikroskop eingebaut, mit der Auf-

nahmen während oder nach der Messung gemacht werden können. Ein Bild des Messplatzes zeigt Abb. 3-6.

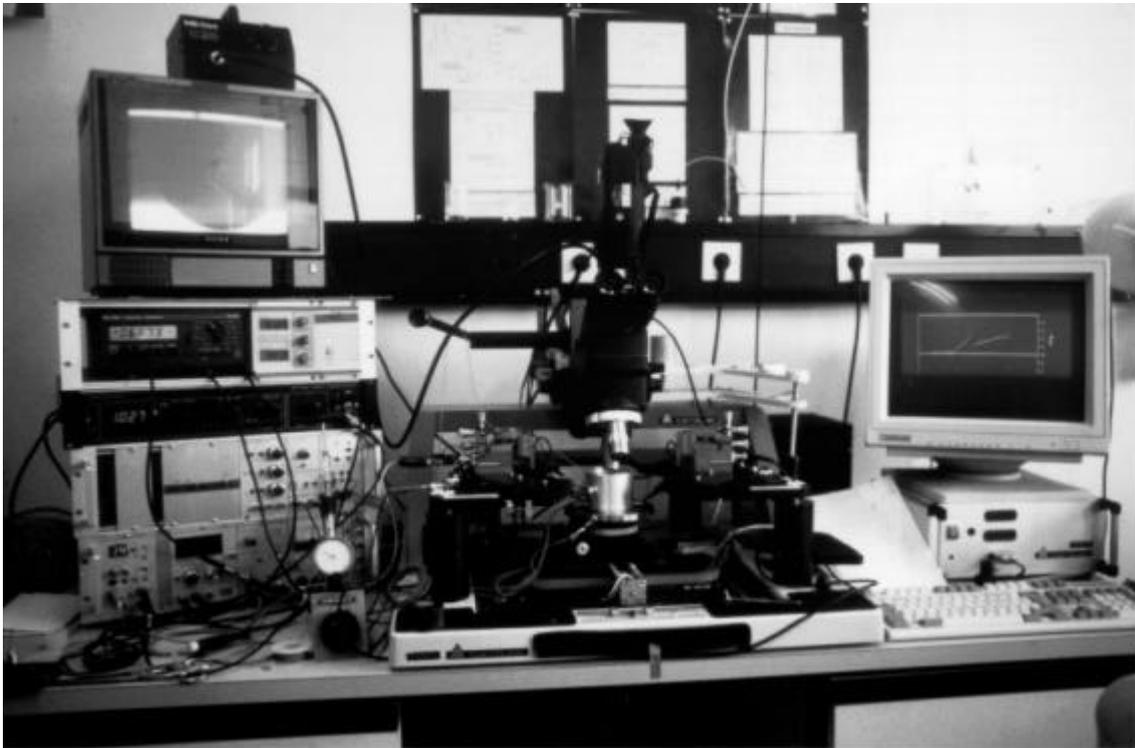


Abb. 3-6: Messplatz für Mikroelektrochemische Untersuchungen (Fa. Suss)

Die verwendeten Messgeräte sind Eigenbauten des Instituts (Dipl. Ing. M. Schramm) und können direkt über einen Computer angesteuert werden. Mit Hilfe eines Differenzverstärkers erfolgt die Strommessung als Spannungsabfall über einem variablen Widerstand. Ein hochempfindlicher Messverstärker (VELOC) ermöglicht Strommessungen bis zu 10^{-15} A. Es ist daher verständlich, dass hierfür ein komplexes elektronisches Filtersystem benötigt wird. Dies bedeutet dann allerdings, dass keine lock-in Kapazitätsmessungen mit diesem Verstärker mehr möglich sind, wie schon in Kapitel 3.4.2 erläutert wurde. Daher konnten an den Ultra-Mikroelektroden keine Kapazitätsmessungen durchgeführt werden, wohl aber an $50 \mu\text{m}$ Elektroden. Diese Messungen wurden mit Hilfe eines weniger empfindlichen Messverstärkers (HIDYN) unter Zuhilfenahme der lock-in Technik durchgeführt.

3.7 EBSD zur Kornorientierungsbestimmung auf polykristallinen Materialien

Seit langem ist der Einfluß der Gefügestruktur auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften eines Werkstoffes bekannt. Die meisten Methoden zur lokalen Kristallorientierungsbestimmung zeigen jedoch eine zu geringe Ortsauflösung (mikro-Ellipsometrie) um auf

technischen Proben mit Korngrößen im unteren μm -Bereich zur Anwendung zu gelangen. Andere Methoden wiederum, wie verschiedene röntgenographische oder Elektronen-Durchstrahlmethoden haben den Nachteil des hohen präparativen Aufwandes der Probenvorbereitung. Die meisten dieser Nachteile treten bei der relativ neuen Elektronen-Rücktreu-Methode (EBSD) nicht auf. Hierbei wird die hohe lokale Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops mit der Detektion von rückgestreuten Elektronen genutzt, wodurch keine besonderen Anforderungen an die Dicke und die mittlere Korngröße des zu untersuchenden Materials gestellt werden. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Elektronenbeugung und Rückstreuung eingestrahelter Elektronen an den Gitteratomen der Probe. Die Eindringtiefe der Elektronen hängt hierbei von der Beschleunigungsspannung und vom Substrat ab. Die rückgestreuten Elektronen ergeben beim Auftreffen auf einen Fluoreszenzschirm spezifische Beugungsmuster, die als Kikuchi-Linien bezeichnet werden. Zugrunde liegt die Gleichung von Bragg, die den Zusammenhang zwischen Gangunterschied, Beugungswinkel und der Wellenlänge wiedergibt:

$$l = 2d_{hkl} \cdot \sin j$$

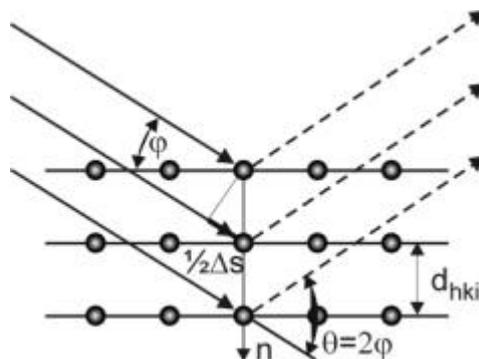
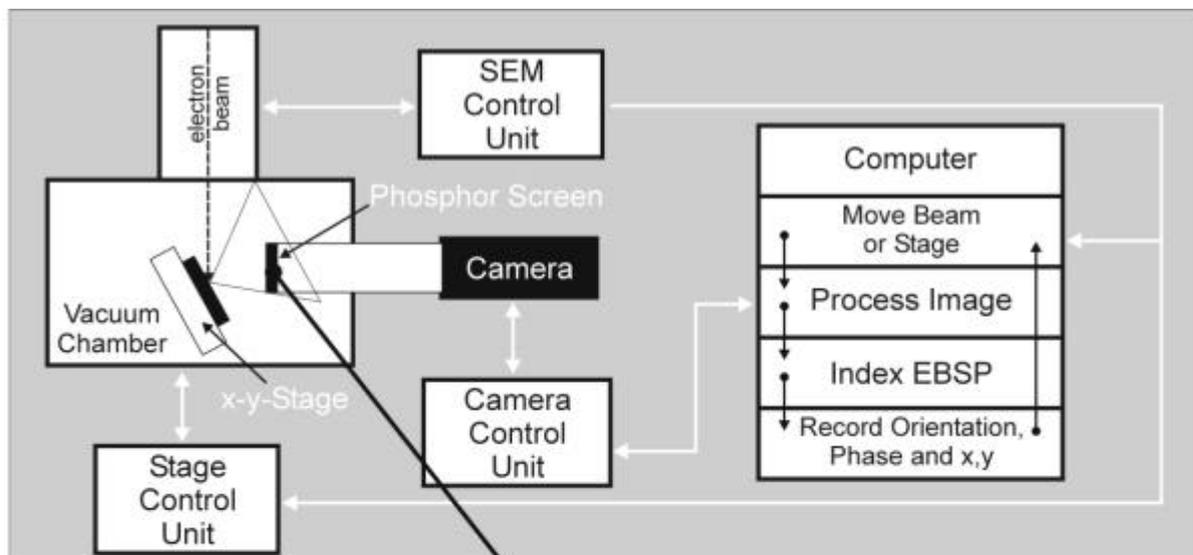


Abb. 3-7: Braggsche Beziehung zwischen Einfallswinkel der Elektronen j und dem Gitterabstand d_{hkl} .

Da der Elektronenstrahldurchmesser im Bereich von $1 \mu\text{m}$ liegt, beinhaltet das Beugungsmuster die lokalen Informationen des bestrahlten Bereichs. Die Auswertung dieser Beugungsmuster auf Fotoplatten brachte in der Vergangenheit große Probleme mit sich, da die Intensität der rückgestreuten Elektronen sehr gering war und die tatsächliche Interpretation einen großen Rechenaufwand benötigt. Erst die Verwendung von digitalen s/w-Kameras mit sehr hoher hell/dunkel Empfindlichkeit und der Einsatz rechenstarker Computer macht diese Methode interessant. So ist es möglich, mit dem Elektronenstrahl dynamisch über eine Oberfläche zu scannen, wobei die aufgenommenen Beugungsmuster synchron von einem Computer verarbeitet werden [32]. Da es sich bei den Rechnungen um ein fit-Programm handelt, müssen die kristallografischen Daten der Probe bekannt sein. Das Resultat ist letztendlich ein orientierungsspezifischer Oberflächenplot, aus dem man die einzelnen Kornorientierungen

bestimmen kann und diese z.B. einem lichtmikroskopischen Bild zuordnen kann. Die Genauigkeit der Zuordnung hängt sehr stark von der Güte der Probenpräparation ab. Bei gut präparierten Oberflächen betragen die Abweichungen nur wenige Grad. Die Ausdringtiefe der Elektronen liegt bei einer typischen Beschleunigungsspannung von 30 keV bei 50-80 nm. Als Konsequenz dieser hohen Oberflächensensitivität müssen die zu untersuchenden Proben sorgfältig präpariert sein (elektropoliert) und dürfen keine dicken Oxidfilme besitzen. Sind die Oxidfilme röntgenamorph, so können auswertbare Ergebnisse noch mit Proben erzielt werden, die eine etwa 40 nm dicke Oxidschicht besitzen, was bei Titan etwa einer 15V-Schicht entspricht. Allerdings nimmt hierbei die Patternqualität merklich ab. Sind jedoch die Passivfilme kristallin, so wird die Messung bereits bei dünnen Oxidfilmen stark gestört aufgrund der Überlagerung der Kristallsysteme vom Oxid und vom bulk-Material. Die folgende Grafik veranschaulicht noch einmal die Funktionsweise eines EBSD-Detektors.



Electron Back Scatter Diffraction Pattern

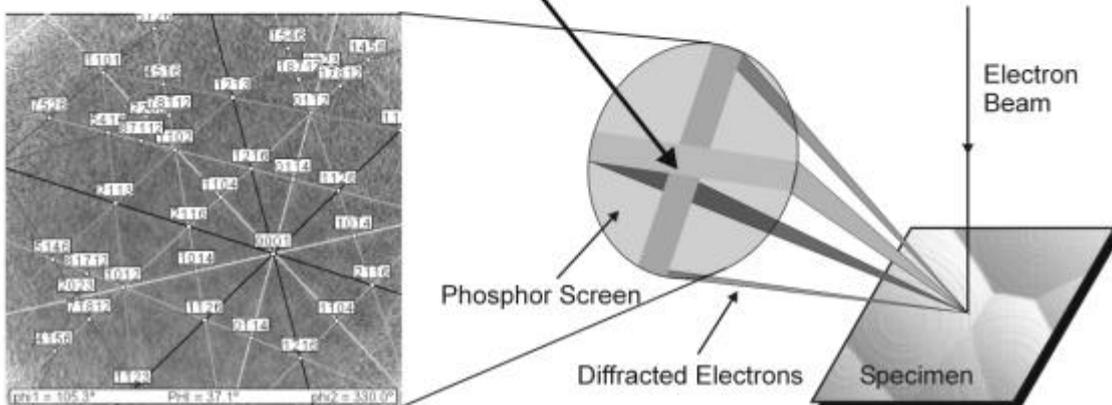


Abb. 3-8: Schematischer Aufbau eines EBSD Systems; unten links ein backscattered pattern auf Titan. Deutlich ist die 6-zählige Drehachse des hexagonalen Kristallsystems zu erkennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kamen folgende Geräte zum Einsatz: ein ISI-DS130 mit einer Wolfram-Kathode und ein Philips ESEM XL-30 mit einer LaB-Kathode. Die EBSD-Messungen wurden mit einem OIM-System der Fa. TexSem Laboratories durchgeführt. Die Messungengenauigkeit bei der Indizierung der EBSD-pattern liegt allgemein unterhalb von 1° Genauigkeit [32]. Unter Berücksichtigung der Einstellparameter des Probenhalters und des Elektronenstrahls beträgt die Abweichung dieses Aufbaus bei der Bestimmung der Euler-Winkel $\pm 3^\circ$.

3.8 Versuche zur Laserelektrochemie

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kristallorientierungs- und Elektrolytabhängigkeit der laserinduzierten Korrosion bzw. Oxidbildung untersucht. Bei der Elektrolytabhängigkeit wird sowohl der Einfluss des pH-Wertes als auch der Einfluss des Anions untersucht.

Alle Versuche wurden mit einem Argon-Ionen-Laser der Fa. SPECTRA-PHYSICS series 2000 mit einem intra-cavity geschalteten KDP-Frequenz-Verdoppler HG 514 der Fa. GSÄNGER durchgeführt. Die Laserleistung wurde über eine Photozelle extern getriggert, um starke Leistungsschwankungen herauszufiltern. Die Ausgangsleistung lag je nach Experiment zwischen 0,1 und 12 mW bei einer Wellenlänge von 257nm. Das Laserlicht wurde über zwei mit jeweils zwei UV-Spiegeln bestückte Spiegeltürme und eine Strahlteilerplatte in ein Mikroskop (LEITZ Metallux 3) mit UV-Optik eingekoppelt und über ein x10 oder x20 –Objektiv auf einen Spot von 5-20 μm fokussiert. Der Prinzipielle Aufbau wird in Abb. 3-9 wiedergegeben.

Um den Gesamtleistungsverlust entlang des Strahlenganges zu ermitteln, wurde die Laserintensität hinter den verschiedenen optischen Bauteilen gemessen und in prozentuale Leistungsverluste umgerechnet. Die auf die Probe treffende Leistung entspricht etwa 10% der Leistung, die hinter dem Frequenzverdoppler vorhanden ist. Hiermit lässt sich jeder Zeit die auf die Probe wirkende Leistung aus der hinter dem Frequenzverdoppler gemessenen Leistung ermitteln. Die Leistungsverluste sind in Abb. 3-10 wiedergegeben.

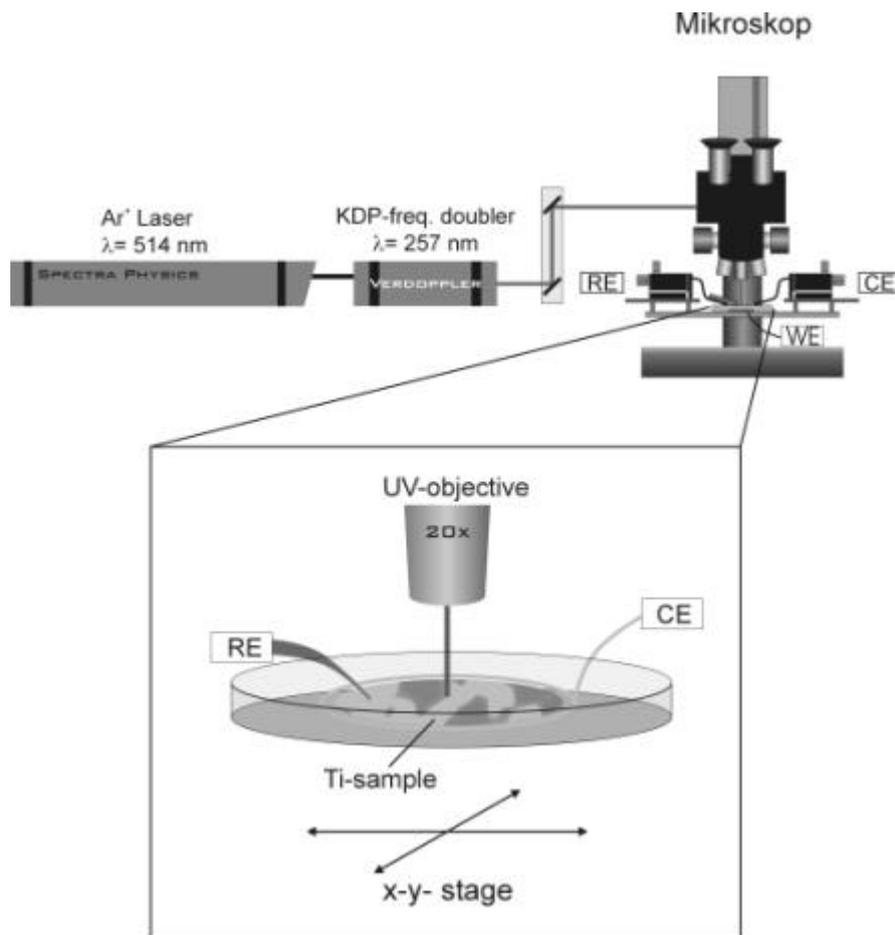


Abb. 3-9: Prinzipieller Aufbau der UV-Laser Apparatur

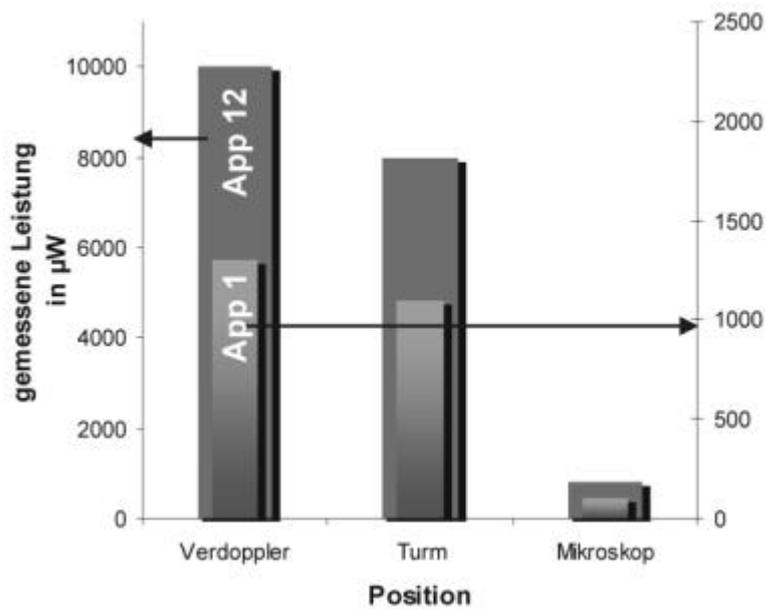


Abb. 3-10: Intensitätsverluste entlang des Strahlengangs

Durch gute Fokussierung des Laserstrahls lassen sich dennoch Leistungsdichten von umgerechnet bis zu 5 kW/cm² erreichen. Bei einer solch hohen Leistungsdichte stellt sich sicherlich schon die Frage nach der lokalen Erwärmung der Probe durch die Laserstrahlung und den damit eventuell verbundenen thermisch angeregten Reaktionen bzw. Effekten. Zur Abschätzung des Temperatureinflusses wird eine „worst-case“ Betrachtung einer Titanoberfläche bei Laserbestrahlung durchgeführt. „Worst-case“ ist in diesem Fall die Bestrahlung der metallischen Titanoberfläche, da diese eine höhere Lichtleistung absorbiert als das während der Bestrahlung gebildete TiO₂, wodurch sich hierbei die Erwärmung am stärksten bemerkbar machen sollte. Die Abschätzung wird anhand von [41] durchgeführt. Zur Berechnung wird eine Laserleistung (gemessen hinter dem Mikroskop) von 1 mW verwendet.

Titan:

Wärmeleitfähigkeit: $\lambda = 0,221 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 Reflektivität: 70% → Absorbanz: 30%

Laser:

Wellenlänge = 257 nm $P = 1 \text{ mW}$
 Strahldurchmesser: $5 \mu\text{m} \rightarrow r = 2,5 \mu\text{m}$
 bestrahlte Fläche: $6,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$

Absorbierte Leistung:

$$P = \frac{3 \cdot 10^{-4} \text{ W}}{6,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2} = 4,7 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Gl. 13}$$

Für sehr lange Zeiten ($> \mu\text{s}$) geht man von einer sphärischen Wärmeleitung aus. Die Erwärmung errechnet sich dann zu:

$$\Delta T = P \cdot \frac{r}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{p}{8}} = \frac{4,7 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 0,627}{0,221 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad \text{Gl. 14}$$

$$\text{▷ } \Delta T = 6,5 \text{ K}$$

Unter den angenommenen Vereinfachungen kann man davon ausgehen, dass die Temperaturerhöhung keinen maßgeblichen Einfluss auf die laserinduzierten Reaktionen auf Titan bzw. Titandioxid haben sollte. Darüber hinaus behandelt die präsentierte Modellrechnung lediglich den Energieabfluss über das bulk-Material. Der Elektrolyt hat jedoch in der Realität ebenfalls einen Einfluss auf die Energieableitung, der in dieser Vereinfachung nicht berücksichtig

sichtigt wird. Diese zusätzliche Energieableitung würde zu einer weiteren Verringerung der lokalen Erwärmung führen, so dass sie hier nicht mehr weiter diskutiert werden muss.

3.8.1 Elektrolytabhängigkeit der Laserkorrosion

Bisherige Experimente zur laserinduzierten Korrosion an Titan beschränkten sich auf die Verwendung von 0,5 M Schwefelsäure als Elektrolyt. Hierbei wurde die Kornabhängigkeit der Laserkorrosion und der laserinduzierten Oxidbildung untersucht [27]. Die Laserkorrosion wurde im Gegensatz zur Laseroxidbildung erst weitaus später gefunden, da für die Laserkorrosion längere Belichtungszeiten notwendig sind, die bei den lokodynamischen Laserexperimenten in [7] nicht erreicht wurden.

Für technische Anwendungen, wie z.B. Untersuchungen des Verhaltens von Titan als Behältermaterial für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle (HAW) sind jedoch andere Elektrolyte wesentlich. Für das Korrosionsverhalten im HAW-Bereich ist die Korrosionsresistenz in Q-Lauge essentiell. Hierbei verbirgt sich hinter der Bezeichnung Q-Lauge im Wesentlichen eine gesättigte MgCl_2 Lösung, die im Falle der Einlagerung des Behälters in einen Salzstock mit dem Behältermaterial in Kontakt kommen kann. Sie besitzt einen pH-Wert von etwa 4 und enthält folgende Salze:

<i>Q-Lauge</i>		
<i>Komponente</i>	<i>Gew. %</i>	<i>Konzentration</i>
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,8	1,32 mol/l
KCl	4,7	0,63 mol/l
NaCl	1,4	0,24 mol/l
Dest. Wasser	67,1	

Tabelle 6: Zusammensetzung Q-Lauge

Zur Aufklärung des Anionen-, pH und $\Delta\phi_{\text{H}}$ -Einflusses wurden die Experimente in verschiedenen Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten bzw. Anionen durchgeführt. Zur Analyse des Einflusses der SO_4^{2-} Ionen wurden Laserkorrosionsexperimente in Schwefelsäure und mit Kaliumsulfat gleicher Sulfatkonzentration durchgeführt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass im Falle der Schwefelsäure in erster Linie HSO_4^- Anionen vorliegen und bei der Kaliumsulfatlösung SO_4^{2-} Ionen. Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes wurde eine

Versuchsreihe mit HCl als Elektrolyt durchgeführt, wobei die Salzsäure den gleichen pH-Wert hatte wie die 0,5 M Schwefelsäure. Eine Übersicht über die verwendeten Elektrolyte befindet sich in Tabelle 7.

<i>Elektrolyt</i>	<i>Konzentration</i>	<i>pH</i>
<i>H₂SO₄</i>	<i>0,5 mol/l</i>	<i>0,4</i>
<i>K₂SO₄</i>	<i>0,5 mol/l</i>	<i>8,5</i>
<i>HCl</i>	<i>0,5 mol/l</i>	<i>0,4</i>
<i>Q-Lauge</i>	<i>~3,5 mol/l (Cl)</i>	<i>4</i>

Tabelle 7: Zusammensetzung der für die Laserkorrosionsuntersuchungen verwendeten Elektrolyte

Für die Laserkorrosionsuntersuchungen wurde eine Titan-Grobkornprobe verwendet (Tabelle 2). Diese Probe wird zunächst elektropoliert und mit 50 mV/s auf $U_{ox}=4 V_{SHE}$ in 0,5 M Schwefelsäure vorpolarisiert. Danach wurde die Probe bei gleichzeitig anliegendem konstanten anodischen Potential lokal (Spotdurchmesser etwa 10 μm) einer UV-Laserstrahlung ($\lambda=257 \text{ nm}$, $P=4 \text{ kW/cm}^2$) für jeweils 480s ausgesetzt (Aufbau gem. Abb. 3-9). Alle Experimente in den verschiedenen Elektrolyten wurden hierbei auf ein und demselben Korn mit der Orientierung (1 8 -9 15) durchgeführt, um die Einflüsse der Kornorientierung auszuschließen. Die Bestrahlung wurde bei konstanten Potentialen im Bereich von 0,8V bis 0,2V durchgeführt. Wegen der Vorpolarisation von 4 V wird ein Strom nur bei Belichtung beobachtet. Daraus folgt, dass eine photoelektrochemische Reaktion stattfindet. Hierbei bleibt der anfängliche Oxidfilm von 4 V nicht erhalten, sondern ändert seine Dicke, d.h. $i_x \neq 0$. Wegen $d>0$ kann eine aktive Auflösung von Titan ausgeschlossen werden, jedoch passive Korrosion oder laserinduziertes Oxidwachstum können auftreten [47]. Abb. 3-11 zeigt die Probe nach der Lasermodifizierung in den verschiedenen Elektrolyten. Der extrem große Laserfleck bei K_2SO_4 rührt von einer Sauerstoffblasenbildung her. An dieser Sauerstoffblase, die durch das starke elektromagnetische Feld des Lasers festgehalten wird, streut sich das Laserlicht und bestrahlt so einen größeren Bereich. Dieser Effekt macht sich dann als Strompeak im Transienten in Abb. 3-12 bemerkbar.

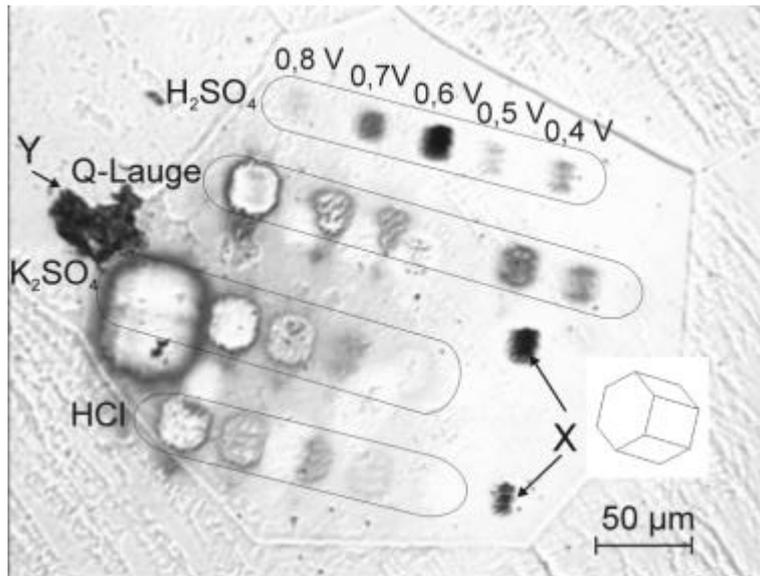
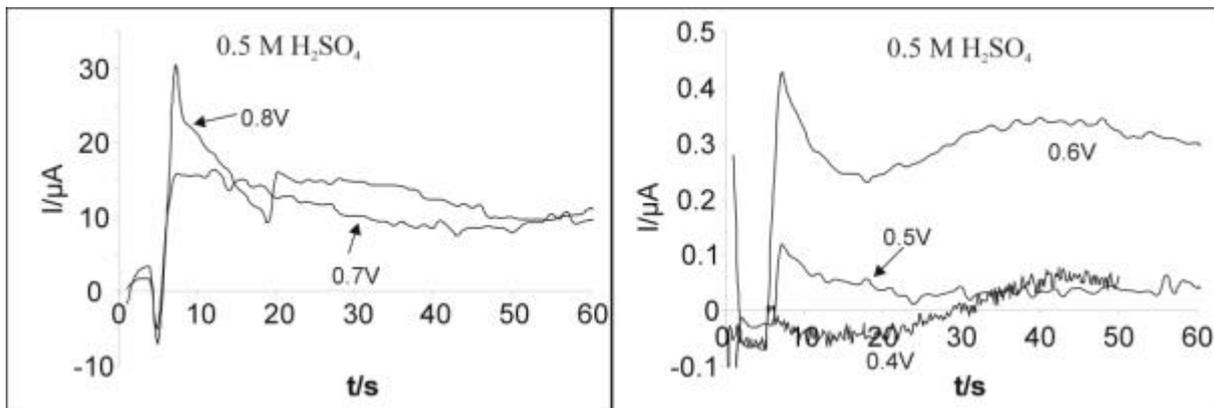


Abb. 3-11: Mikroskopaufnahme von Lasermodifizierungen an einem Korn ($j_1=46^\circ, j_2=5^\circ; (1\ 8 -9\ 15)$) in verschiedenen Elektrolyten. Die mit „x“ bezeichneten Stellen sind Testmessungen in H_2SO_4 und „y“ markiert ein Staubkorn.

Alle während der Bestrahlung aufgenommenen Stromtransienten zeigen ein ähnliches Verhalten (Abb. 3-12). Nach einem starken Stromanstieg im Moment des Einschaltens des Lasers nimmt die Stromstärke I mit der Zeit t langsam ab. In 0,5 M Schwefelsäure sind die Anfangsstromstärken bei 0,8 und 0,7 V etwa 10 Mal höher als in den anderen Elektrolyten.



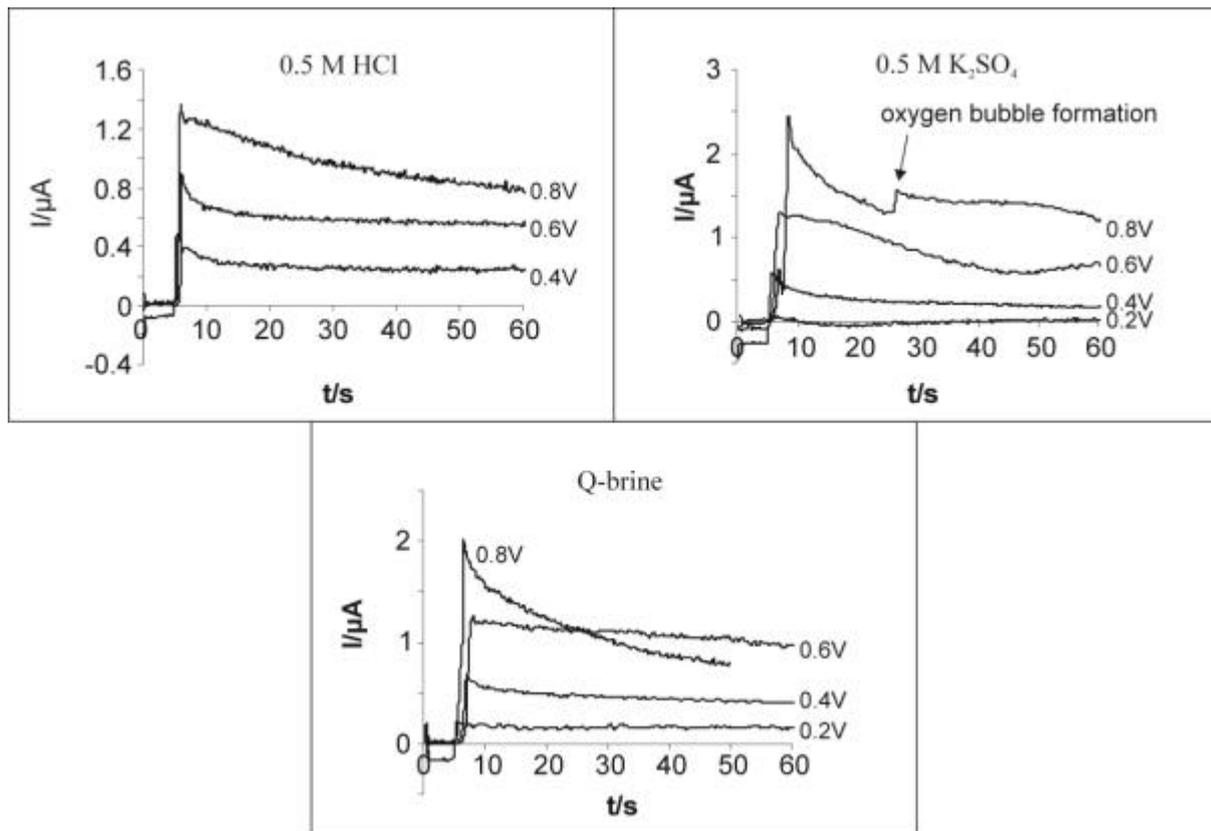


Abb. 3-12: Stromtransienten (die ersten 60s) auf TiO_2 in verschiedenen Elektrolyten bei gleichzeitiger Laserbestrahlung ($P=4 \text{ kW/cm}^2$, $\lambda=257 \text{ nm}$, $t=8 \text{ min}$). Einzelne Spikes in den Transienten kommen durch Sauerstoffblasenbildung zustande, die zu einer Lichtstreuung führen und somit den Photostrom erhöhen.

Mikroskopaufnahmen der mit dem Laser modifizierten Bereiche (Abb. 3-11) zeigen, dass in Schwefelsäure bei 0,7 und 0,6V Laserkorrosion auftritt, erkennbar als dunkle Löcher in der hellen TiO_2 -Oberfläche. Dieser rein optische Befund wurde anschließend nochmals über AFM-Topografiemessungen in Abb. 3-13 bestätigt. Hierbei zeigt sich ebenfalls, dass dieses Loch bei 0,6 V mit fast 500 nm etwa 50 mal tiefer ist, als der ursprüngliche Oxidfilm dick war (etwa 10 nm). Daraus ist erkennbar, dass es sich bei dem Laserkorrosionsprozess um eine dynamische Reaktion handelt. Es kommt nicht zur völligen Auflösung der Oxidschicht, da unter einer gewissen Oxidschichtdicke die Absorption der Laserstrahlung zu gering wird; in diesem Stadium bleibt das System bei einem konstanten Strom, d.h. konstanter Sauerstoffentwicklung und Titankorrosion. Dieser Effekt wird im Kapitel 5.1 zur Mikrostrukturierung von Titanoberflächen ausgenutzt, da sich hiermit die Strukturtiefe kontrollieren lässt.

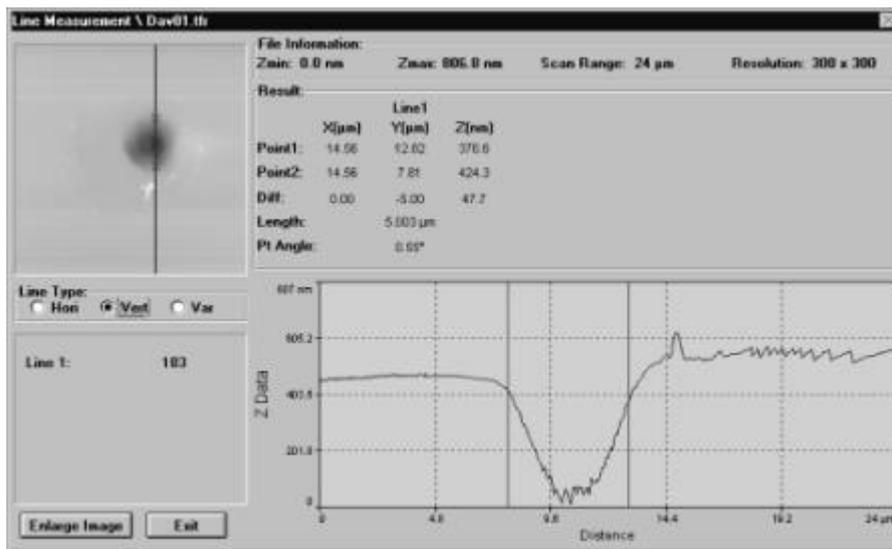


Abb. 3-13: AFM-Aufnahme eines Laserkorrosionslochs in 0,5 M H₂SO₄ bei 0,6 V. Deutlich erkennbar ist das Loch mit fast 500nm tiefer als die ursprüngliche Oxidschicht von etwa 10 nm.

Im Gegensatz dazu zeigt sich in K₂SO₄ bei gleicher SO₄²⁻-Konzentration jedoch höherem pH-Wert laserinduzierte Oxidbildung. Gemäß Gl. 9 ist eine Erniedrigung von Δφ_H um etwa 0,4 V zu erwarten. Die Frage ist, ob diese Veränderung den Übergang zwischen laserinduzierter Korrosion und Oxidbildung bewirkt. Im Vergleich hierzu tritt in HCl mit fast identischem pH wie der der Schwefelsäure ebenfalls keine Laserkorrosion sondern Laseroxidwachstum auf. Hierbei scheint das Anion der auslösende Faktor zu sein. Abb. 3-14 zeigt Tafelauftragungen für den Photostrom nach 250 s Laserbestrahlung.

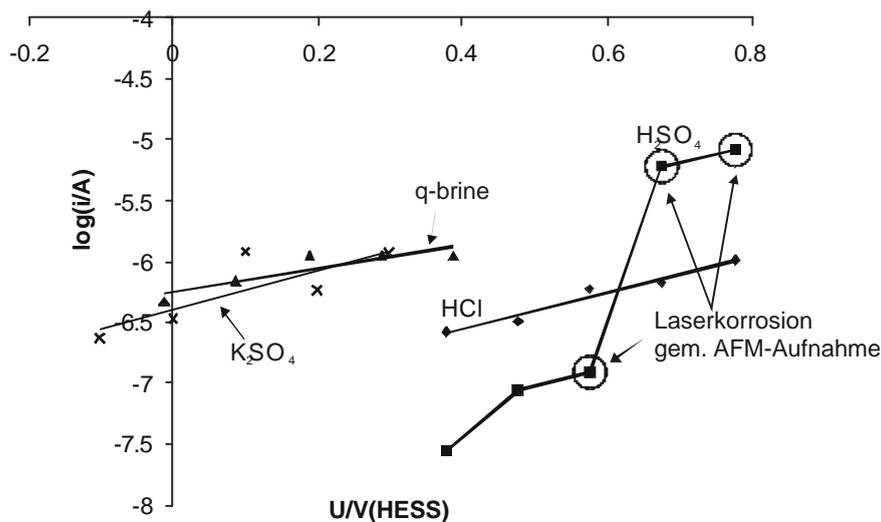


Abb. 3-14: Logarithmische Auftragung der Stromwerte nach 250 s Laserbestrahlung als Funktion von U_{HES}.

Mit Ausnahme der Schwefelsäure ist die Stromstärke nahezu konstant, unabhängig vom pH und Potential. Das bedeutet, dass das $\Delta\phi_H$, hervorgerufen durch die pH-Wert Unterschiede zwischen den Elektrolyten, nicht den alleinigen Einfluss ausübt.

Ein Erklärungsansatz, der die Anionen- und pH-Abhängigkeit beinhaltet, geht von einer Erhöhung der Leitfähigkeit der TiO_2 -Schicht durch die Laserbestrahlung aus. Grundlage ist ein Anstieg des Spannungsabfalls an der Phasengrenze Oxid/ Elektrolyt durch die Laserbestrahlung im Verhältnis zum gesamten Spannungsabfall. Diese laserinduzierte Erhöhung von $\Delta\phi_H$ (und zusätzlich durch $\Delta\phi_H$ des pH im Falle von sauren Elektrolyten) erhöht die Durchtrittsreaktion für Titanionen und Sauerstoffionen an der Phasengrenze Oxid/ Elektrolyt. Ist nun im Elektrolyt ein Anionentyp vorhanden, der in der Lage ist, Ti^{4+} Ionen zu komplexieren (z.B. als $[\text{Ti}(\text{HSO}_4)_6]^{2-}$), so kommt es zu einem Abtransport der Titanionen von der Oxidoberfläche und damit zu einem Abbau der bestehenden Oxidschicht. Dieser Abbau ist an das Vorliegen eines externen anodischen Potentials geknüpft, da die Ionen feldunterstützt migrieren. Ist das Potential zu klein, so wird die Feldstärke im Oxid zu niedrig, um die Ionen noch mit ausreichend hoher Geschwindigkeit zu bewegen. Genauso hat die Anfangsoxiddicke einen Einfluss auf die Feldstärke. In sehr dicken Oxidschichten lassen sich solch hohe Feldstärken nicht mehr realisieren ohne andere Reaktionen zu erzeugen, wie z.B. Kristallisation der amorphen Oxidschicht. Darüber hinaus wird $\Delta\phi_H$ ebenfalls entsprechend kleiner und damit kommt die Durchtrittsreaktion nahezu zum Erliegen, da sich bereits eine Oxidschicht von 4 V auf der Oberfläche befindet. Wird im Gegensatz dazu das extern angelegte Potential groß, so kann es an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt zur Übersättigung an Ti^{4+} und somit zur Oxidschichtbildung kommen. Diese laserinduzierte Oxidschichtbildung kann auch über eine Ausfällung von Titandioxid bzw. des Ti-Komplexes erfolgen, der anschließend wieder auf der Oberfläche hydrolysiert.

Zur Ermittlung des Anteils des Korrosionsstroms i_{corr} am Gesamtstrom aus Abb. 3-12 wird die Stoffmenge an korrodiertem Titan mit Hilfe der AFM-Messung aus Abb. 3-13 bestimmt. Hierzu wird als Näherung von einem hemisphärischen Korrosionsprofil mit einem Radius r und einer Tiefe h ausgegangen. Das Volumen einer solchen Hemisphäre errechnet sich zu

$$V = \frac{h^2 \cdot \pi}{3} (3r - h) \quad \text{Gl. 15}$$

Für ein Laserloch mit 5 μm Durchmesser und 500 nm Tiefe ergibt sich so ein Volumen von $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$. Hieraus kann die für die Korrosion notwendige Ladungsmenge errechnet werden:

$$q_{corr} = z \cdot F \cdot \frac{V \cdot \rho}{M} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ C} \quad \text{Gl. 16}$$

mit $z=4$; $F=96483$; $\rho=4,5 \text{ g cm}^{-3}$; $M=47,87 \text{ g mol}^{-1}$

Vergleicht man diesen Wert für q_{corr} mit der gesamten Ladungsmenge von etwa 0,1 mC, so stellt sich heraus, dass q_{corr} lediglich einen Anteil von etwa 0,05% an der Gesamtladung hat, und damit wird die Filmauflösung vernachlässigbar im Vergleich zum Sauerstoffstrom. Daraus folgt, dass $i \approx i_{O_2}$.

Bezüglich i_{corr} haben diese Messungen gezeigt, dass der Korrosionsstrom vom Elektrodenpotential und vom pH-Wert abhängt, wie in Gl. 4 bereits beschrieben, jedoch darüber hinaus ebenfalls noch vom Anionentyp. Daher wird Gl. 4 durch Gl. 17 ersetzt. Darüber hinaus ist die Überspannung in der Helmholtzschicht unter Bestrahlung größer als im Dunkeln.

$$i_{corr} = i_{0,corr} \cdot f(c_{SO_4^{2-}}) \cdot \exp\left(\frac{azF \cdot \Delta j_H}{RT}\right) = f(pH) \quad \text{Gl. 17}$$

Weiterhin hängt das Verhältnis zwischen laserinduziertem Oxidwachstum und Korrosion stark vom Potential, der Oxidschichtdicke und der Kornorientierung (hkil) ab.

3.9 Anwendungen von EBSD zur Analyse der Kornorientierungsabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen

Zur genauen Untersuchung der Kornorientierungsabhängigkeit wurde mit verschiedenen Methoden gearbeitet. Hierbei wurden sowohl die ältere AME Methode (Kapitel 2.3), als auch das neue EBSD-Verfahren (Kapitel 3.7) zur Klassifizierung verwendet. Weiterhin wurde auf demselben Probenbereich auf den zuvor kristallografisch untersuchten Körnern elektrochemische Messungen (Cyclovoltametrie und Kapazitätsmessungen) mit 50 μm -Mikroelektroden durchgeführt. Anschließend wurde, nach Entfernen des Photoresists die gesamte Probe auf +4V anodisiert (mit 40 mV/s in 0,5 M Schwefelsäure). An den so präparierten Oxidfilmen wurden dann die laserelektrochemischen Untersuchungen wiederum an den gleichen Körnern durchgeführt und somit ein breites Spektrum elektrochemischer Methoden auf denselben ein-kristallinen Bereichen einer polykristallinen Probe durchgeführt.

3.9.1 Vergleich von AME und EBSD zur Kristallorientierungsbestimmung

Alle bisherigen Arbeiten, die sich mit der Kristallorientierungsabhängigkeit elektrochemischer Proben auf polykristallinen Titanproben beschäftigten, verwendeten AME zur Bestimmung der Kristallorientierung [3],[8],[9]. Um die Vergleichbarkeit zu diesen früheren Arbei-

ten zu gewährleisten und die Vorteile von EBSD gegenüber AME hervorzuheben, wurden auf einer einzigen elektropolierten Titanprobe beide Methoden angewandt. Bei der Probe handelte es sich um eine Grobkornprobe der Zusammensetzung gem. Tabelle 2. Für diese Messungen musste eine Grobkornprobe lediglich wegen des geringen lateralen Auflösungsvermögens von AME verwendet werden. Alle anderen Methoden, die im Rahmen des Experimentes durchgeführt wurden, haben eine Ortsauflösung von $< 10\mu\text{m}$ und hätten daher auch auf einer technischen Probe durchgeführt werden können.

Die Probe wurde im ersten Schritt mechanisch und danach elektropoliert, wie in Kapitel 3.5 beschrieben. Danach wurden auf verschiedenen Körnern AME-Kurven mit einem spektroskopischen Ellipsometer SE 800 der Fa. SENTECH INSTRUMENTS GMBH aufgenommen und bei 632,8 nm ausgewertet. Diese Wellenlänge wurde lediglich aus Kompatibilitätsgründen zu älteren Arbeiten gewählt, da dort mit einem He/Ne Laser (632,8 nm) als Lichtquelle gearbeitet wurde. Die Messungen wurden im Bereich zwischen 0 und 180° mit einer Schrittweite von 30° durchgeführt. Die resultierenden Ψ und Δ -Werte wurden anschließend gegen den Drehwinkel aufgetragen und die Amplituden anhand der in [8] beschriebenen Simulation in Oberflächenwinkel, d.h. Eulerwinkel φ umgerechnet.

3.9.2 Kornabhängigkeit der kathodischen Kupferabscheidung

Im folgenden soll zunächst einmal an eindrucksvollen Beispielen optisch die Kornabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen auf Titanpassivfilmen demonstriert werden. Hierzu wurden 2 Titan-Proben mit unterschiedlicher Oxidschichtdicke (4V und 15V) Versuche zur kathodischen Kupferabscheidung durchgeführt. Der Elektrolyt bestand aus einer 50 mM Lösung von Kupfer(II)-sulfat in 0,5 M Schwefelsäure. Das Potential wurde an einem Potentiostaten auf +800 mV (SHE) eingestellt und danach manuell heruntergeregt. Ab etwa +200 mV_{SHE} tritt auf einzelnen Körnern eine Kupferabscheidung auf, die gezielt an den Korngrenzen endet. Aus dem in Abb. 4-1 erstellten Farbmapping können in diesem Experiment die Kornorientierungen aus der Interferenzfarbe abgeschätzt werden. Es ist zu erkennen, dass die Abscheidungsrate in der Kornmitte höher ist als an den Rändern. Dies ist auf ersten Blick nicht direkt zu erwarten, da aufgrund des sich ausbildenden sphärischen Diffusionsprofils die Ränder eine höhere Abscheidungsrate zeigen müssten. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Oxidschichtdicke, wie die Aufnahme an der mit 15V passivierten Titanoberfläche zeigt. Darüber hinaus zeigt sich hier noch ein Einfluss der benachbarten Körner. So findet an Korngrenzen, die einem Nachbarkorn zugewandt sind, auf dem sich ebenfalls bei diesem Potential Kupfer abscheiden lässt, bis an die Korngrenze heran eine Kupferabscheidung statt. Dies ist z.B. bei Korn 1 (etwa 0001-Orientierung) in Abb. 3-15 (b) der Fall und zwar an den Korngrenzen zu Korn 2 und 3 ($\varphi \approx 40^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$). An den Korngrenzen zu Korn 4 und 5 (bei-

de etwa $\varphi \approx 80^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$) hingegen findet keine Abscheidung bis an den Rand statt. Dies bedeutet andererseits, dass einzelne Körner in einer polykristallinen Probe nicht ohne Einschränkungen elektrochemisch wie „Einkristalle“ behandelt werden können. Ganz im Gegenteil zeigt sich bei diesem einfachen Experiment ganz deutlich, dass von den Nachbarkörnern ein Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausgeübt wird. Ein weiterer interessanter Fall ist das Korn 6 ($\varphi \approx 30^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$) mit den beiden Nachbarn 7 ($\varphi \approx 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$) und 4 (s.o.). 4 und 7 unterscheiden sich in ihrer Orientierung nur um etwa $\varphi=10^\circ$, jedoch die Kupferabscheidung auf Korn 6 geht näher an die Korngrenze zu Korn 4 hin als zu Korn 7. Aus dem Farbmapping aus Abb. 4-1 ist zu erkennen, dass dem Korn 7 mit dem dunkleren Gelb-Ton ein größerer Eulerwinkel zukommt. Dieser Unterschied in der Kornorientierung scheint zu genügen, um den Unterschied in der Abscheidungsverhalten zu beeinflussen.

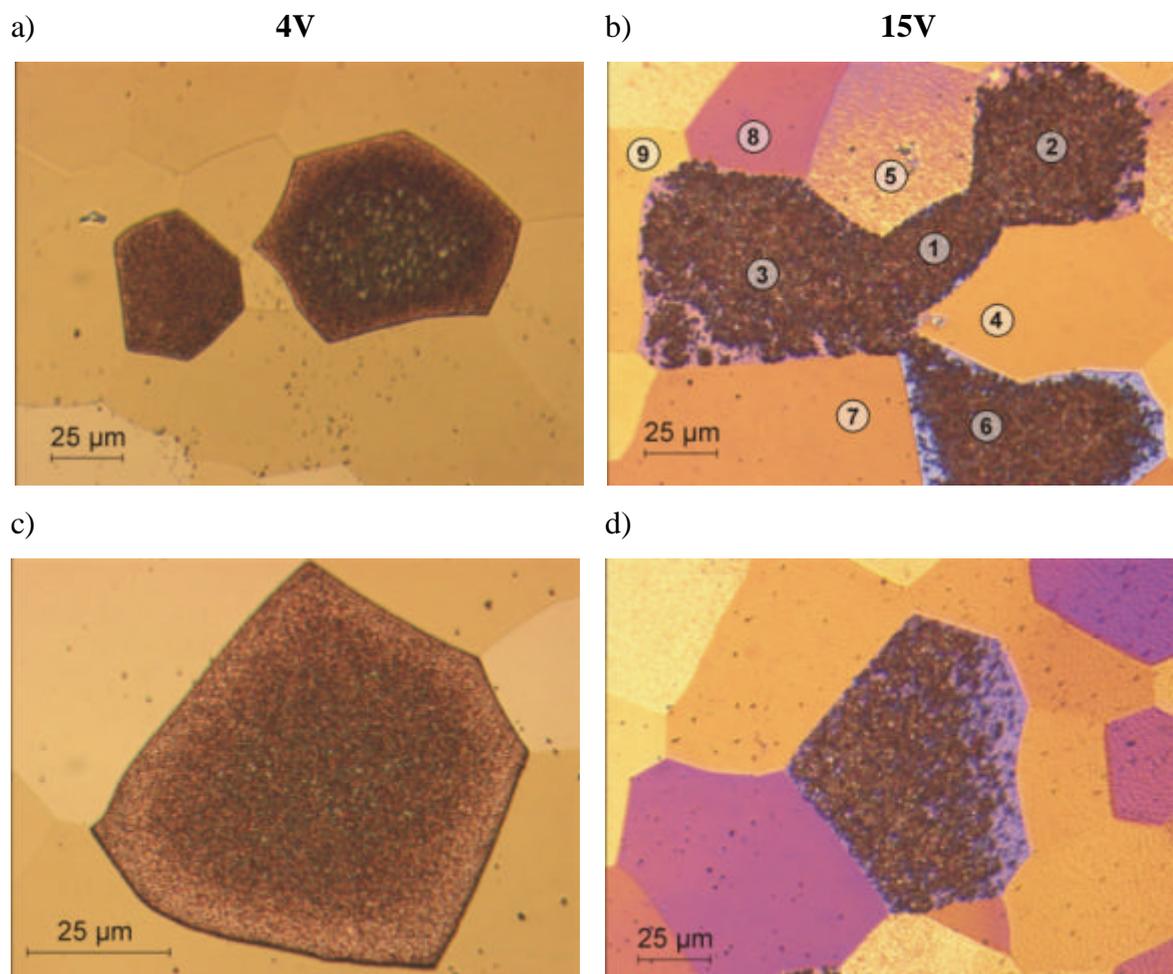


Abb. 3-15: Kupferabscheidung zur Dekoration einzelner Körner auf einer 4V (a und c) und einer 15V (b und d) TiO_2 -Schicht. In beiden Fällen ist eine niedrigere Kupferabscheidungsrate zu den Korngrenzen hin erkennbar. Bild c) wurde mit einer höheren Vergrößerung aufgenommen.

Aber auch der umgekehrte Fall der Beeinflussung kann beobachtet werden. So ist bei genauer Betrachtung eines Teilausschnittes von Abb. 3-15 (b) in Abb. 3-16 erkennbar, dass die Kupferabscheidung zwischen Korn 3 ($\varphi \approx 40^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$) und 8 ($\varphi \approx 60^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$) über die Korngrenze hinweg stattgefunden hat. Für Korn 8 (Abb. 3-16) mit der geringeren Ladungsträgerkonzentration hat das anliegende Potential offensichtlich noch nicht die Abscheidungsüberspannung kompensiert, so dass keine Kupferabscheidung stattfinden konnte. Allerdings scheint die Passivschicht in der Nähe der Korngrenze zu Korn 3 im Vergleich zur Kornmitte von Korn 8 eine erhöhte Donatorenkonzentration zu besitzen. Dadurch bedingt findet in der Nähe der Korngrenze auch bereits eine Kupferabscheidung statt, in der Kornmitte von Korn 8 jedoch nicht. Korn 9 ($\varphi \approx 70^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$) unterscheidet sich von Korn 8 im Wesentlichen im Eulerwinkel φ_2 , jedoch bewirkt dieser Unterschied, dass die Kupferabscheidung auf Korn 3 etwa 2-3 μm von der Korngrenze entfernt bereits zum Erliegen kommt. An diesem Beispiel zeigt sich der Einfluss von φ_2 auf die ETR-Aktivität der Passivfilme. Hiernach besitzen Passivfilme auf Körnern mit einem $\varphi_2 = 0^\circ$ (10-10) eine niedrigere Ladungsträgerkonzentration als Körner mit einem $\varphi_2 = 30^\circ$ (11-20).

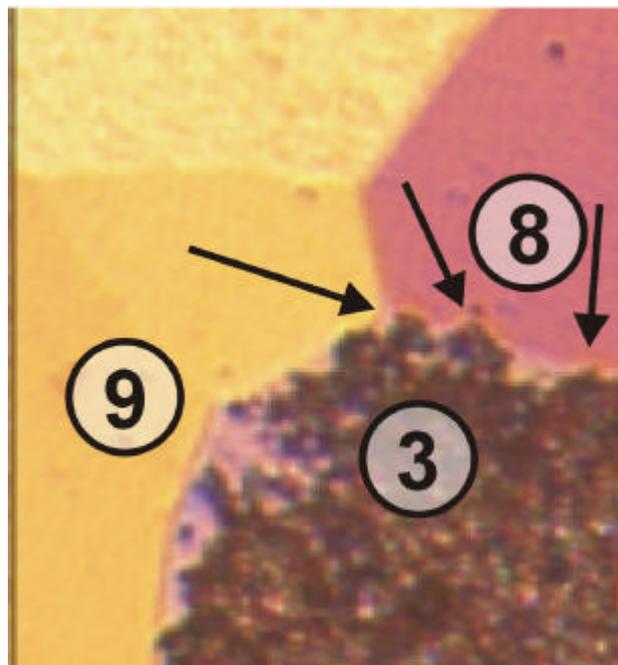


Abb. 3-16: Teilausschnittsvergrößerung von Abb. 3-15 (b). Deutlich ist die Kupferabscheidung von Korn 3 über die Korngrenze zu Korn 8 hinweg zu erkennen.

Da der laterale Einfluss auf die Nachbarkörner eine mehr oder minder fixe Reichweite (etwa 5 μm bei 15V Oxidschichtdicke) haben sollte - zumindest für ein und die selbe Kristallorientierung - wird sofort klar, dass, je kleiner die Körner werden, desto stärker auch die gegenseitige Beeinflussung ist, da mit geringer werdender Korngröße die „einflussfreie Zone“

im Korninneren ebenfalls abnimmt. Dies bewirkt eine immer stärker ausgeprägte „Verschmierung“ der ETR-Eigenschaften der Oxidfilme mit kleiner werdender Korngröße.

Weiterhin lassen sich aus Abb. 3-15 und dem in Kapitel 4.1 erstellten Kornorientierungsfarbmapping die Kornorientierungen abschätzen, die eine geringere Abscheidungsüberspannung für die Kupferabscheidung zeigen. Es zeigt sich, dass Körner, die bei 15V eine weiße, hellblaue, blaue oder rosa Interferenzfarbe zeigen, und die nach Abb. 4-1 einen kleinen Eulerwinkel φ besitzen, ab etwa +240 mV eine Kupferabscheidung zeigen. Die Körner mit einer ockergelben oder dunkelvioletten Interferenzfarbe, die einen Eulerwinkel φ von $>80^\circ$ besitzen {Orientierungen (10-10) und (11-20)} zeigen erst bei etwa + 60 mV (4V Oxid) eine sichtbare Kupferabscheidung; bei einer 15V Schicht war eine Abscheidung erst bei Potentialen <0 V möglich. Die genaue Bestimmung konnte in diesem makroskopischen Experiment nicht zuverlässig durchgeführt werden, da bei +160mV der Abscheidungsstrom aufgrund der sehr hohen Abscheidungsrate auf den anderen Körnern so groß wurde, dass das Potential nicht mehr verlässlich eingestellt werden konnte.

Als Modell hierzu kann die Kornorientierungsabhängigkeit des Bandmodells wie in Abb. 1-1, insbesondere der elektronischen Struktur der Passivfilme auf Titan verwendet werden. Hiernach besitzen die Passivfilme auf Körnern mit einem Eulerwinkel von 0° , was einer (0001)-Orientierung entspricht, eine höhere Donatorkonzentration und zeigen einen kleineren Schichtbildungsfaktor als Körner mit einem Eulerwinkel von 90° entsprechend einer (10-10) oder einer (11-20) Orientierung. Elektron-Transfer-Messungen mit Eisen-Hexacyanoferrat (II)/(III) an Oxiden auf (0001)-orientierten Körnern zeigen [3], dass diese Oxidfilme sich nahe am elektronischen Gleichgewicht befinden, bzw. dass Elektronenübergänge im mA/cm²-Bereich mit beträchtlicher Geschwindigkeit möglich sind. Hiermit wird auch die anodische Sauerstoffentwicklung ab etwa +3,5 V in 0,5 M Schwefelsäure erklärt. Die Körner mit einem Euler-Winkel $> 80^\circ$ zeigen hingegen keine Sauerstoffentwicklung bei Polarisation und ETR Messungen zeigen hier, dass auf diesen Körnern praktisch keine ETR stattfinden ($i < \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Für die kathodische Kupferabscheidung ist ebenfalls die Elektronenleitfähigkeit der Passivfilme entscheidend. Daher gilt hier auch das gleiche wie für die ETR-Messungen an den Passivfilmen. Oxidfilme mit kleinem Eulerwinkel zeigen eine verhältnismäßig geringe Überspannung von etwa 100 mV, wohingegen Passivfilme mit $\varphi > 80^\circ$ erst eine Abscheidung in der Nähe des Flachbandpotentials zeigen. Weiterhin zeigt sich, dass die Cu-Abscheidung und damit auch die elektronische Struktur der Titan-Oxidschichten eine Abhängigkeit von den Nachbarkörnern zeigt, die 2-5 μm entfernt von der Korngrenze sichtbare Effekte zeigt.

Die Experimente zur kornabhängigen Kupferabscheidung untermauern sehr anschaulich, was bereits über ETR-Messungen an Titanpassivfilmen bekannt ist. Jedoch wird durch die lokalisierte Kupferabscheidung erstmals eine gegenseitige Beeinflussung der ETR-Eigenschaften der Körner untereinander beschrieben.

3.9.3 Kornabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen

Um einen Überblick über die Anwendung der unterschiedlichen elektrochemischen und spektroskopischen Analysemethoden zu geben, sollen diese Methoden einmal an zwei Körnern demonstriert werden. In Abb. 3-17 ist eine polykristalline Titanprobe abgebildet. Die Probe wurde nach den elektrochemischen Messungen auf 15V polarisiert um die verschiedenen Körner optisch besser voneinander unterscheidbar zu machen. Die zu analysierenden Körner sind jeweils durch Kreise gekennzeichnet. Hierbei zeigt sich schon, dass die Körner nach dem Hochpolarisieren unterschiedliche Interferenzfarben zeigen.

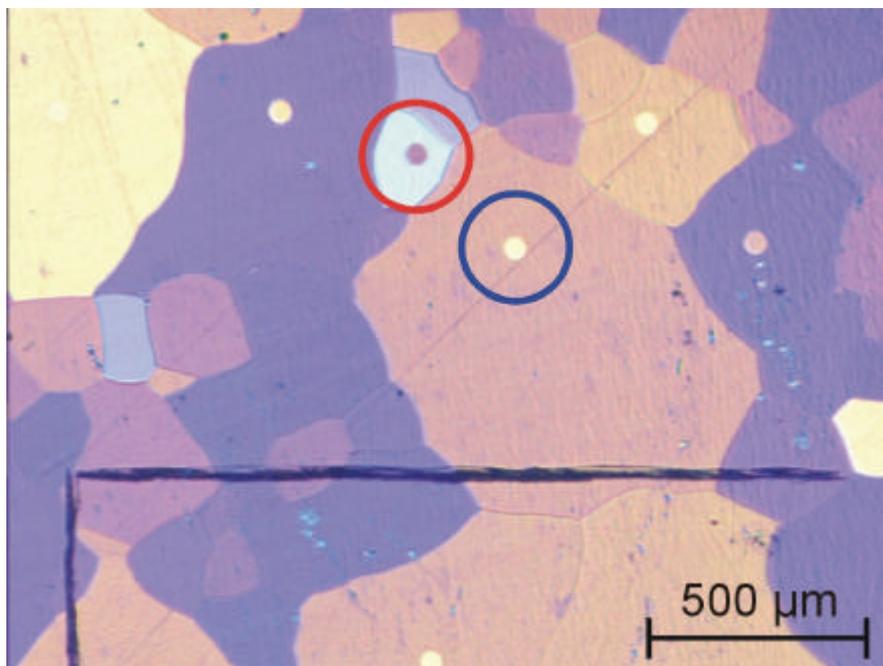


Abb. 3-17: Mikroskopaufnahme der beiden untersuchten Körner. Deutlich zu erkennen ist die frühere Lage der 50 µm Photoresistelektroden. Die Probe wurde nach der Messung auf 15 V anodisiert.

Zunächst wurden an diesen beiden Körnern AME-Messungen (Abb. 3-18) durchgeführt und anhand der simulierten Kurve aus [8] (Abb. 3-19) ausgewertet.

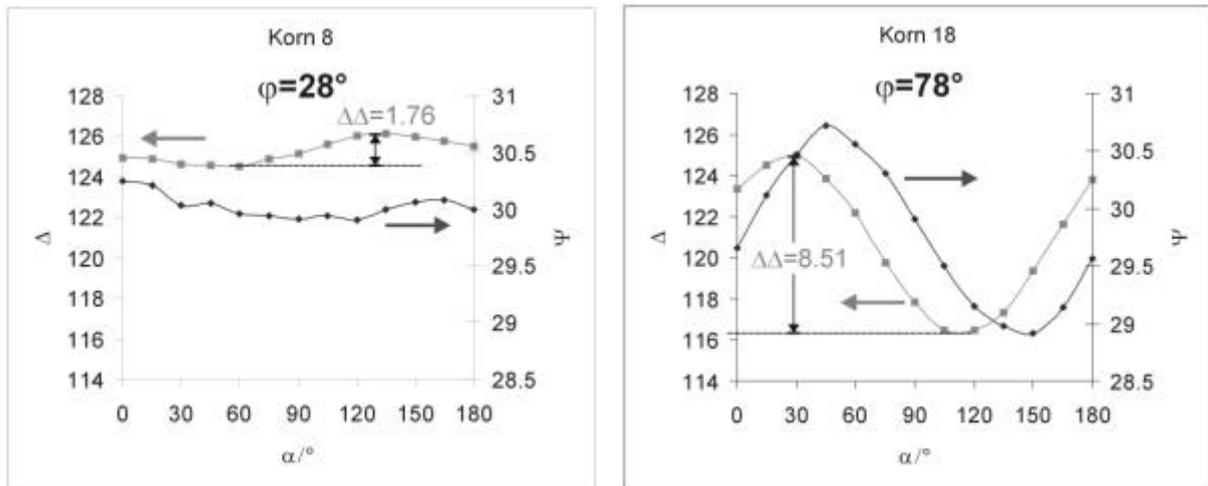


Abb. 3-18: gemessene AME-Kurven an den Körnern aus Abb. 3-17

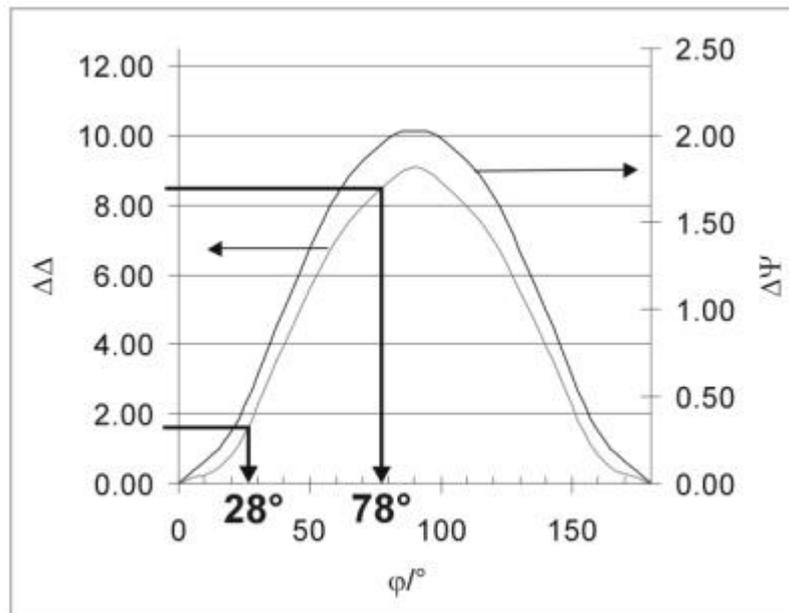


Abb. 3-19: Simulierte Y,D -Kurve nach [8]

Im anschließenden Schritt wurden $50\mu\text{m}$ Photoresistelektroden auf diesen Körnern präpariert und Cyclovoltamogramme und Kapazitätskurven in den üblichen Schritten mit $\Delta U=2\text{V}$ von 0-10V aufgenommen (Abb. 3-20). Korn 18 mit einem $\varphi=78^\circ$ zeigt typisches Ventilmetalverhalten, d.h. einen quasi potentialunabhängigen Passivierungsstrom im Hinlauf wobei

die Stromdichte im Rücklauf wegen der bereits bestehenden Passivschicht auf null absinkt. In den Kapazitätskurven zeigt sich, dass sich die auf diesem Korn gebildeten Oxidschichten nahezu wie ein Isolator verhalten. Die Kapazität ist fast über den gesamten Potentialbereich von 0-10V linear und potentialunabhängig. Erst in der Nähe des Flachbandpotentials steigt die Kapazität an – aus den Schottky-Mott Auftragungen (Abb. 3-20 e) kann eine Donatorenkonzentration der 10V-Oxidschicht von etwa $3 \cdot 10^{18}$ ermittelt werden. Im Gegensatz hierzu zeigt Korn 8 mit einem $\varphi=28^\circ$ ab etwa 4V eine stark ansteigende Stromdichte, die einer Sauerstoffbildungsreaktion zuzuordnen ist. Diese ETR-Reaktion findet auf Korn 18 nicht statt. Das Maximum der Stromdichte liegt mit $3,5 \text{ mA/cm}^2$ etwa um den Faktor 10 über der Oxidbildungsstromdichte auf Korn 18. Die Kapazitätsmessungen an Korn 8 zeigen ein leichtes Absinken der Kapazität mit zunehmendem Potential und einen starken Anstieg ab etwa 1 V. Insgesamt liegen die Kapazitätswerte oberhalb derer von Korn 18, was unter anderem an der geringeren Oxidschichtdicke bei gleichem Potential liegt. Die Schottky-Mott Auswertungen (Abb. 3-20 d) ergeben eine Donatorenkonzentration der 10V Schicht von etwa $7 \cdot 10^{18}$.

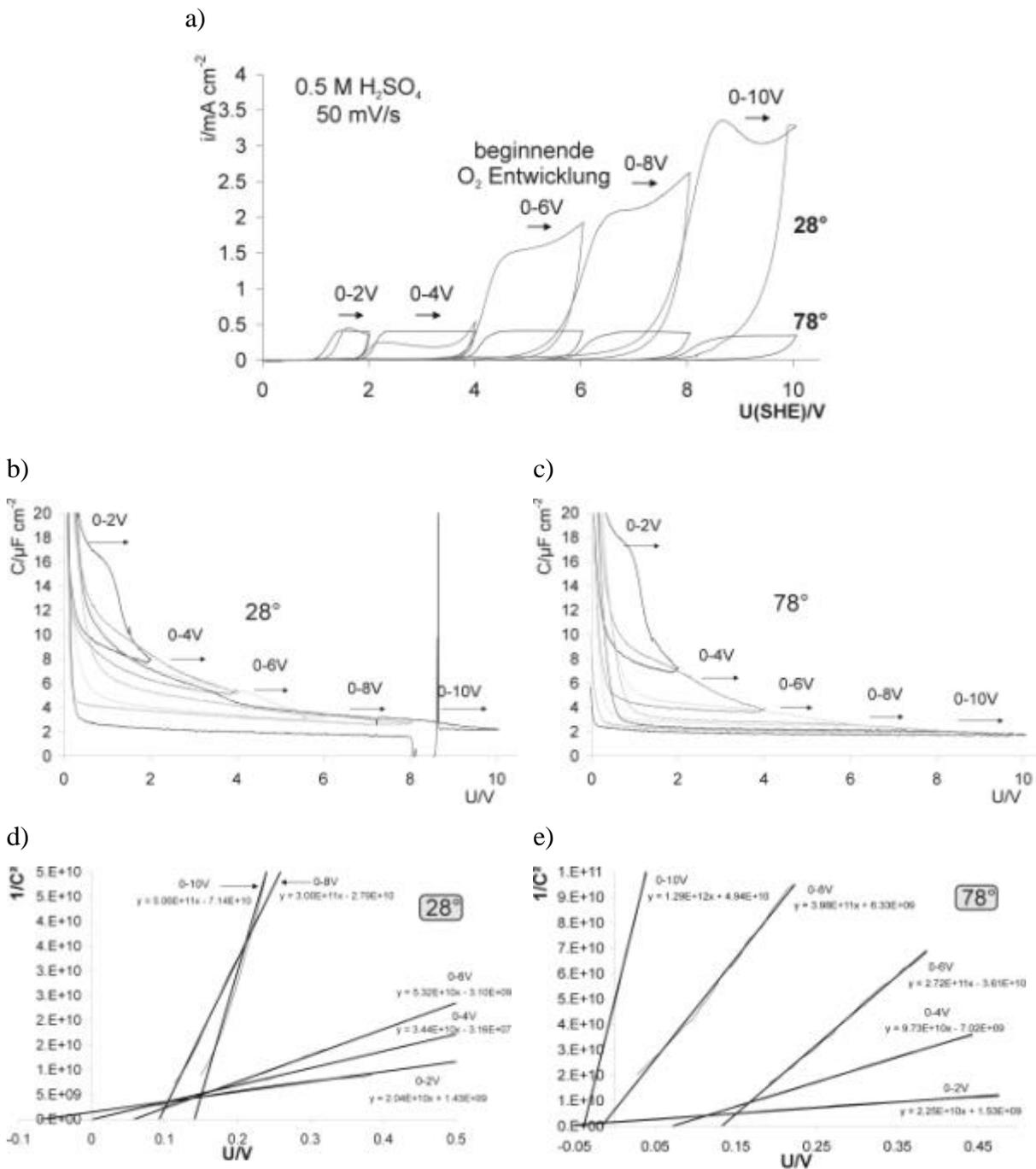


Abb. 3-20: a) Cyclovoltamogramme an beiden Körnern; b) und c) Kapazitätsmessungen; d) und e) dazugehörige Schottky-Mott Auftragungen

3.9.4 Kornabhängigkeit der Laserkorrosion

Als weiterer zu analysierender Effekt spielt die Laserkorrosion/Laseroxidbildung eine wichtige Rolle zur Klassifizierung der halbleitenden Eigenschaften der Oxidfilme auf Titan. Auch bei dieser Reaktion besteht eine starke Kornabhängigkeit. Allerdings kommen hier noch zusätzliche Parameter hinzu wie Laserleistung, Elektrolyt (Kapitel 3.8.1), Wellenlänge des

Lasers, Oxidschichtdicke und evl. das Alter der Oxidschicht. Bei diesen Alterungsprozessen kann es z.B. zu teilweiser Kristallisation der präparierten Oxidfilme kommen oder möglicherweise eingelagerter Elektrolyt kann aus der Oxidschicht entweichen. Diese Vorgänge verändern die Filmeigenschaften und können somit einen Einfluss auf das Verhalten bei Laserbestrahlung haben. In dieser Arbeit wurden Laserelektrochemische Untersuchungen nur an Proben durchgeführt, deren präparierte anodische Oxidschicht nicht älter als 1 Woche war. Innerhalb dieser Zeitspanne waren die durchgeführten Experimente auf alle Fälle reproduzierbar. Zur Untersuchung der Kornorientierungsabhängigkeit wurde eine Titan-Grobkornprobe verwendet, wobei die Probe zunächst electropoliert wurde und anschließend der zu untersuchende Bereich mit EBSD kristallografisch klassifiziert wurde. Hierbei handelt es sich um den selben Probenbereich mit gleichem Bezug auf die Nummerierung der einzelnen Körner wie in Abb. 4-1 dargestellt. Der Versuchsaufbau besteht aus den in Abb. 3-9 dargestellten Komponenten, wobei die Laserleistung auf 5 mW/cm^2 eingestellt und eine Probe mit einer potentiodynamisch gebildeten Oxidschicht von 4V verwendet wurde. Der Einfluss der Laserbestrahlung auf die Probenoberfläche wurde auf Körnern unterschiedlicher Orientierung in Abhängigkeit vom gleichzeitig anliegenden Potential untersucht. Zur Analyse wurden Stromtransienten während der Bestrahlungszeit von 240 s/ Messstelle und ex-situ Mikroskopaufnahmen der Lasermodifikationen aufgenommen. Aus vorangegangenen Messungen, bei denen die Lasermodifikationen auch mit AFM untersucht wurden, ist bekannt, dass sich das Auftreten von Laserkorrosion durch schwarze Flecken in der Probenoberfläche optisch bemerkbar macht, wohingegen die Laseroxidbildung zu einer Aufhellung der bestrahlten Fläche führt, bei dickeren Oxiden zur Ausbildung von Oxidinterferenzfarben. Dieser Unterschied ist besonders gut an einer Bestrahlten Korngrenze zwischen den Körnern 8 und 18 in Abb. 3-22 zu erkennen.

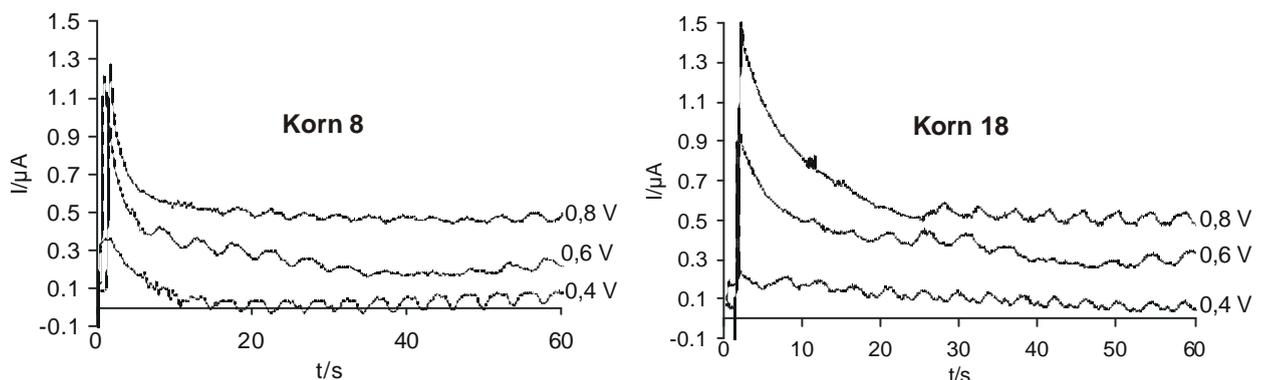


Abb. 3-21: Fotostrom-Transienten bei verschiedenen Potentialen auf den Körnern 8 und 18 bei Laserbestrahlung. Korn 8 zeigt Laserkorrosion und geringere Fotoströme als Korn 18 bei gleichen Potentialen. Die Orientierungen sind in Abb. 3-22 beschrieben.

Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, dass lediglich Körner mit einem kleinen Euler-Winkel φ Laserkorrosion zeigen, d.h. die Kristallorientierungen, die eine relativ dicht gepackte Oxidschicht aufweisen. Orientierungen mit $\varphi > 60^\circ$ zeigen keine Laserkorrosion mehr, sondern lediglich Laseroxidbildung. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von früheren Untersuchungen [47] insofern, dass dort auf Körnern mit einer (hki0)-Orientierung ebenfalls Laserkorrosion gefunden wurde, jedoch bei einem höheren Potential. Die Gründe für die Diskrepanz sind nicht offensichtlich zu erklären, können jedoch in der Probenpräparation oder durch ungenaue Kornorientierungsbestimmung begründet sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an allen hier beschriebenen 21 Körnern Laserkorrosionsuntersuchungen durchgeführt und Korrosion nur bei Körnern mit einem $\varphi < 60^\circ$ gefunden. Körner mit $\varphi > 60^\circ$ zeigten keine Laserkorrosion unabhängig davon welchen Wert φ_2 besaß. Die während der Messung aufgenommenen Stromtransienten geben nur einen geringen Aufschluss über dieses Verhalten. Die folgende lichtmikroskopische Aufnahme zeigt das Laserkorrosionsverhalten an einer Korngrenze zwischen einem Korn, das Laserkorrosion zeigt und einem Korn, auf dem keine Laserkorrosion auftritt:

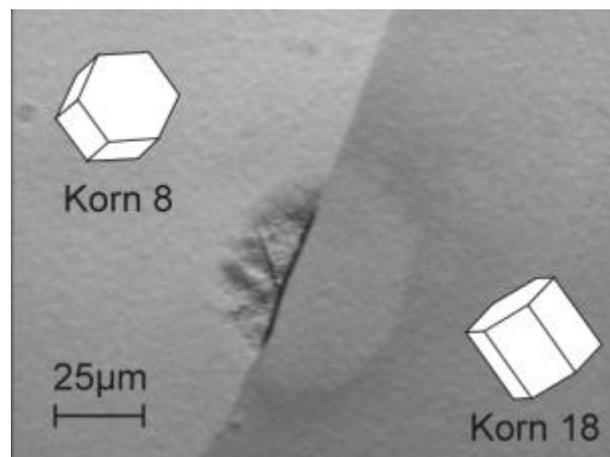


Abb. 3-22: Laserkorrosion/-oxidbildung bei $1V_{SHE}$ an einer Korngrenze zwischen einem Korn mit Laserkorrosion (li) und einem Korn, das Laseroxidbildung zeigt (re).

Beim Vergleich des Laserkorrosionsverhalten zwischen Körnern von gleichem φ von etwa 90° jedoch unterschiedlichem φ_2 , zeigt sich, dass Körner mit einem φ_2 von 30° (11-20) einen geringeren Fotostrom zeigen als Körner mit $\varphi_2 = 0^\circ$ (10-10), da die Oxidschichtdicke bei gleicher Vorpolarisation größer ist. Wie weiter oben bereits beschrieben zeigt sich auf keiner der beiden Orientierungen eine Laserkorrosion im Potentialbereich von $-0,5V$ bis $+3V_{SHE}$. Unter den angegebenen Parametern wurde hierbei eine eindeutige Abhängigkeit der Laserkorrosion nur von φ festgestellt und zwar insofern, dass Laserkorrosion nur für etwa φ kleiner 60° auftritt. Der Euler-Winkel φ_2 scheint nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

4 Ergebnisse

4.1 EBSD-gestützte optische Analysenmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe von EBSD eine Methode entwickelt, durch die Titanoberflächen kristallografisch mit Hilfe eines Mikroskops klassifiziert werden können. Diese neue Methode beruht darauf, dass sich auf elektrolytiertem Titan bei einem bestimmten Potential unterschiedlich dicke Oxidschichten ausbilden (mit ebenfalls leicht unterschiedlichen optischen Parametern) und zwar in Abhängigkeit der Kornorientierung. Die Anwendungsgebiete einer solchen Methode wird eingehend in Kapitel 5.3 beschrieben. Für eine gute Unterscheidbarkeit der Interferenzfarben wurde ein Polarisationspotential von 15V gewählt, da hierbei ein relativ breites Farbspektrum vorhanden ist und noch keine Kristallisation der Oxidfilme auftritt. Das Ergebnis einer solchen Analyse wird in Abb. 4-1 verdeutlicht.

Die Probe wurde zunächst elektrolytiert und einer EBSD Analyse unterzogen. Anschließend wurde die Probe mit 40 mV/s bis auf +15 V in 0,5 M Schwefelsäure anodisiert. Bei Gegenüberstellung von EBSD-Mapping und lichtmikroskopischer Aufnahme stellt man fest, dass die Bereiche gleicher oder ähnlicher Kornorientierung (nach EBSD) gleiche Interferenzfarben besitzen. Daraus kann dann mit Hilfe eines selbst erstellten Interferenzfarbmappings (Abb. 4-1 unten rechts) die ungefähre Kornorientierung anderer Körner abgeschätzt werden. Diese Methode lässt sich danach auch auf andere Proben übertragen, wobei dann lediglich Elektrolytieren, Anodisieren und lichtmikroskopische Aufnahmen nötig sind. Mit Hilfe des Farbmappings kann somit auf eine EBSD-Analyse verzichtet werden, wenn lediglich eine Abschätzung der Vorzugsorientierung erforderlich ist, wie z.B. bei der Eingangskontrolle.

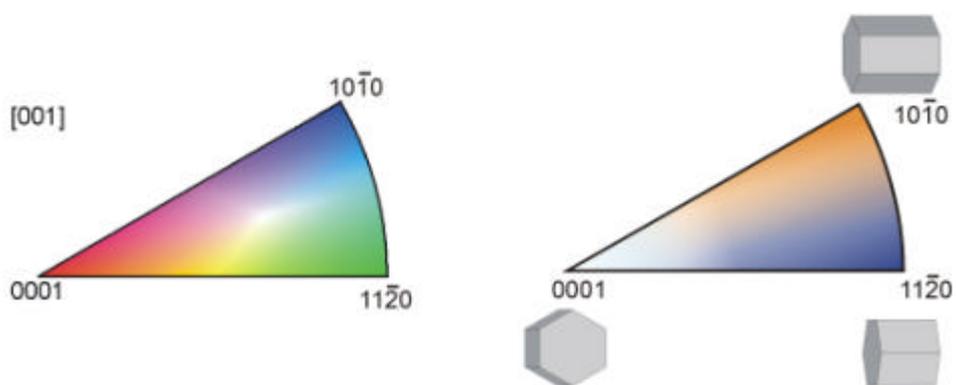
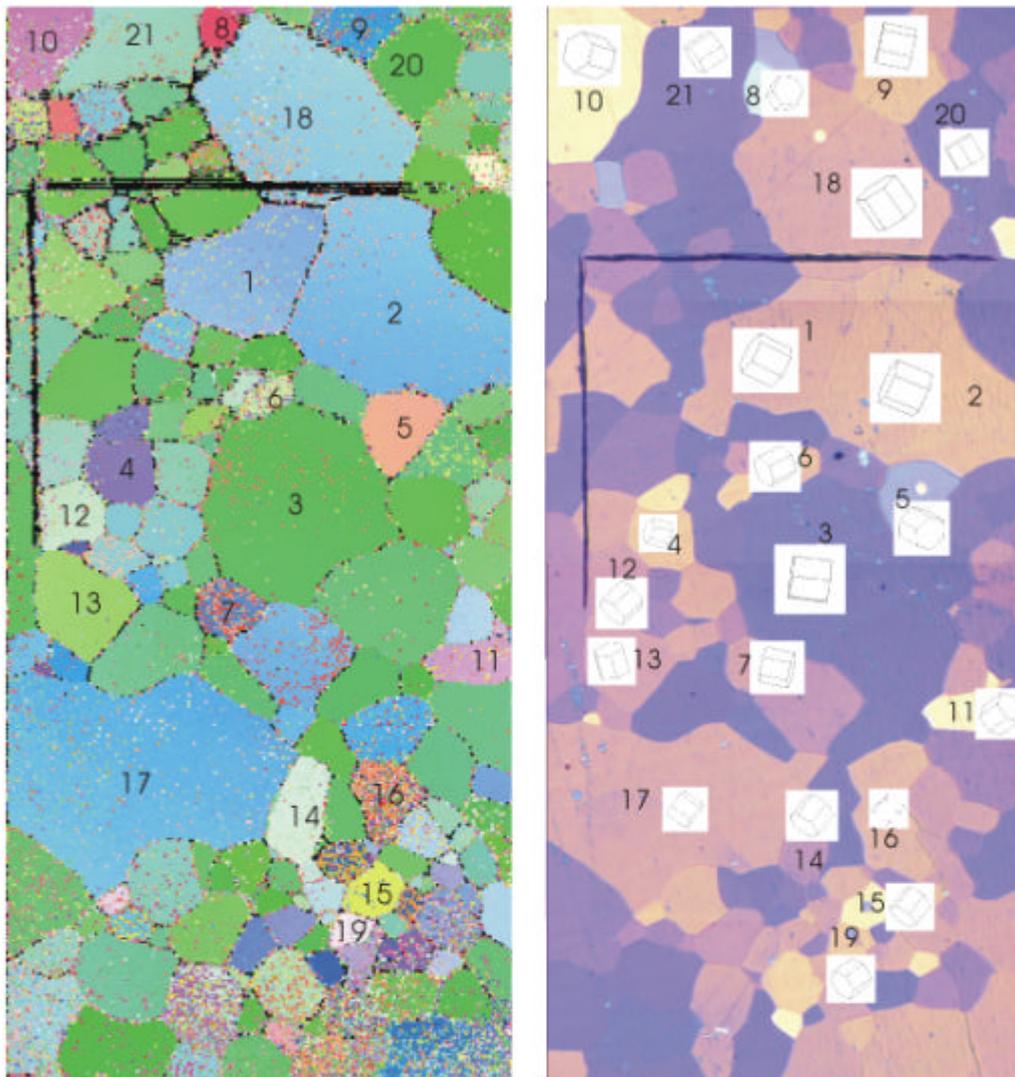


Abb. 4-1: EBSD-Mapping (li) und mikroskopische Aufnahme (re) nach Anodisieren auf $15V_{SHE}$. Es zeigt sich, dass gleiche Kristallorientierungen gleiche Interferenzfarben besitzen. Der schwarze Winkel rührt von der mechanischen Markierung her.

4.2 Laterale elektronische Eigenschaften von Passivfilmen

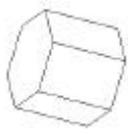
Wie die Experimente in Abschnitt 3.9.2 gezeigt haben, können einzelne Körner in einer polykristallinen Probe wegen der Randeffekte nicht wie bisher angenommen als homogene Einkristalle betrachtet werden. Die Resultate der kathodischen Kupferabscheidung, mit Hilfe derer einzelne Körner markiert werden können, zeigt zwar einerseits deutlich das unterschiedliche ETR-Verhalten der verschiedenen Kornorientierungen, andererseits zeigt die Abscheidung kein homogenes Bild. Schon bei Passivfilmen mit einer Dicke im Bereich von 10 nm, vor allem bei dickeren Passivfilmen (15V) mit einer Dicke von bis zu 40 nm zeigt sich deutlich, dass die kathodisch abgeschiedene Kupferschicht zum Rand des Kornes hin dünner wird, bzw. gar keine Kupferabscheidung bis auf 2-5 μm von der Korngrenze entfernt stattfindet (Abb. 3-15). Darüber hinaus ist an Abb. 3-15 (b) verdeutlicht worden, dass die Kristallorientierung der Nachbarkörner einen direkten Einfluss auf die Stärke dieses Randeffekts hat. Besitzt das Nachbarkorn ebenfalls eine hohe Donatorenkonzentration, so findet eine Abscheidung bis an die Korngrenze heran statt. Bei einem Nachbarkorn mit einer niedrigen Donatorenkonzentration kommt die Kupferabscheidung jedoch schon 2-5 μm entfernt von der Korngrenze zum Erliegen. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass das elektronische Verhalten der Passivfilme an der Korngrenze keinen scharfen Übergang zeigt, sondern dass die beiden unterschiedlichen Bändermodelle „fließend“ ineinander übergehen. Die Ausdehnung dieser Übergangszonen sind sicherlich nicht von der Korngröße abhängig. Das bedeutet wiederum, dass mit fallender Korngröße die Flächenanteile der gegenseitig beeinflussten Bereiche zunehmen, bis sie ineinander übergehen. **Bei Korngrößen $< 5\mu\text{m}$ sollte daher davon ausgegangen werden, dass die Passivfilme auf den einzelnen Körnern sich bei ETR-Messungen nicht mehr wie Passivfilme auf Einkristallen verhalten.** Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ein neues Modell entwerfen, das die elektronischen Eigenschaften im Bereich der Korngrenze wiedergibt.

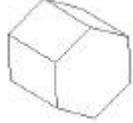
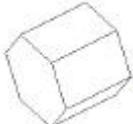
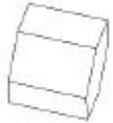
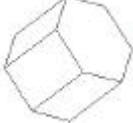
Dieser Effekt spielt bei der langsamen potentiodynamischen Passivierung jedoch offensichtlich keine große Rolle, da die Passivfilme bis an die Korngrenzen eine homogene Interferenzfarbe zeigen und kein fließender Übergang von der Farbe des einen Kornes in die Farbe des anderen Kornes stattfindet. Da die Interferenzfarbe direkt an die Schichtdicke der Oxidschicht gekoppelt ist und im Potentialbereich unterhalb von 20 V kleine Schichtdickenänderungen sofort in einer Änderung der Interferenzfarbe registriert werden können, kann ein gleitender Übergang von einem Korn in das benachbarte ausgeschlossen werden. Im Falle der potentiodynamischen Passivierung spielen vielmehr die Ionen-Transfer-Reaktionen (ITR) in den Passivfilmen die übergeordnete Rolle. Das bedeutet, dass die Ionenbeweglichkeit der Ti^{4+} und der O^{2-} Ionen in der Titandioxidmatrix entscheidend für die Oxidbildung ist. Dies steht jedoch nicht im Gegensatz dazu, dass die Passivfilme, die sich während der Oxidation bilden,

keine bis an die Korngrenze homogene Ladungsträgerkonzentration besitzen. Offensichtlich findet an den Korngrenzen ein Ladungsträgerausgleich statt.

4.3 Vergleich von EBSD / AME Messungen und Mikroelektrochemie

Im Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden, die auf 21 verschiedenen Körnern einer polykristallinen Titanoberfläche gewonnen wurden, zeigt sich bei dem über AME zu bestimmenden Euler-Winkel ϕ eine gute Übereinstimmung mit den aus den EBSD-Analysen gewonnenen Informationen. In der folgenden Tabelle 8 sind die Eulerwinkel der Körner 1-21 aus den AME-Messungen und der EBSD-Analyse zusammengestellt. Der Winkel ϕ ist hier zweckmäßigerweise im Bereich zwischen 0 und $+90^\circ$ (c_2 -Achse) und der Winkel ϕ_2 (c_6 -Achse) im Bereich zwischen 0 und $+30^\circ$ angegeben. Diese Vereinfachung wurde zur Verbesserung der Übersicht durchgeführt; so sind z.B. die Winkel $\phi_2 +10^\circ, -50^\circ, +70^\circ$ usw. entartet, da sie durch Rotation um die c_6 -Achse ineinander überführt werden können.

Korn	$j_{AME}/^\circ$	$j_{EBSD}/^\circ$	$j_{2EBSD}/^\circ$	Miller	$i_{3V}/$ mA/ cm ⁻²	i_{10V}/m Acm ⁻²	$C_{10V @ 3V}$ / μF cm ⁻²	Geom. EBSD
1	80	76	10	3 13 -16 7	0.41	0.37	1.91	
2	85	80	11	2 8 -10 3	0.40	0.35	1.84	
3	90	87	27	5 6 -11 1	0.40	0.40	1.60	
4	68	67	5	1 10 -11 8	0.39	0.37	1.72	

Korn	$j_{AME}/^\circ$	$j_{EBSD}/^\circ$	$j_{2EBSD}/^\circ$	Miller	$i_{3V}/$ mA/ cm ⁻²	i_{10V}/m Acm ⁻²	$C_{10V @ 3V}$ / μF cm ⁻²	Geom. EBSD
5	42	42	17	2 5 -7 13	0.33	2.90	2.77	
6	65	64	20	5 9 -14 11	0.36	0.34	1.80	
7	76	83	6	1 8 -9 2	0.36	0.37	1.68	
8	27	20	8	1 4 -5 22	0.19	3.36	2.11	
9	84	88	9	3 14 -17 1	0.41	0.35	1.99	
10	49	46	5	1 8 -9 15	0.41	0.65	2.19	
11	54	53	7	1 6 -7 9	0.35	0.62	1.92	
12	70	68	18	7 15 -22 14	0.38	0.35	1.68	
13	66	67	27	4 5 -9 6	0.39	0.34	1.72	

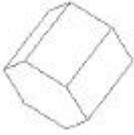
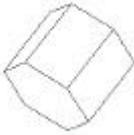
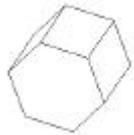
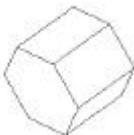
Korn	$j_{AME}/^\circ$	$j_{EBSD}/^\circ$	$j_{2EBSD}/^\circ$	Miller	$i_{3V}/$ mA/ cm ⁻²	i_{10V}/m Acm ⁻²	$C_{10V @ 3V}$ / μF cm ⁻²	Geom. EBSD
14	65	67	17	3 7 -10 7	0.37	0.35	1.64	
15	48	53	27	4 5 -9 11	0.37	0.39	1.72	
16	83	34	19	1 2 -3 7	0.38	0.31	1.64	
17	79	84	11	5 19 -24 4	0.37	0.31	1.57	
18	78	79	14	3 9 -12 4	0.39	0.35	1.87	
19	63	58	13	4 13 -17 17	0.37	0.30	1.64	
20	83	85	28	7 15 -22 3	0.41	0.43	1.80	
21	80	78	18	8 18 -26 9	0.39	0.40	1.68	

Tabelle 8: Auswertung der Eulerwinkel der AME-Messungen und der EBSD-Analyse an 21 verschiedenen Körnern in Kombination mit den Ergebnissen der elektrochemischen Reaktionen. Es zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen zwischen EBSD und AME Messungen abgesehen von Korn 16.

Die Übereinstimmungen beim Euler Winkel φ , der beiden Methoden zugänglich ist, ist sehr gut; abgesehen von Korn 16 betragen die Abweichungen in der Regel nicht mehr als $\pm 5^\circ$. Dadurch können ebenfalls die durchgeführten elektrochemischen Messungen mit früheren Arbeiten verglichen werden, in denen AME zur Kornorientierungsbestimmung verwendet wurde. Mit Hilfe der über EBSD zusätzlich ermittelten Winkel φ_1 und φ_2 ist eine genaue Lagebestimmung der Elementarzelle möglich, wie sie in der Probenoberfläche liegt. Dies geht aus der rechten Spalte in Tabelle 8 hervor, wobei die Aufsicht auf die gezeichnete Elementarzelle gleichzeitig auch die Aufsicht auf die Probe widerspiegelt.

Darüber hinaus erhält man jedoch über EBSD nicht nur einen, sondern alle drei Eulerwinkel (siehe auch Abb. 2-6). Der dritte Eulerwinkel φ_1 spielt jedoch für elektrochemische Belange keine Rolle, da dieser lediglich die horizontale Lage in der Oberfläche wiedergibt. Variationen in diesem Winkel entsprechen also lediglich einer horizontalen Drehung dieses Korns in der Oberfläche. Der Eulerwinkel φ_2 lässt sich über AME nicht bestimmen, beinhaltet jedoch wichtige Informationen über die Kristallorientierung. Dies soll anhand des folgenden Beispiels verdeutlicht werden. Betrachtet werden die Körner 1, 2 und 3. Die AME Messungen ergeben gemäß Tabelle 8 und Tabelle 9 fast identische Oberflächenwinkel, wobei die Abweichungen untereinander praktisch gleich sind. Die Körner sollten den AME Messungen nach eine identische Kornorientierung besitzen und demnach gleiches elektrochemisches Verhalten. In vorangegangenen Arbeiten (s.o.) wurden Körner dieser Orientierung mit (hki0) bezeichnet und es wurde ein gleiches elektrochemisches Verhalten beschrieben.

Korn	j (AME)/°	j (EBSD)/°	j₂(EBSD)/°	Miller-Index (ungefähr)	Farbe
1	80	76	10	(10-10)	Ocker
2	85	80	11	(10-10)	Ocker
3	90	87	27	(11-20)	violett
8	28	20	8	(0001)	hellblau

Tabelle 9: Auszug aus Tabelle 8 – Körner 1-3 und 8 im Vergleich AME/ EBSD

Zieht man zum Vergleich das EBSD Mapping heran, so lässt sich erkennen, dass lediglich Körner 1 und 2 eine fast identische Kornorientierung besitzen, wobei sich Korn 3 zwar nicht im Euler-Winkel φ , jedoch im Winkel φ_2 unterscheidet. Vergleicht man die Cyclovoltamogramme der Körner 1 bis 3, so stellt man fest, dass lediglich die Körner 1 und 2 gleiches

elektrochemisches Verhalten zeigen. Korn 3 zeigt hingegen im Potentialbereich bis 2V eine etwas geringere Stromdichte, wo bei Körnern 1 und 2 ein leichter overshoot festzustellen ist, jedoch ab 4V einen konstanten Plateaustrom bis 10V (Abb. 4-2); die Körner 1 und 2 zeigen ein leichtes Absinken der Stromdichte im Bereich zwischen 8 und 10 V. Die maximalen Stromdichten der einzelnen Polarisationsintervalle sind in einer Tabelle zusammengefasst:

Korn Nr.	0-2 V	0-4 V	0-6 V	0-8 V	0-10 V
1	0,44 mA/cm ²	0,41 mA/cm ²	0,42 mA/cm ²	0,41 mA/cm ²	0,37 mA/cm ²
2	0,42 mA/cm ²	0,41 mA/cm ²	0,41 mA/cm ²	0,40 mA/cm ²	0,35 mA/cm ²
3	0,37 mA/cm ²	0,40 mA/cm ²	0,40 mA/cm ²	0,40 mA/cm ²	0,40 mA/cm ²

Tabelle 10: Maximalstromdichten der einzelnen Polarisationsintervalle auf den Körnern 1-3

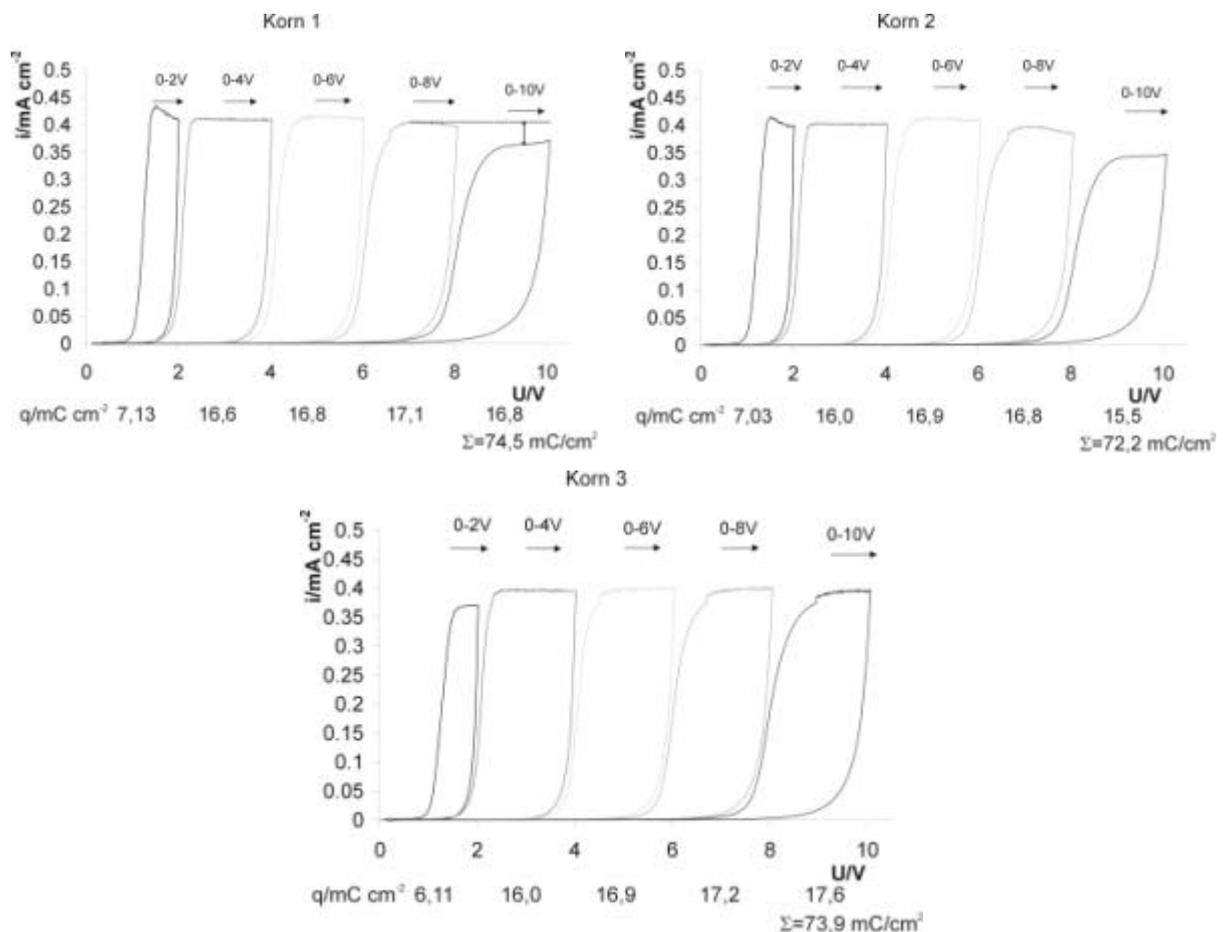


Abb. 4-2: Cyclovoltamogramme und errechnete Ladungen der Körner 1-3. Korn 1 und 2 zeigen praktisch identisches Verhalten, wohingegen Korn 3 im Potentialbereich zwischen 0 und 2 V und zwischen 8-10 V andere Stromdichten aufweist (Ladungen 15,5 bzw. 17,6 mC/cm²). Korn 1 und 2 zeigen nahezu (10-10) und Korn 3 (11-20). Diese Körner 1 und 3 unterscheiden sich nur im Eulerwinkel j_2 um 30° ($\frac{1}{2} c_6$).

Eine Untersuchung der geflossenen Ladungsmengen liefert den erstaunlichen Befund, dass auf allen drei Körnern nahezu die selben Ladungsmengen geflossen sind. Daher kommt als Ursache für die unterschiedlichen Interferenzfarben nur verschiedene Packungsdichten der Oxide in Frage. Dies wird auch durch eine Auswertung der Kapazitätsmessungen bestätigt, die bereits in Tabelle 8 dargestellt sind. Unter der Annahme, dass die Dielektrizitätszahl auf beiden Körnern gleich ist, lassen sich Oxidschichtdicken ermitteln.

$$d = D_0 D \frac{A}{C} \quad \text{Gl. 18}$$

Die ermittelten Werte korrelieren recht gut mit dem Schichtbildungsfaktor für Titandioxid mit etwa 2nm/V.

	<i>Korn 1</i>	<i>Korn 2</i>	<i>Korn 3</i>	<i>Korn 8</i>
C/μF cm⁻²	1,91	1,84	1,60	2,11
d_{10V}/ nm	19	20	23	17

Tabelle 11: Kapazitäten nach 10V Polarisierung im Rücklauf bei 3 V

Hier zeigt sich, dass lediglich die Kapazitäten der beiden Körner gleicher Orientierung ähnliche Werte zeigen. Im Vergleich hierzu besitzt Korn 8 mit einer Orientierung nah an (0001) ein $C=2,11 \mu\text{F cm}^{-2}$ und damit eine Schichtdicke von etwa 17 nm. Bei einer Betrachtung der den Kristallflächen zugrundeliegenden kristallografischen Daten ergibt sich für die Abhängigkeit der Atomdichten folgende Abhängigkeit von der Kristallorientierung:

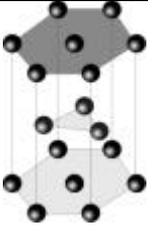
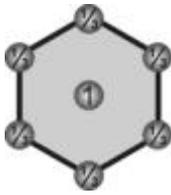
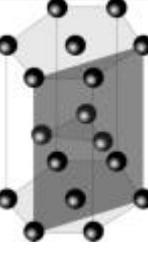
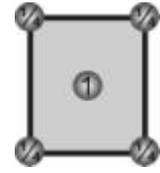
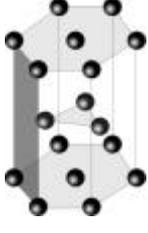
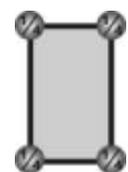
Fläche	Miller-Index	Farbe _{15V}	Oberfläche/cm ²	Anzahl Atome	Atomdichte/cm ⁻²
	(0001) $\varphi = 0^\circ$ $\varphi_2 = 0^\circ$	Weiß- hellblau	$2,26 \cdot 10^{-15}$	 3	$1,33 \cdot 10^{15}$
	(11-20) $\varphi = 90^\circ$ $\varphi_2 = 30^\circ$	violett	$2,39 \cdot 10^{-15}$	 2	$8,36 \cdot 10^{14}$
	(10-10) $\varphi = 90^\circ$ $\varphi_2 = 0^\circ$	gelb	$1,38 \cdot 10^{-15}$	 1	$7,24 \cdot 10^{14}$
Verhältnisse	(0001)/(10-10)		1,64	3	1,84
	(0001)/(11-20)		0,95	1,5	1,59
	(10-10)/(11-20)		0,58	0,5	0,87

Tabelle 12: Atomdichte in Abhängigkeit von den Kristallflächen und Verhältnisse untereinander

Hierbei zeigt sich, dass die Flächen, die bei den Kapazitätsmessungen die dicksten Oxidfilme zeigen, ebenfalls die geringste Atomdichte bzw. Packungsdichte besitzen. Bei dichtgepackten Flächen bildet sich daher aufgrund der hohen Atomdichte nur eine geringere Filmdicke aus; bei den lose gepackten Flächen werden bei gleichem Stoffumsatz weitaus tiefer liegende Atome ionisiert. Allerdings sind die in der obigen Tabelle angegebenen Packungsdichten flächenbezogen, daher hängt die tatsächliche Oxidpackungsdichte noch von der Entfernung zur nächsten Ebene ab. Hiermit erklärt sich auch die Tatsache, dass sich auf (11-20) die dicksten Oxidschichten ausbilden, obwohl die laterale Atomdichte höher ist als auf (10-10).

Dieses unterschiedliche elektrochemische Verhalten spiegelt sich ebenfalls in den EBSD-Messungen in einer unterschiedlichen Kornorientierung wider. Korn 1 und 2 haben auch hier nahezu gleiche Eulerwinkel φ_2 (Tabelle 9), wohingegen Korn 3 einen Unterschied von etwa $\frac{1}{2} c_6$ in φ_2 also etwa 30° zeigt; hierbei liegt also eine Seitenkante der Elementarzelle oben, bei Korn 1 und 2 jeweils eine Seitenfläche. Offensichtlich hat dieser Winkelunterschied in φ_2 eine

größere Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten, als der kleine Winkelunterschied in φ . Über AME sind diese drei Körner nicht unterscheidbar, da der Unterschied nur im Eulerwinkel φ_2 liegt.

Bei der Untersuchung der Kapazitäten der Oxidfilme zeigt sich ein ähnliches Bild. Nahezu komplette Übereinstimmungen bei Korn 1 und 2 und leichte Unterschiede zu Korn 3. Aus den Schottky-Mott-Auftragungen der Kapazitätskurven lassen sich die Donatorenkonzentrationen für die einzelnen Oxidfilme berechnen. Die Problematik hierbei ist jedoch, dass zum Zeitpunkt der Untersuchungen kein Messgerät zur exakten Bestimmung der Oxidschichtdicken vorhanden war. Diese Messung wäre jedoch nötig gewesen, da hieraus die Bestimmung der einzelnen Werte für D möglich ist. Eine genaue Bestimmung der Dielektrizitätszahl ist notwendig, um genaue Aussagen über die Donatorenkonzentration treffen zu können, da D sich mit der Kornorientierung ändern kann. Um trotzdem eine Analyse der Kapazitätsmessungen bezüglich der Donatorenkonzentration durchführen zu können, wurde eine gemeinsame D von 41 aus [1] verwendet und die N_D -Werte in Tabelle 13 zusammengefasst.

Korn Nr.	0-2 V	0-4 V	0-6 V	0-8 V	0-10 V
1	1,57E+20	3,66E+19	1,33E+19	8,96E+18	3,70E+18
2	1,54E+20	3,55E+19	1,27E+19	8,69E+18	2,68E+18
3	1,4E+20	3,23E+19	1,15E+19	6,56E+18	4,03E+18
8	1,69E+20	1,01E+20	6,5E+20	1,15E+19	6,83E+20

Tabelle 13: Donatorenkonzentrationen der einzelnen Polarisationsintervalle auf den Körnern 1-3 (und Korn 8 zum Vergleich); bestimmt mit $D=41$.

Auch bei den Donatorenkonzentrationen zeigt sich wieder das identische Verhalten von Korn 1 und 2 und der Unterschied zu Korn 3. Weiterhin wurde in Tabelle 13 noch Korn 8 mit aufgenommen, das eine Orientierung von ungefähr (0001) besitzt. Korn 8 zeigt im Vergleich zu den drei anderen Körnern ein gänzlich anderes Verhalten. Hiermit wurde zum ersten Mal bewiesen, dass φ_2 ebenfalls einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten – Korrosions- und Filmeigenschaften - besitzt.

4.3.1 Besondere Effekte

In der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 4-1 (rechts) zeigt sich ein weiterer bemerkenswerter Effekt. Da die gesamte Probe potentiodynamisch auf 15V polarisiert wurde ist es

erstaunlich, dass sich die Bereiche, wo sich die Fotolackelektroden befunden haben, farblich vom umgebenen Korn mit gleicher Kornorientierung abheben. Da die Mikroelektroden lediglich eine 10V Schicht erhalten hatten, sollten sie nach der Oxidation auf 15V die gleiche Oxiddicke und Beschaffenheit und damit auch die gleiche Interferenzfarbe zeigen. Eine mögliche Erklärung liegt in den unterschiedlichen Behandlungsweisen. Die gesamte Oberfläche wurde in einem Durchlauf potentiodynamisch auf 15 V polarisiert, wohingegen die Mikroelektroden jeweils von 0 auf 2V und zurück auf 0V, von 0 auf 4V und zurück usw. mit den Umkehrpotentialen 6V, 8V und 10V polarisiert wurden. Der Strom im Rücklauf ist zwar bei Potentialen $> 0,5V$ nahezu 0, jedoch können innerhalb dieser Zeit stromlose strukturelle Prozesse in der Oxidschicht stattfinden, wie z.B. Ausheilen von mechanischen Spannungen/ Defekten, wodurch sich die Oxideigenschaften verändern. Ein weiterer Punkt ist, dass sich im Rücklauf des CVs unterhalb von etwa 0,3V ein kathodischer Strom bemerkbar macht, der möglicherweise einer teilweisen Reduktion der Oxidschicht zuzurechnen ist – hierbei können sich Titan-Suboxide mit Fehlstellen bilden und im nächsten Hinlauf die Leitfähigkeit der Oxidschicht erhöhen. Eine andere Möglichkeit ist der korrosive Angriff der Schwefelsäure während bzw. zwischen den einzelnen Messungen, der die Beschaffenheit der Oxidschicht verändert. So zeigen Mikroskopaufnahmen der Probe nach der Polarisation auf 15 V und anschließender Elektropolitur immer noch die Position der Mikroelektroden, obwohl die Oxidschicht von etwa 30-40 nm bereits wegpoliert ist. Dies bedeutet, dass an diesen Stellen der Angriff auf die Probenoberfläche tiefer erfolgt als in dem Bereich, der nur kurz der Schwefelsäure ausgesetzt war:

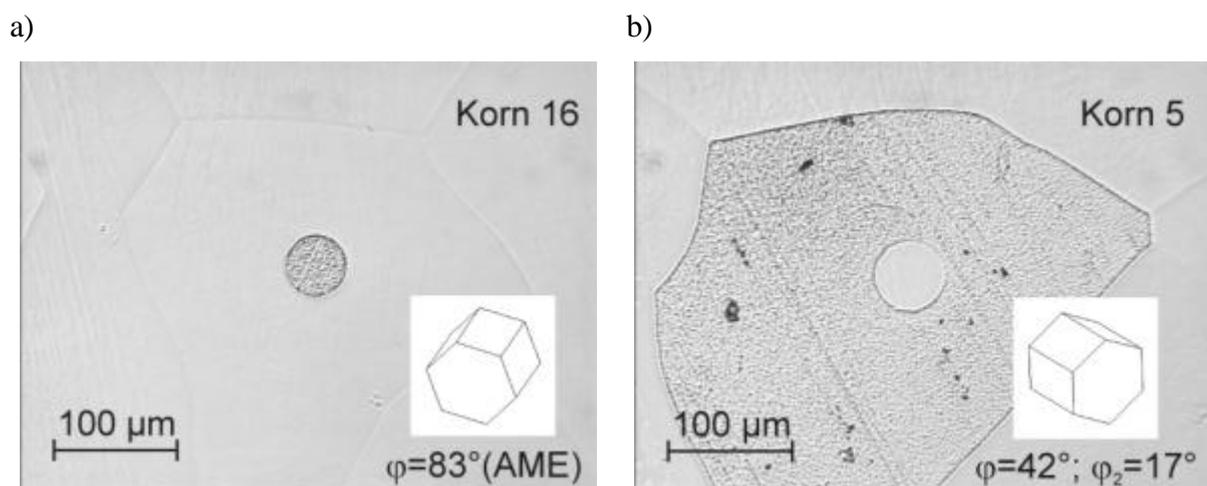


Abb. 4-3: Die Position ehemaliger Mikroelektroden ist auch nach Elektropolitur der 15V Oxidschicht noch zu erkennen; im Fall a) Korn 16, wird das Oxid innerhalb der Mikroelektrode langsamer und im Fall b) Korn 5 schneller abgetragen. Die Orientierung von Korn 16 wurde verlässlich nur über AME bestimmt, daher fehlt die Angabe von j_2 .

Hierbei können zwei Effekte auftreten: die Oxidschicht innerhalb der Mikroelektrode wird beim Elektropolieren langsamer entfernt wie in Abb. 4-3 a) zu sehen, oder sie wird schneller wegpoliert, wie in Abb. 4-3 b) zu sehen. Nach längerer Elektropolierzeit verschwindet in beiden Fällen die Rauigkeit. Die Tatsache, dass die Oxidschicht im Elektropolierbad bereits nach wenigen Sekunden entfernt ist, die Position der Mikroelektroden jedoch immer noch klar zu erkennen ist zeigt, dass die Unterschiede zwischen Mikroelektrode und umgebendem Korn bis ins Titanmetall reichen und keineswegs nur in der Oxidschicht zu finden sind. AFM-Messungen an Mikroelektroden zeigen jedoch, dass die Oxidschicht an den Rändern zum Photoresist dicker ist als in der Mitte, was sich aus der sphärischen Stromdichteverteilung vor einer Mikroelektrode ergibt.

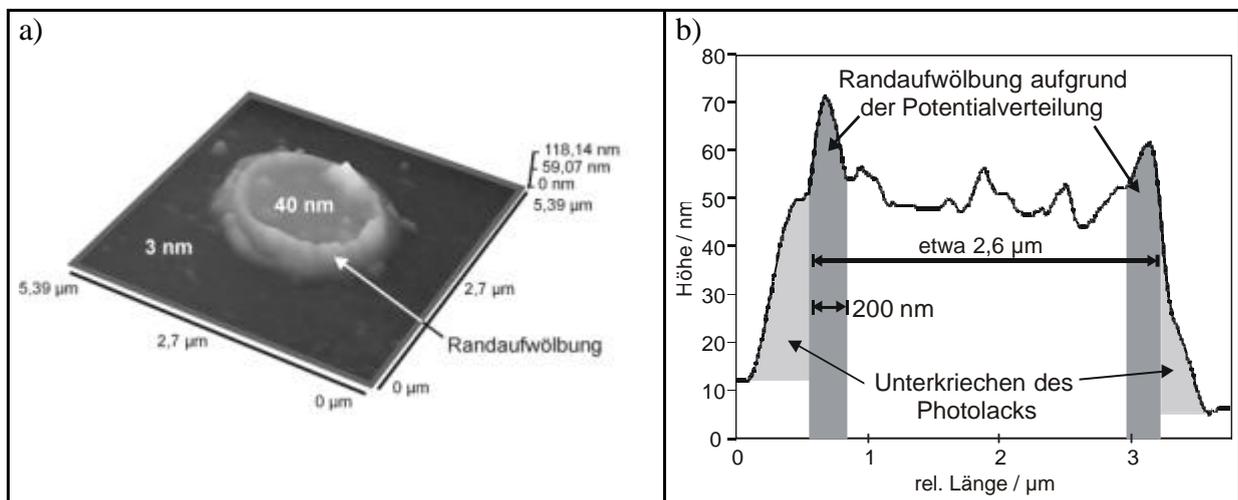


Abb. 4-4: AFM Aufnahme (a) einer Mikroelektrode von etwa 2,6µm Durchmesser und einer 15 V Oxidschicht. Deutlich zeigt sich eine Erhöhung der Oxidschichtdicke am Rand, wie auch im Profil (b) Hier zeigt sich auch die beginnende Unterwanderung des Resistes durch die hohe Spannung.

Hierdurch bildet sich beim anschließenden Elektropolieren der Oberfläche ein Graben aus, da die Oxidschicht am schnellsten entfernt wird. Dieser Höhenunterschied verschwindet beim Elektropolieren nur langsam, sodass die Position der Mikroelektroden unter dem Lichtmikroskop noch nach längeren Elektropolierzeiten am Schattenwurf der Ränder erkennbar ist.

5 Anwendungen

5.1 Erzeugung von μ -Strukturen über Laserkorrosion

Die Modifizierung von Halbleitersubstraten ist eine der Hauptaufgaben in der Mikrotechnik. Aus dieser Aufgabe heraus wurde im Rahmen des ELMINOS-Projektes eine Möglichkeit zur Laser-Strukturierung von Titandioxid entwickelt. Bei diesem Verfahren werden Mikrostrukturen mit einem negativen Aspektverhältnis etwa 0,1 erzeugt, die in einem anschließenden Schritt kathodisch durch lokale Metallabscheidung modifiziert werden können. Dieses Verfahren hat gegenüber den meisten üblichen Verfahren den Vorteil, völlig ohne Masken auszukommen. Im ersten Schritt, der Laserkorrosion, wird die Größe der Modifizierung durch die Fokussierung des Laserstrahls bestimmt (primärer Effekt). Hierzu kommen allerdings noch Lochwanderungsprozesse und Reflexionseffekte innerhalb der Oxidschicht, sodass die Mikrostruktur eine größere laterale Ausdehnung als die spot-Größe des Laserstrahls besitzt (sekundäre Effekte). Im darauffolgenden Schritt, der kathodischen Metallabscheidung kann ebenfalls ohne Masken gearbeitet werden. Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, dass der ohmsche Abfall über den Bereich der ausgedünnten Oxidschicht viel geringer ist als über die Oxidschicht der Vorpolarisation. Hieraus ergibt sich für eine Metallabscheidung innerhalb der Mikrostruktur eine geringere Abscheidungsüberspannung als auf dem umgebenden Oxid. Die Differenz zwischen diesen beiden Überspannungen liegt zwischen 100 und 300 mV. Dieser Unterschied kann dann bei potentiostatischer Kontrolle dazu ausgenutzt werden, die Metallabscheidung lediglich innerhalb der Modifizierung zuzulassen. Die Abfolge der Einzelschritte wird im folgenden Verfahrensschema verdeutlicht:

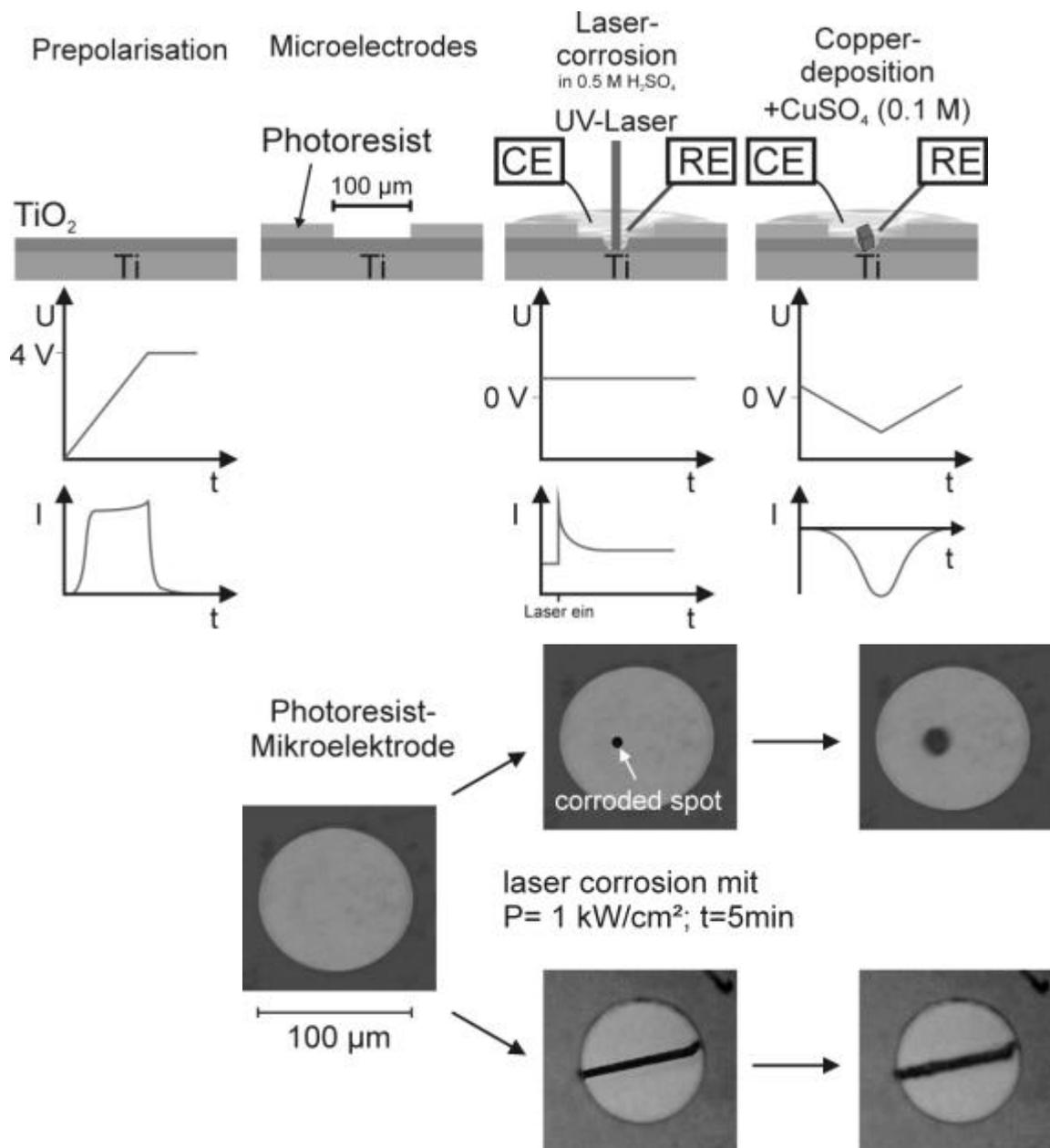


Abb. 5-1: Verfahrensschema zur Lasermodifizierung mit anschließender kathodischer Metallabscheidung (oben) und (unten) Präparationschritte 2 bis 4 als Mikroskopaufnahmen. Laserkorrosion (Mitte) und Kupferabscheidung (rechts)

Die Versuche wurden ohne eine Analyse der Kornorientierungen durchgeführt, allerdings ist der Laserkorrosionsschritt der einzige, der eine starke Kornabhängigkeit zeigen sollte. Dieser Zusammenhang wurde bereits im Kapitel 3.9.4 genau erläutert. Für die Experimente wurden vor dem Laserkorrosionsschritt Photoresistelektroden präpariert. Diese Resistelektroden sind prinzipiell nicht notwendig für die Mikrostrukturierung, verhindern aber, dass bei einem

Präparationsfehler die gesamte Probe neu bearbeitet werden muss. In diesem Fall ist lediglich der Teilbereich betroffen, der von der Resistelektrode freigegeben ist.

Mit Hilfe eines XY-Tisches können beliebige 2 dimensionale Strukturen in die Oberfläche geschrieben werden. Bei gleichzeitiger Variation der Vorschubgeschwindigkeit kann die Strukturtiefe zusätzlich verändert werden. Dies ist in Abb. 5-1 gezeigt, wo mit dem Laser ein Graben in die Oberfläche geschrieben wurde, der anschließend kathodisch mit Kupfer aufgefüllt wurde. Ein typisches Abscheidungs-CV sieht folgendermaßen aus:

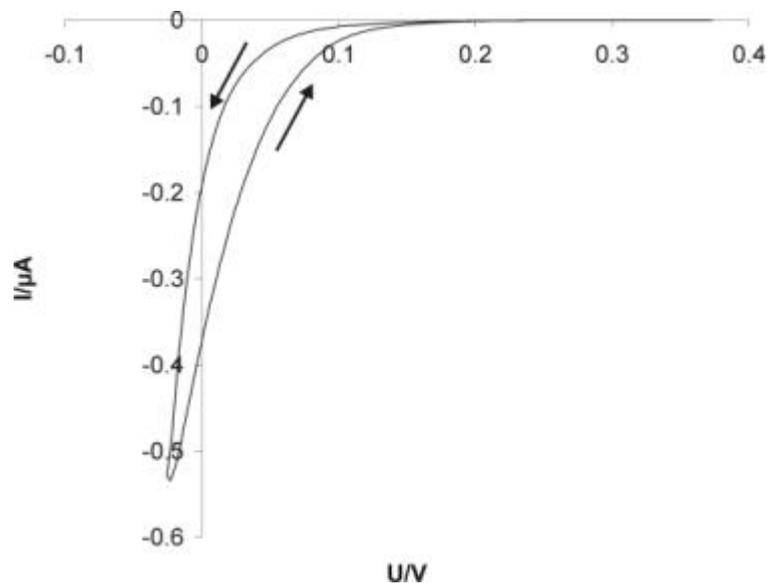


Abb. 5-2: kathodische Cu-Abscheidung in einer Mikrostruktur, hergestellt über einen Laserkorrosion

Um diese Mikrostrukturen elektrisch etwas genauer zu charakterisieren wurden verschiedene Kontaktwiderstände bestimmt. Hierzu wurden in Mikromanipulatoren eingespannte Golddrähte mit 10 μm Durchmesser verwendet. Diese wurden dann unter mikroskopischer Kontrolle auf der Kupferbahn bzw. auf der Probe positioniert. Es wurden folgende Messungen vorgenommen:

- Widerstand der 100 μm Kupferbahn
- Widerstand durch die Kupferbahn zur Titanprobe und dazu zum Vergleich

- Widerstand durch die 4V (~10 nm) Titandioxidschicht zur Titanprobe

Diese Widerstände wurden trocken über einen potentiodynamischen sweep mit 50 mV/s in einer pseudo-3 Elektroden-Anordnung (Bezugs- und Gegenelektrode zusammenschaltet) aufgenommen. Bei dieser Messung zeigt die Kupferbahn einen Widerstand R_1 von etwa 8Ω . Ein Kupferdraht von 100 μm Länge und einem Durchmesser von 10 μm , also etwa den Abmessungen wie die Cu-Bahn hätte vergleichsweise einen Widerstand von etwa $0,02\Omega$. Analog ergibt sich bei der Berechnung der spez. Leitfähigkeit der Cu-Bahn nach *Gl. 19* ein κ von $1,6 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, womit dieser Wert um den Faktor von etwa 400 kleiner ist als der Literaturwert für Kupfer von $5,96 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [1].

$$R = \frac{l}{\kappa \cdot A} \quad \text{Gl. 19}$$

mit R = el. Widerstand, κ = spez. Widerstand, l = Länge und A = Fläche des Leiters

Die Gründe hierfür sind sicherlich zum einen in der Versuchsdurchführung zu suchen, wobei die Kontaktierung der Probe über 10 μm Golddrähte sicherlich äußerst schwierig ist und zur Ausbildung von Kontaktwiderständen führt, die sicherlich größer sind, als der tatsächliche Widerstand des zu messenden Objektes. Weiterhin handelt es sich bei der Cu-Abscheidung um eine Aneinanderreihung von Cu-Einzelkristallen, zwischen denen sich ebenfalls Kontaktwiderstände ausbilden. Angesichts dieser Gegebenheiten kann bei der Größenordnung des gemessenen Widerstandes davon ausgegangen werden, dass die Kupferbahn trotz der vorhandenen Inhomogenitäten und Störungen eine durchgehende Leitung ermöglicht, was auch die Zielsetzung dieses Experimentes war.

Der Widerstand durch die Titandioxidschicht liegt bei etwa $R_2 = 40 \text{ M}\Omega$ in anodischer Richtung, entsprechend der Sperrrichtung. Im Vergleich dazu zeigt die Messung durch die Abscheidung einen Widerstand von $R_3 = 80 \Omega$. Da R_3 weitaus größer ist als R_1 , obwohl die Strecke durch die Cu-Bahn nur etwa 1/10 so lang ist, befindet sich höchstwahrscheinlich eine dünne Titandioxidschicht unter der Kupferbahn.

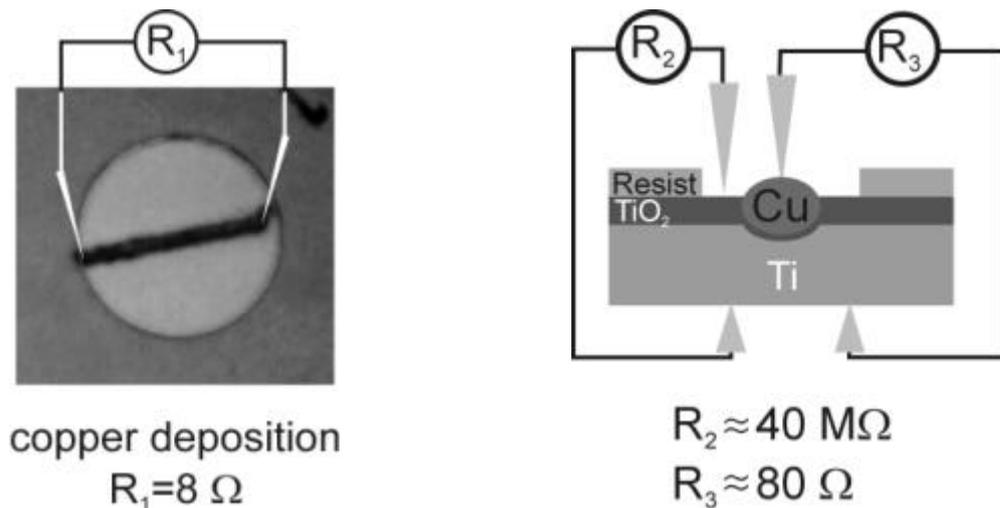


Abb. 5-3: Veranschaulichung der Widerstandsbestimmungen an einer kathodisch abgeschiedenen $100 \mu\text{m}$ Kupferbahn innerhalb einer $100 \mu\text{m}$ Fotolackelektrode

Somit ist einerseits belegt, dass eine durchgehende Kupferbahn gebildet wurde, und andererseits besitzt diese Abscheidung einen genügend hohen Kontakt zum darunter liegenden Substrat. Weiterhin befindet sich unter der abgeschiedenen Kupferbahn noch eine dünne Oxidschicht, die jedoch aufgrund des geringeren Widerstandes bedeutend dünner sein muss als die ursprüngliche Oxidschicht. Eine anodische Auflösung der Kupferbahn ist in 0,5 M Schwefelsäure selbst bei Potentialen bis 10V nicht möglich, da einerseits die unter dem Kupfer befindliche Oxidschicht in anodischer Richtung für Elektronen nahezu undurchlässig ist (Sperrrichtung) bzw. weil unterhalb der Kupferbahn weiteres Titandioxid aufwächst. In beiden Fällen fällt nahezu das gesamte Potential innerhalb des Halbleiters ab und somit ist der verbleibende Potentialabfall zwischen den Grenzflächen Oxid/Kupfer und Kupfer/Elektrolyt zu gering, um eine Kupferauflösung zu initiieren.

5.2 Kornabhängigkeit der laserinduzierten Silberabscheidung

Das Prinzip der (aussenstromlosen) laserinduzierten Silberabscheidung auf Titandioxid ist schon seit längerer Zeit bekannt [43], [44]. Das Prinzip beruht im Wesentlichen darauf, dass beim Bestrahlen einer TiO_2 -Schicht mit Licht einer Wellenlänge oberhalb der Bandlücke von 3,4 eV Elektron/Loch-Paare gebildet werden. Befindet sich diese Oberfläche in Kontakt mit einem Elektrolyten, der ein Silbersalz und ein leichtes Reduktionsmittel enthält, wie z.B. Methanol, so fungiert das Reduktionsmittel als Lochfänger und die Elektronen reduzieren danach die Silberionen. Die direkt an der TiO_2 Oberfläche reduzierten Silberionen bleiben als dunkle, fest haftende dünne Silberschicht auf der TiO_2 Oberfläche zurück. Das Methanol wird in die-

sem Schritt wahrscheinlich zunächst zum Methanal oxidiert, welches dann wiederum ähnlich der Silberspiegel-Reaktion mit Silber-Ionen in der Lösung (Nachweis auf Aldehyde) zur Ameisensäure weiterreagiert. Für die zweite Reaktion, die im Prinzip eine „Dunkelreaktion“ ist, also nicht von der Laserbestrahlung direkt induziert wird, spricht, dass während der Bestrahlung der TiO₂ Oberfläche eine Wolke von schwarzen Partikeln, d.h. das vom Methanal reduzierte Silber in einer Wolke über dem bestrahlten Bereich schwebt. Führt man die Bestrahlung als dynamischen scan über die Oberfläche durch, so zieht sich die Silberpartikelwolke wie eine Fahne hinter dem Laserspot her. Diese Beobachtung ist bisher in der Literatur nicht beschrieben, könnte aber ein Hinweis darauf sein, dass das Methanol bei der primären Laserreaktion an der TiO₂ Oberfläche lediglich zum Methanal oxidiert wird, also ein 1-Elektronen Übergang stattfindet.

Es ist durchaus bekannt, dass diese Reaktion stark von den Eigenschaften der TiO₂ Filme beeinflusst wird [45], jedoch wurde bis heute noch kein direkter Zusammenhang zwischen Abscheidungsverhalten und kristallografischen Daten des Titans hergestellt. Zur Durchführung dieser Experimente wird EBSD zur Kornorientierungsbestimmung (siehe Kapitel 3.7) herangezogen.

Für die laserinduzierte Silberabscheidung muss für eine ausreichende Absorption der Strahlung eine genügend dicke Oxidschicht auf dem Titan vorhanden sein. Zu diesem Zweck wird eine Schicht von 15V mit 40 mV/s Vorschub in 0,5M Schwefelsäure präpariert – dies entspricht einer TiO₂ Schichtdicke zwischen 30 und 40nm je nach Kornorientierung. Danach wird die Probe in einem Elektrolyten bestehend aus einer 1:1 Mischung Wasser : Methanol mit einem UV-Laser mit $\lambda=257\text{nm}$ und einer Leistungsdichte von 0,2 kW/cm² bestrahlt. Die Probe wird mit Hilfe eines XY-Tisches mit einer Geschwindigkeit von 17 $\mu\text{m/s}$ bewegt. Die folgende Mikroskopaufnahme Abb. 5-4 zeigt die Probe nach Abscheidung der Silberbahn. Deutlich ist das kornspezifische Abscheidungsverhalten zu erkennen (a). Da die TiO₂ Schicht sich im REM während der EBSD-Messung elektrostatisch auflädt, wird sie vorher durch kurzes Ätzen in 5% Fluorwasserstoffsäure entfernt; die Silberbahn wird hierbei ebenfalls entfernt (b). Um den interessanten Probenbereich im REM wiederzufinden, muss eine Markierung gesetzt werden. Hierzu wird eine spitze Wolframnadel in einen Mikromanipulator eingespannt und unter mikroskopischer Kontrolle manuell ein Kreuz in die TiO₂-Oberfläche geritzt.

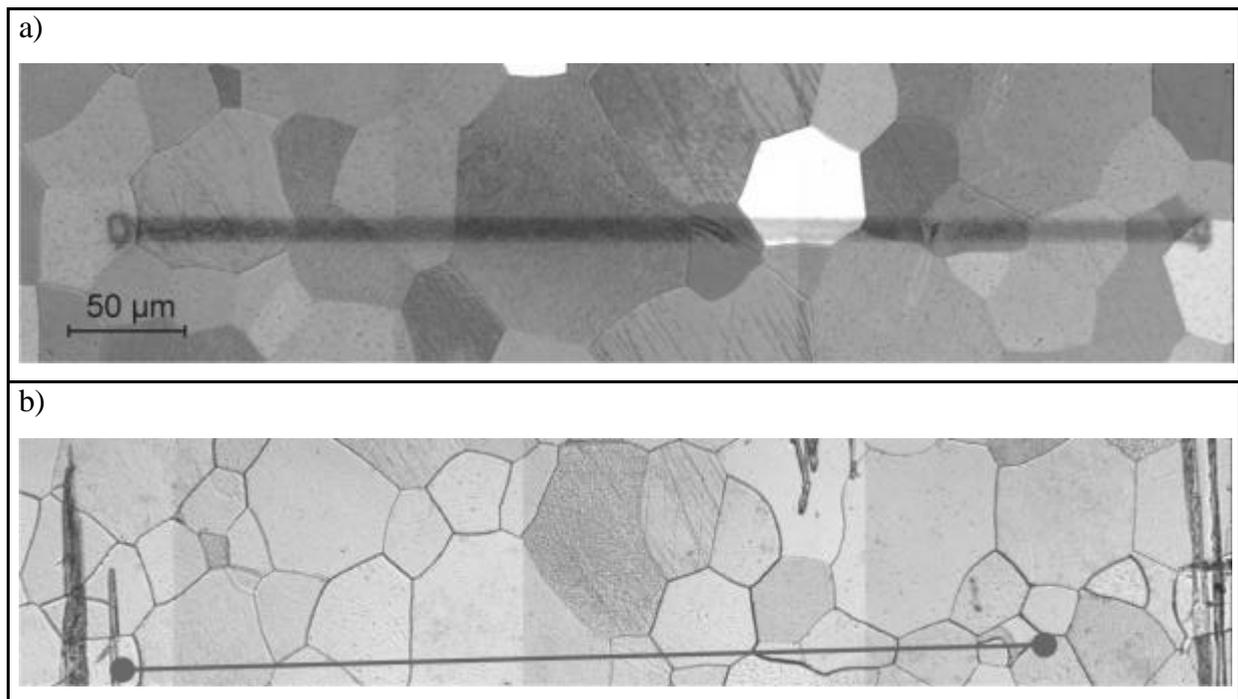


Abb. 5-4: a) Ag-Bahn auf 15 V TiO₂ Schicht mit $P_{\text{Laser}} = 0,2 \text{ kW/cm}^2$, $v = 17 \text{ µm/s}$
b) gleiche Stelle auf der Probe nach Positionsmarkierung und Entfernen der Oxidschicht mit 5% HF

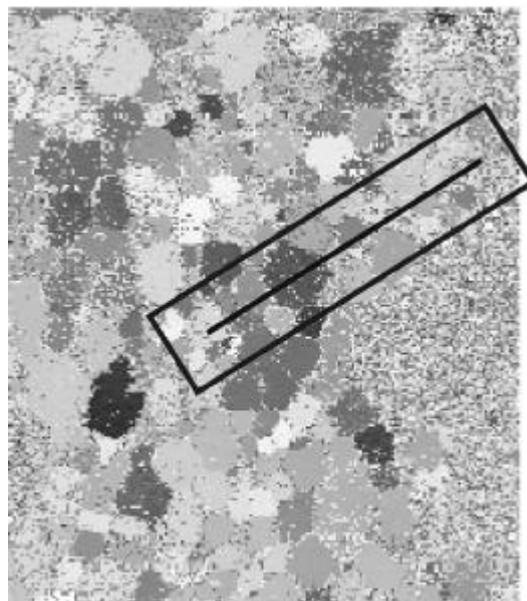


Abb. 5-5: EBSD Mapping; die schwarze Linie markiert die führe Position der Silberbahn.

Nach der EBSD-Analyse (Abb. 5-5) können den einzelnen Körnern Miller-Indizes zugewiesen werden. Hierzu muss im Mapping der Bereich gefunden werden, auf dem sich vorher

die Silberbahn befand. Hierzu ist das Markierungskreuz hilfreich (erkennbar an den kristallografisch nicht analysierbaren Bereichen):

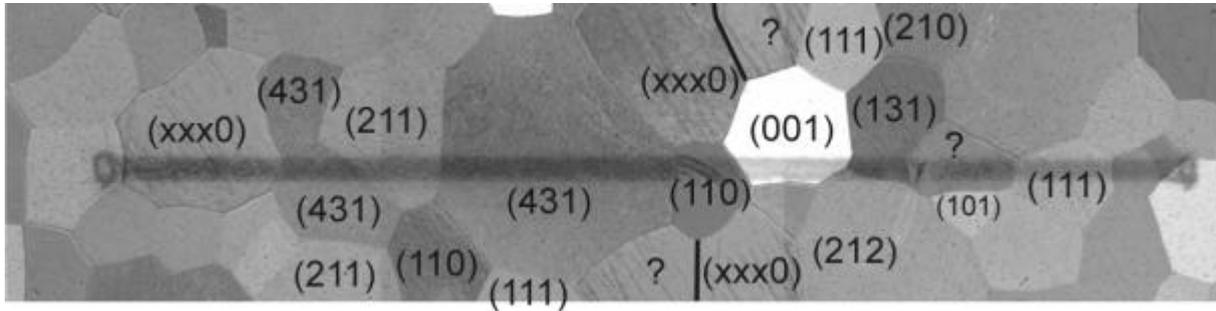


Abb. 5-6: Miller Indizes (Angabe nur von hkl) der einzelnen Körner aus Abb. 5-4 a)

Bei einer rein qualitativen mikroskopischen Betrachtung zeigt das Korn mit der (001)-orientierten Oberfläche die stärkste Silberabscheidungsrate und Körner die um 90° dazu gedreht (110) die niedrigste Abscheidungsrate.

Neben der laserinduzierten Abscheidung ist eine laserinduzierte elektrochemische Auflösung des abgeschiedenen Silbers möglich. Eine rein anodische Auflösung des Silbers ist nicht möglich, da sich bei anodischer Polarisierung ein Schottky-Kontakt zwischen der n-halbleitenden Titandioxidschicht und der Silberschicht ausbildet. Hierdurch ist ein Elektronenübergang vom Silber zum Titan nicht möglich. Selbst bei anodischen Potentialen von 10 V in 0,5 M Schwefelsäure ist keine Auflösung zu beobachten.

Bei Zuhilfenahme eines UV-Lasers jedoch kann bei gleichzeitig anliegendem anodischen Potential ein Löschen der Silberspur erfolgen. Hierbei generiert die UV-Laserstrahlung durch Elektron-Lochpaarbildung die notwendigen Ladungsträger. Die Löcher oxidieren dann das an der Oberfläche befindliche Silber und führen so zur Auflösung. In einem Beispielexperiment wurde diese Auflösung senkrecht zu den zuvor abgeschiedenen Silberbahnen lokodynamisch durchgeführt und der Photostrom gemessen. Hierbei fällt auf, dass die Silberauflösung bereits eintritt, bevor der Laserstrahl die Bahn erreicht. Der Abstand beträgt etwa noch 2-3 μm , was durch laterale Lochwanderung innerhalb der Titandioxidschicht erklärt werden kann (sekundärer Effekt). Erwartungsgemäß sollte dann das Auflösen der Silberbahn durch einen zusätzlichen anodischen Strompeak zu beobachten sein, jedoch kommt es im Gegenteil zu einem Absinken des Stromes (siehe Diagramm in Abb. 5-7).

Der Grund ist wahrscheinlich in der optischen Abschirmung des Titandioxids gegen die Laserstrahlung zu suchen. Ein Indiz dafür ist auch die Tatsache, dass die Einbrüche im Photostrom lediglich bei den dickeren Silberbahnen auftreten, wo keine vollständige Auflösung er-

folgt. An diesen Stellen wird Die halbleitende Titandioxidschicht nicht mehr von der vollen Laserleistung getroffen und es kommt zu einem intensitätsbedingten Absinken des Photostromes, wie in folgender Abbildung zu sehen ist:

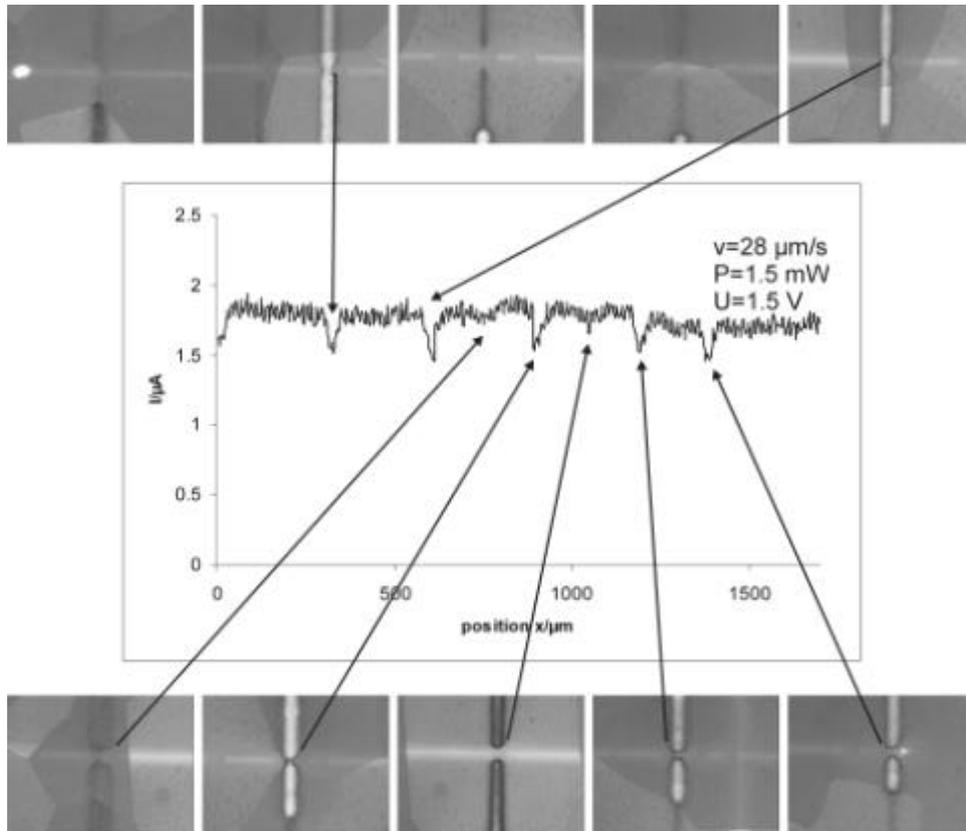


Abb. 5-7: Laserelektrochemisches Löschen (horizontal) der Silberbahn (vertikal) bei gleichzeitiger Aufnahme des Photostroms.

5.3 Computerunterstützte Charakterisierung von Titanproben:

Die Tatsache, dass sich bei elektrochemischer Polarisierung einer elektroplierten Titanoberfläche kornorientierungsabhängige Interferenzfarben ausbilden, lässt die Möglichkeit zu, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich die kristallografischen Parameter einer Titanprobe wie Korngrößenverteilung, Korngrenzanreicherungen oder sogar Vorzugsorientierungen bestimmen lassen. Dies ist vor allem für industrielle Zwecke interessant, bei denen das unterschiedliche elektrochemische Verhalten der Oberfläche eine Rolle spielt. Dies kann z.B. bei der Verwendung von Titan zur Herstellung von dimensionsstabilen Anoden (DSA) der Fall sein oder in Bereichen, wo die besondere Korrosionsresistenz von Titan eine Rolle spielt, wie

z.B. im Anlagenbau. Wenn bekannt ist, welche Orientierung besonders gute Auswirkungen auf die makroskopischen Eigenschaften des Materials in der entsprechenden Anwendung besitzt, so kann man sich die spezifische Interferenzfarbe dieser Kornorientierung zunutze machen, um lediglich mit Hilfe eines Mikroskops den Flächenanteil an der Gesamtoberfläche abzuschätzen. Um diese Methode genauer zu machen, kann man mit Hilfe einer Kamera – vorzugsweise einer Digitalkamera – Mikroskopaufnahmen der elektrochemisch vorpolarisierten Titanoberfläche machen und die Bilder anschließend mit einer Software nach einem Farbmapping analysieren (wie z.B. SigmaScan). Hieraus lassen sich recht genau die Flächenanteile von Körnern einer Interferenzfarbe ermitteln, also einer Kornorientierung. Bei Kenntnis der Interferenzfarbe der bevorzugten Kornorientierung ist so eine Möglichkeit der Wareneingangskontrolle möglich, was bisher in dieser Form in einem angemessenen Zeitrahmen nicht möglich war.

Die Proben müssen jedoch vor der Anwendung dieses Verfahrens vorbereitet werden. Das Verfahren hierzu wird anhand des Verfahrensschemas in Abb. 5-8 erläutert:

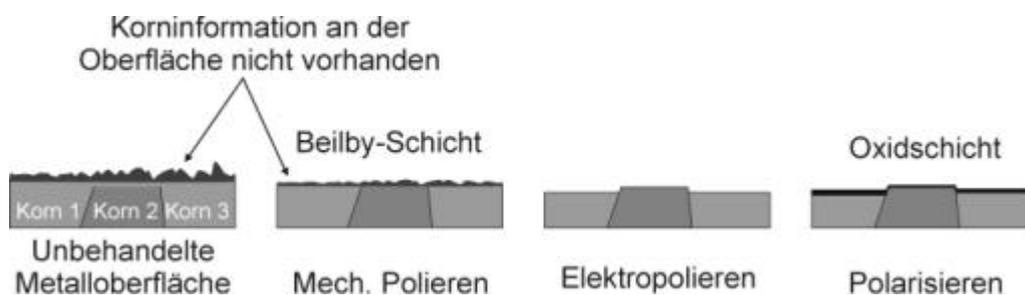


Abb. 5-8: Verfahrensschema zur Probenpräparation

Zunächst wird die Probenoberfläche mechanisch poliert, um eine glatte Oberfläche zu erhalten, und zwar mit 600er, 1200er, 2400er und 4800er SiC-Nassschleifpapier mit Ethanol als Poliermittel. Im nächsten Schritt wird die Probe elektropoliert wie in Kapitel 3.5 beschrieben, um die Kornstruktur des Titans freizulegen. Anschließend wird die Probe in 0,5 M Schwefelsäure anodisch auf 15V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 40 mV/s polarisiert. Im anschließenden Schritt werden von der Probe mehrere Mikroskopaufnahmen an verschiedenen Stellen gemacht, um ein möglichst gleichmäßiges Bild der gesamten Probe zu haben. Hierzu ist es, vor allem bei großen Blechen, noch zweckmäßiger, an mehreren Stellen eine Probe zu entnehmen, sofern die Weiterverarbeitung dieses Werkstücks das zulässt. Die verschiedenen Mikroskopaufnahmen können nun zweckmäßigerweise vor der Analyse in einem Bild zu-

sammengefasst werden. Anschließend wird dieses Gesamtbild von verschiedenen Bereichen der Oberfläche mit Hilfe von SigmaScan analysiert. Durch Eingabe eines Maßstabes kann nun nicht nur der Anteil dieser Kornorientierung an der Gesamtoberfläche errechnet werden, sondern es ist auch erkennbar, wie homogen diese Kornorientierung über den analysierten Bereich verteilt ist. Darüber hinaus kann auch die mittlere Korngröße dieser Orientierung ermittelt werden. Eine solche Computeranalyse ist in der folgenden Abbildung anhand eines Screenshots wiedergegeben. Hierbei wurden vor der Analyse 5 Mikroskopaufnahmen in einem Bild zusammengefasst und danach analysiert. Es ist hierbei zu erkennen, dass die Körner mit recht guter Genauigkeit bis an ihre Korngrenzen heran erkannt werden. Hierbei ist der Anteil von falsch analysierten Flächen wie z.B. einzelner Korngrenzen, die zufällig die gleiche Farbe zeigen wie die zu untersuchende Orientierung kleiner als 2%. Dies kann aus der Verteilung der gefundenen Flächengrößen bestimmt werden.

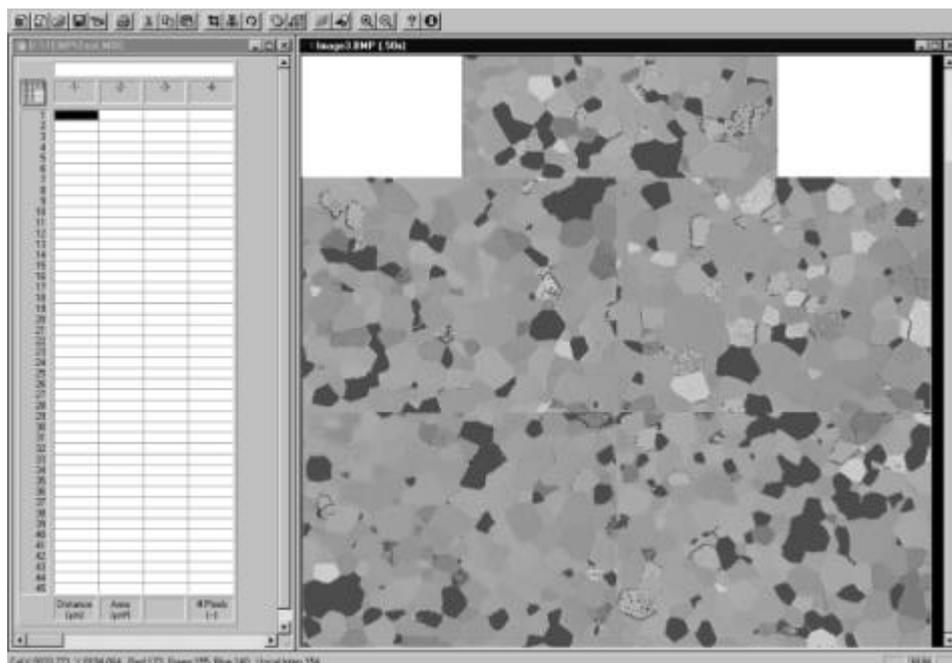


Abb. 5-9: Oberflächenanalyse zur Bestimmung des Anteils von Körnern einer Interferenzfarbe (durch die Software schwarz markiert)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Proben in einer Feldanalyse klassifiziert. Es handelt sich hierbei um eine Analyse von Proben unterschiedlicher äußerer Form wie z.B. Stäbe oder Bleche und unterschiedlicher Reinheit (grade 1 & grade 2). Die Reinheitsklassifi-

zierung und einige physikalische Eigenschaften für Titan grade 1 und 2 werden in folgender Tabelle wiedergegeben:

Ti Grade 1 (commercial pure)	
<u>Eigenschaften:</u>	Unlegiert, optimale Duktilität/ Kaltverformbarkeit, gute Härte/ Schlagfestigkeit; Hoch korrosionsstabil in stark oxidierenden und leicht reduzierenden Medien einschl. chloridhaltigen
<u>Zusammensetzung:</u>	
C	<0,08%
Fe	<0,2%
N ₂	<0,03%
O ₂	<0,18%
Ti	Rest >99,5%
<u>Physikalische Daten:</u>	
Dichte (g/cm ³)	4,51
Smp. (°C)	1670
Spez. Widerstand (μΩ*cm)	56
Wärmeausdehnungskoeff. (0-100°C/ °C)	8,6E-6
Elastizitätsmodul (GPa)	103
Bhn Härte	120

Ti Grade 2 (commercial pure)	
<u>Eigenschaften:</u>	Unlegiert, am häufigsten für industrielle Anlagen, gute Duktilität/ Kaltverformbarkeit, moderate Härte; Hoch korrosionsstabil in stark oxidierenden und leicht reduzierenden Medien einschl. chloridhaltigen
<u>Zusammensetzung:</u>	
C	<0,1%
Fe	<0,3%
N ₂	<0,03%
O ₂	<0,25%
Ti	Rest >99,3%
<u>Physikalische Daten:</u>	
Dichte (g/cm ³)	4,51
Smp. (°C)	1677
Spez. Widerstand (μΩ*cm)	56
Wärmeausdehnungskoeff. (0-100°C/ °C)	8,6E-6
Elastizitätsmodul (GPa)	103
Bhn Härte	160

Tabelle 14: Verunreinigungsanteile in Titan grade 1 und 2 (Angaben Fa. GOOD-FELLOW)

5.3.1 Analyse der Korngrößenverteilung und struktureller Merkmale

Im Kapitel 2.2 wurde schon ausführlich auf die Einflüsse von Umformprozessen auf die Mikrostruktur von Titan eingegangen. Hieraus ergibt sich natürlicherweise, dass Proben mit unterschiedlicher Herstellungsprozedur wie Stäbe und Bleche sich in ihrer Mikrostruktur stark unterscheiden, was auch bei dieser Felduntersuchung gefunden wurde. So besitzen stabförmige Titanhalbzeuge zum einen kleinere Körner und eine höhere Anzahl an Zwillingen. Falls sich jedoch nach dem Umformprozess eine Wärmebehandlung anschließt, so kann die Anzahl an Zwillingen erheblich reduziert werden und ebenso innere Spannungen im Material. Dies wiederum wirkt sich positiv auf die Korrosionsstabilität aus, da ein stark mit Zwillingen und mechanischen Spannungen durchsetztes Material eine geringere Korrosionsresistenz zeigt. Beispiele für Titan-Stabmaterialien befinden sich in Abb. 5-10 (3) und (4). Probe (3) wurde nach dem Umformprozess keiner Wärmebehandlung unterzogen wie (4) und zeigt eine deutlich kleinere mittlere Korngröße – dieser erste optische Eindruck wird auch durch die computergestützte Auswertung in Tabelle 15 bestätigt. An dieser Stelle soll ausführlich darauf hingewiesen werden, dass Korngröße, Verunreinigungen an Korngrenzen und das Vorhandensein von Zwillingen kein direktes Qualitätsmerkmal sein müssen – es kommt auf den Anwendungsbereich des Materials an. Hierzu muss natürlicherweise zunächst der Einfluss dieser Größen auf das fertige Produkt geprüft werden. So kann z.B. das Vorhandensein von Zwillingen dieses Material als vorteilhaft für DSA machen; zur Verwendung in Bereichen, wo besondere Korrosionsresistenz gefordert ist aber eher ungeeignet erscheinen lassen. Das gleiche gilt auch für die Vorzugsorientierung einer Probe. Die nächste Abbildung zeigt 6 verschiedene Titanproben nach Elektropolitur und Polarisation auf 15V. Deutlich zu erkennen sind unterschiedliche mittlere Korngröße, die vorherrschende Interferenzfarbe der Oxidfilme und das Vorhandensein von Zwillingen.

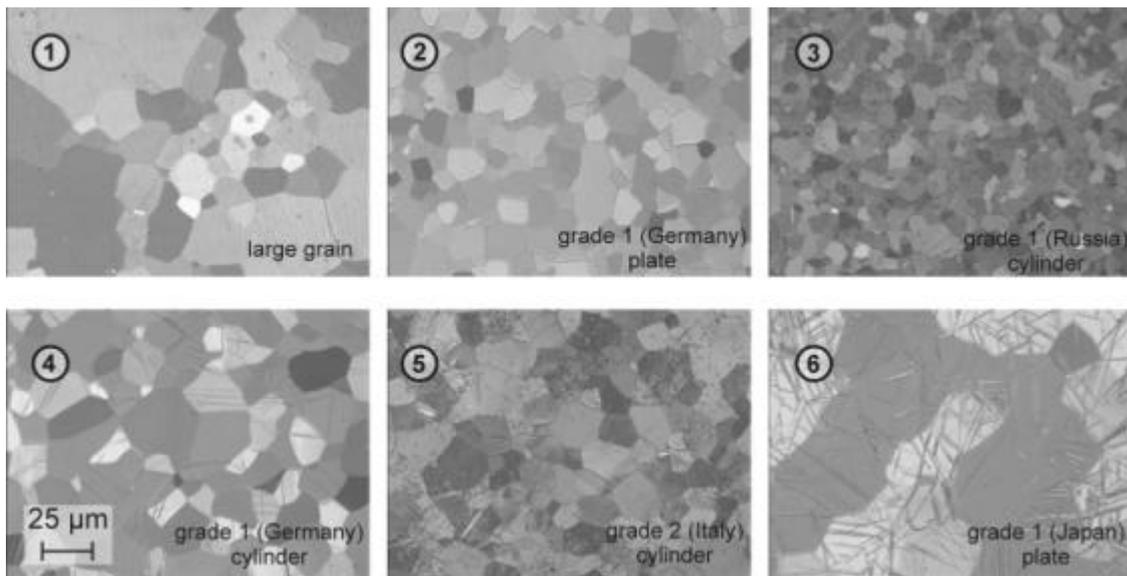


Abb. 5-10: Verschiedene Titanproben unterschiedlicher Qualität und Form nach Elektropolitur und Polarisieren auf 15V (20 mm Stab und Bleche). Gut zu erkennen sind unterschiedliche Korngröße, vorherrschende Interferenzfarbe und Kristallzwillinge

Die unten stehende Tabelle 15 zeigt die Gegenüberstellung der relativen Korngrößenverteilungen der untersuchten Proben. Hierbei fallen bei den technischen Proben 2-6 vor allem die besonders feinkörnige Probe 3 und die grobkörnige Probe 6 auf. Bei der Analyse zeigt sich außerdem, dass Probe 2 starke Verunreinigungen unbekannter Natur an den Korngrenzen aufweist, die einen Gesamtflächenanteil von fast 2% ausmachen. Die Probe 1 ist lediglich zu optischen Vergleichszwecken in Abb. 5-10 gezeigt. Diese Probe entspricht der Grobkornprobe aus Tabelle 2. Alle Hersteller hatten die Titanhalbzeuge nach der Formgebung getempert (mehr oder weniger erfolgreich) wobei es sich bei 2 und 3 um warmgewalztes und bei 4 um geschmiedetes und anschließend weichgeglühtes Material handelte.

Hersteller:	Grade	Form	Flächenanteil Korngröße			Besond.
			2-10 µm	10-20µm	>20µm	
1) Ti-Grobkorn aus Tabelle 2	1	Stab	6%	17%	77%	65 µm
2) Deutsche Titan (D)	1	Blech	32%	33%	35%	17 µm
3) Verkhnyaya Salda (GUS)	1	Stab	56%	33%	11%	6 µm 1) & 2)
4) Edelstahl Freital (D)	1	Stab	38%	36%	26%	15 µm 1)
5) Titania (I)	2	Stab	32%	48%	20%	11 µm 1)
6) Nippon Steel (JP)	1	Blech	18%	21%	63%	45 µm 1)

Tabelle 15: Korngrößenverteilung der Titanproben Nr. 2-6 aus Abb. 5-10. (1) = Zwillinge; (2) = Korngrenzverunreinigungen

5.3.2 Analyse der Kornorientierungsverteilung

Im vorhergehenden Abschnitt wurden verschiedene Proben mit Hilfe eines Computerauswerteverfahrens auf ihre Korngrößenverteilung hin untersucht. Es ist jedoch weiterhin möglich, eine „Vorzugsorientierung“ mit diesem Verfahren zu bestimmen. Hierbei bedeutet Vorzugsorientierung eine Art statistischer Auswertung der Oberflächenkristallite einer polykristallinen Probe als Funktion kristallografischer Größen wie z.B. Eulerwinkel oder Miller-Indizes wie bereits im Kapitel 4.1 bzw. Abb. 4-1 erläutert. Wie dort bereits gezeigt, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Kristallorientierung einzelner Kristallite in der Oberfläche und der Interferenzfarbe der Oxidfilme auf diesen Kristalliten. Dieser Zusammenhang wird bei dem Computerauswerteverfahren ausgenutzt. Wie auch bei der Ermittlung der Korngrößenverteilung (Kapitel 5.3.1) werden Farbaufnahmen der Probenoberfläche für die Computerauswertung verwendet. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Proben über einen größeren Flächenbereich nicht ganz homogen sind; sowohl im Bezug auf die Korngrößen als auch im Bezug auf die vorherrschende Interferenzfarbe. Daher werden mehrere Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Probe gemacht und anschließend über eine Bildverarbeitungssoftware zu einem Bild zusammengeführt. Für die Bildauswertesoftware wird ein Farbraster erstellt, mit dem jeweils ein spezifischer Interferenzfarbbereich markiert wird, der einem Eulerwinkel-Bereich entspricht. Von diesen Farbrastern wurden 5 verschiedene erstellt, die den gesamten Spektralbereich der auf der Probe vorkommenden Farben abdecken. Die Farben entsprechen in etwa weißlich (1), hellblau-hellviolett (2), dunkelviolett (3), hellgelb (4), ockerfarben (5). Hierbei verbirgt sich hinter der Gruppe (1,2,3) eine Variation des Eulerwinkels φ bei einem φ_2 von 30° , d.h. (3) entspricht einer **(10-10)** Orientierung; hinter der Gruppe (1,4,5) verbirgt sich eine Variation des Eulerwinkels φ bei einem φ_2 von 0° , d.h. (3) entspricht einer **(11-20)** Orientierung. Daraus folgt, dass der Eulerwinkel φ_2 zwischen der Farbe gelb (0°) oder blauviolett (30°) der Oxidschicht bei 15V entscheidet. Der Eulerwinkel φ nimmt hierbei Einfluss auf die Farbtiefe bzw. Intensität. Die einzelnen Farbraster wurden im nächsten Schritt auf die unterschiedlichen Proben angepasst. Der Grund hierfür war, dass nicht nur Abstufungen dieser Farben auftreten, sondern auch andere Interferenzfarben, die zwischen diesen liegen. Das Auftreten dieser Zwischenfarben, die hochindizierten Kristallflächen zuzuweisen sind, ist stark von der Probe abhängig. Auf einigen Proben treten diese hochindizierten Flächen praktisch überhaupt nicht –auf, wohingegen die Flächenanteile in anderen Proben 20% und mehr betragen können. Daher lassen sich bei einer genauen Analyse nicht alle Proben in das selbe Farbraster „pressen“, sondern dieses muss mehr oder weniger leicht auf die entsprechende Probe abgestimmt sein. Die Überprüfung eines Farbrasters kann anhand der Auswertesoftware vollzogen werden. Hierbei sind 2 Parameter zu beachten, die jeweils nach einer Analyse ausgewertet werden müssen. Zum einen muss das Farbraster so eingestellt werden, dass die Körner komplett markiert werden, d.h. möglichst wenige Körner nur teilweise markiert; ist

letzteres der Fall, so ist das Farbraster zu schmal gewählt und muss erweitert werden. Beim anderen Fall werden Körner unterschiedlicher Interferenzfarbe bei einem Durchlauf markiert; hier ist offensichtlich das Raster zu weit gewählt und muss eingeschränkt werden. Bei einem optimal eingestellten Farbraster wird lediglich eine Interferenzfarbe markiert. Die letzte Bedingung ist, dass die Farbraster so gewählt werden, dass alle Oberflächenbereiche erfasst werden. Die Überprüfung erfolgt nach kompletter Analyse mit allen Farbrastern durch Addition der analysierten Flächen und liegt im Normalfall zwischen 98% und 102%.

Bei dieser Methode sollte beachtet werden, dass der Rechenaufwand für eine solche detaillierte Analyse selbst bei den im Moment erhältlichen Prozessoren erheblich ist. Eine Auswertung von einer Probenfläche von 5 Bildern à 760 x 570 Bildpunkten entspricht bei der gewählten Vergrößerung einer Fläche von 0,13 mm² in true colour 24 bit (etwa 2,1 Millionen Punkte) dauert insgesamt etwa 8-12 Stunden (Prozessor: AMD Athlon 500MHz, 392 MB RAM). Die in Abb. 5-10 gezeigten Proben 2-6 wurden nach diesem Raster untersucht und die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

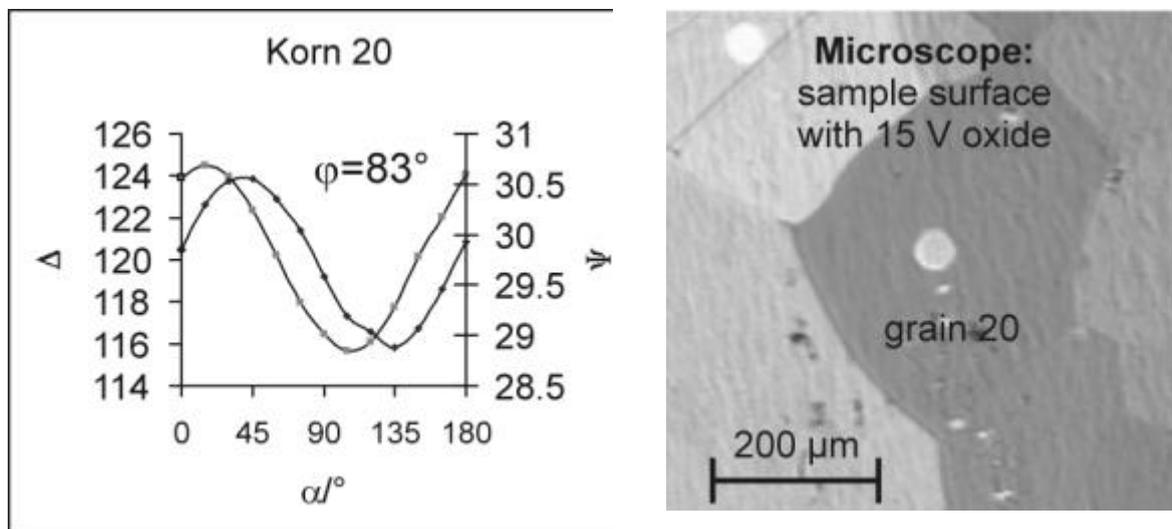
Hersteller:	Flächenanteile der einzelnen Interferenzfarben						
	Weiß	Hellblau	Dunkelblau	Violett	Hellgelb	Dunkelgelb	braun
2) Deutsche Titan (D)	13%	9%		5%	35%	28%	10%
3) Verkhnyaya Salda (GUS)	2%	20%	32%		1%	24%	20%
4) Edelstahl Freital (D)	2%	25%			29%	29%	14%
5) Titania (I)	13%	23%		13%	11%	25%	16%
6) Nippon Steel (JP)	24%	17%			12%	45%	

Tabelle 16: Computer-Interferenzfarbanalyse der Proben 2 bis 6 aus Tabelle 15.

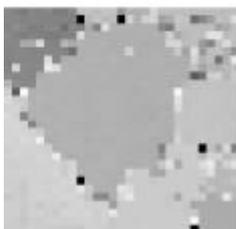
Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass Körner mit einer violetten oder lauen Interferenzfarbe (11-20) lediglich bei Proben 2 und 5 auftreten und Körner mit gelber oder ockerfarbener Interferenzfarbe (10-10) nahezu bei allen auftritt. Auffällig ist hierbei noch die Probe 6 mit dem größten Gesamtanteil (41%) an weißen und hellblauen Körnern ~ (0001)-Orientierung. Diese Probe besitzt demnach die höchste Elektronenleitfähigkeit und würde sich beispielsweise für den Einsatz als Elektrodenmaterial besser eignen als 2, 3 oder 4.

6 Anwendung von EBSD, AME, Mikroelektrochemie und Laserrastermessungen auf einem Korn

Im folgenden Abschnitt soll die Möglichkeit der Kombination von EBSD, AME, Interferenzfarbanalyse, Mikro-Cyclovoltametrie, Mikro-Kapazitätsbestimmungen, Lasermodifizierungen und Lasertransienten auf einem einzigen Korn in einer polykristallinen Titanprobe am Beispiel von Korn 20 demonstriert werden. Zunächst wird die Probe elektropoliert. Anschließend kann die Kornorientierung einmal über AME und über EBSD bestimmt werden:



EBSD Mapping:



$$\varphi = 85^\circ$$

$$\varphi_2 = 28^\circ$$

Räumliche Lage der Elementarzelle:



Abb. 6-1: AME-Kurve, EBSD-Mapping (Ausschnitt), Mikroskopaufnahme und Lage der Elementarzelle gemäß EBSD-Untersuchung

Im darauffolgenden Schritt wird eine 50 μm Photolackelektroden auf dem Korn präpariert und anschließend Cyclovoltamogramme und Kapazitätskurven gemessen:

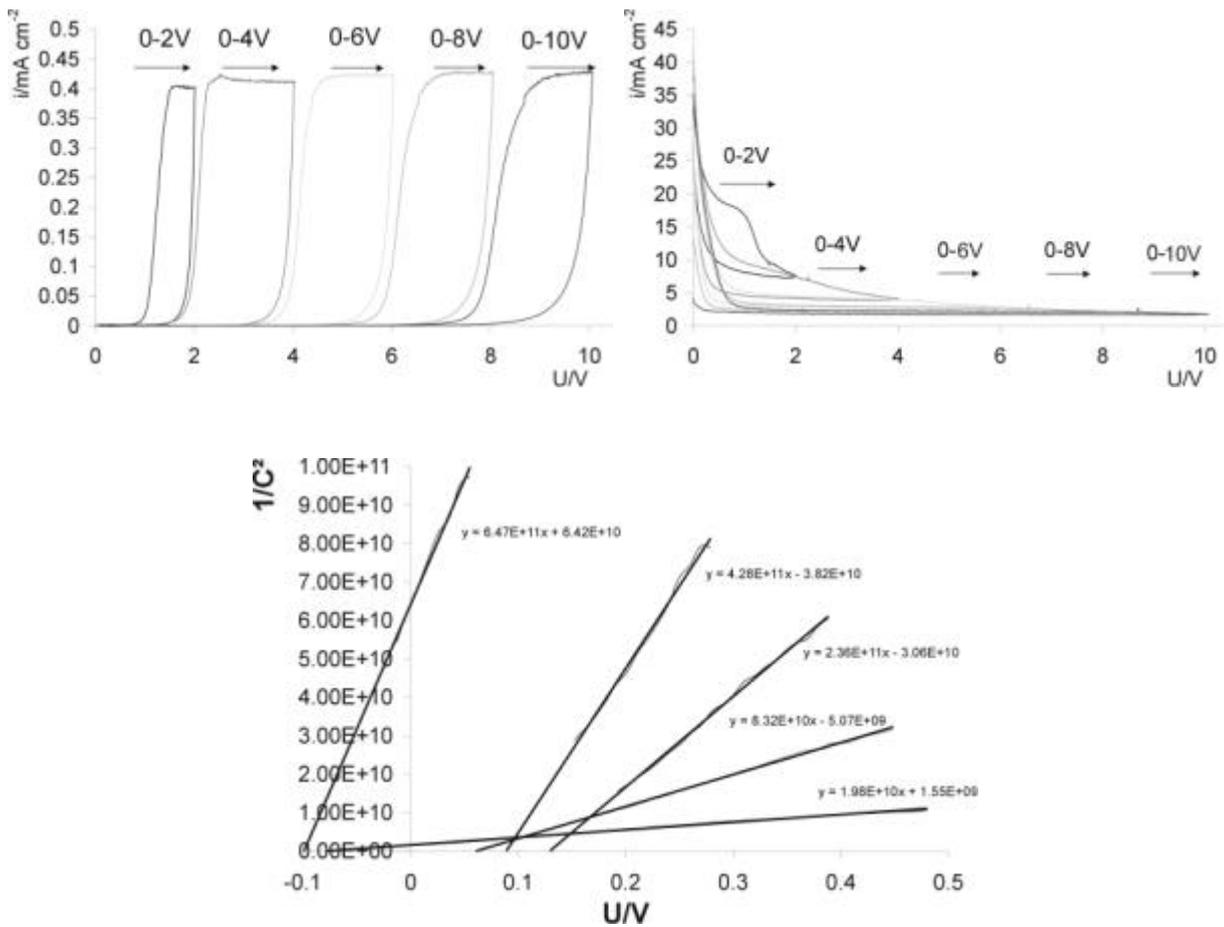


Abb. 6-2: Cyclovoltamogramme, Kapazitätsmessungen und Schottky-Mott-Auftragungen

Nach erfolgten mikroelektrochemischen Untersuchungen wird der Photoresist mit Hilfe eines Removers entfernt und die Probe in 0,5 M Schwefelsäure mit 50 mV/s auf 4 V anodisiert. An dieser etwa 10 nm dicken Oxidschicht soll nun das Laserkorrosionsverhalten untersucht werden. Hierzu wird die Probe in 0,5 M Schwefelsäure mit Laserlicht von 257 nm und einer Leistungsdichte von etwa 4 kW/cm² bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer beträgt 5 Minuten pro Spot; während dieser Zeit wird das gleichzeitig angelegte Potential konstant gehalten (siehe linke Abbildung in Abb. 6-3). Die Lasertransienten während der Bestrahlung werden aufgenommen und sind für die ersten 250 Sekunden in Abb. 6-3 wiedergegeben.

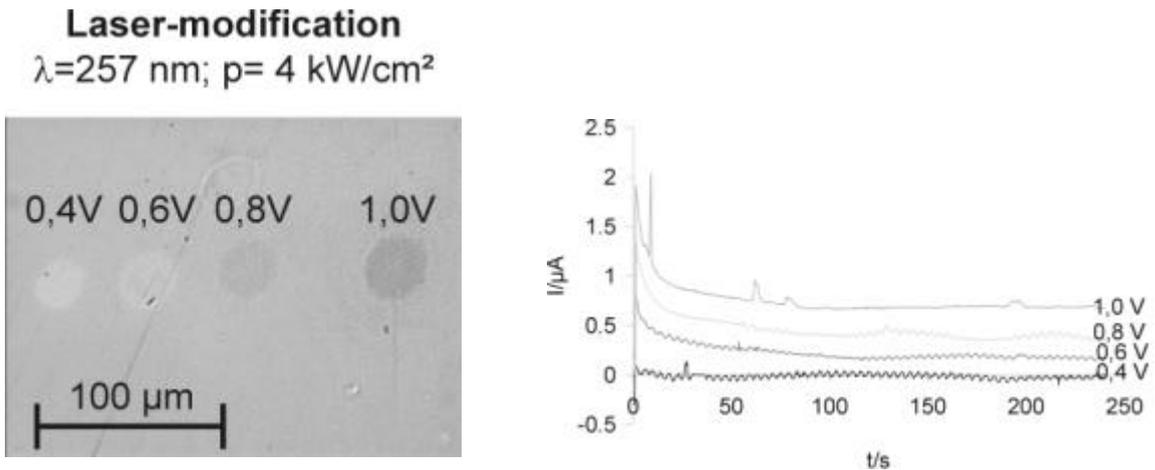


Abb. 6-3: Lasermodifizierung und Lasertransienten

Als Ergebnis kann man zusammenfassen:

Korn 20	Ergebnis	Abweichung
AME	$\varphi=83^\circ$	$\pm 3^\circ$
EBSD	$\varphi=85^\circ, \varphi_2=28^\circ$	$\pm 3^\circ$
Interferenzfarbe	Violett (11-20)	$\varphi \pm 10^\circ, \varphi_2 \pm 10^\circ$
ETR	Anodisch keine ETR-Aktivität	
Laserreaktion	Nur Laseroxidbildung	

6.1 Anwendung von Ultra-Mikroelektroden

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, ist die Herstellung und das Handling von Ultra-Mikroelektroden mit $d < 5 \mu\text{m}$ äußerst schwierig. Da auch die Oberflächenbestimmung nicht mehr so einfach durchgeführt werden kann, eignen sich diese Mikroelektroden wenig für Standardanalysen. Hierbei sollte auf Photoresistelektroden mit Durchmessern von $> 10 \mu\text{m}$ verwendet werden. Darüber hinaus ist es mit der momentan vorhandenen Messtechnik nicht möglich, Kapazitätsmessungen auf solch kleinen Elektroden an Titandioxid durchzuführen. In diesem Kapitel soll jedoch ein Beispiel gezeigt werden, wo die hohe Ortsauflösung von Ultra-Mikroelektroden ausgenutzt werden kann.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, treten Zwillinge und Verunreinigungen an Korngrenzen in technischen Proben recht häufig auf (Abb. 2-3). Saubere elektrochemische Analysen an Zwillingen konnten bis dato aufgrund der geringen geometrischen Ausmaße von maximal 3-4 μm in der Breite und bis zu 20 μm in der Länge nicht durchgeführt werden. Diese Analysen sind jedoch mit dem in [10] entwickelten System durchführbar. Hierzu wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurde eine Probe, von der bekannt war, dass sie Kristallzwillinge enthält, wie in Kapitel 3.5 beschrieben elektropoliert. Anschließend wurde die Oberfläche mit Hilfe eines optischen Mikroskops auf Zwillinge untersucht und ein interessanter Bereich mit Hilfe einer Wolfram-Nadel markiert. Von diesem Bereich wurde im nächsten Schritt ein EBSD-mapping aufgenommen und anschließend die Mikroelektroden mit einem Solldurchmesser von $2\mu\text{m}$ präpariert.

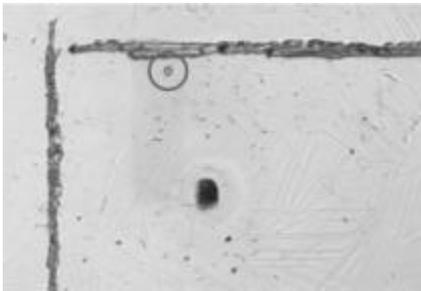
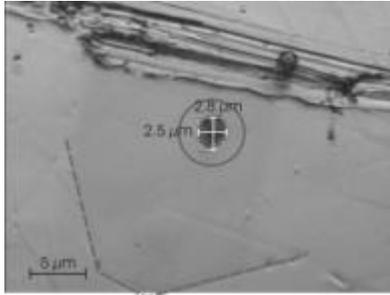
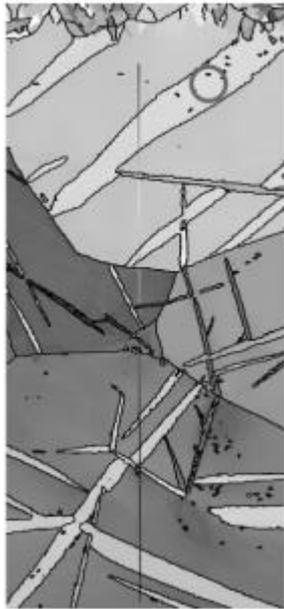
		
<p>Position der Mikroelektrode – Probenoberfläche mit Fotolack</p>	<p>Mikroelektrode nach der Messung und Entfernung des Photoresists – Die untere Korngrenze ist gestrichelt markiert</p>	<p>Im EBSD-Mapping sind die einzelnen Körner und die Zwillinge gut zu erkennen</p>

Abb. 6-4: Mikroskopaufnahmen (links+mitte) einer $2,5\mu\text{m}$ Elektrode; rechts ein EBSD mapping dieses Bereiches mit eingezeichneter Position der Elektrode

Anschließend wurden auf diesem Zwilling Cyclovoltammogramme mit 50mV/s Vorschub in 0,5 M Schwefelsäure aufgenommen. Nach erfolgter Polarisierung wurde der Fotoresist entfernt und die tatsächliche Elektrodengröße mikroskopisch bestimmt. Ein Vergleich der resultierenden Messkurven mit Messkurven von 50 μm Elektroden auf einer Probe ohne Kristallzwillinge zeigt, dass die Stromdichte auf den Zwillingen um den Faktor 15 größer ist als auf einem 0° (0001) orientierten Korn und sogar um den Faktor 100 größer als auf einer 90° Orientierung.

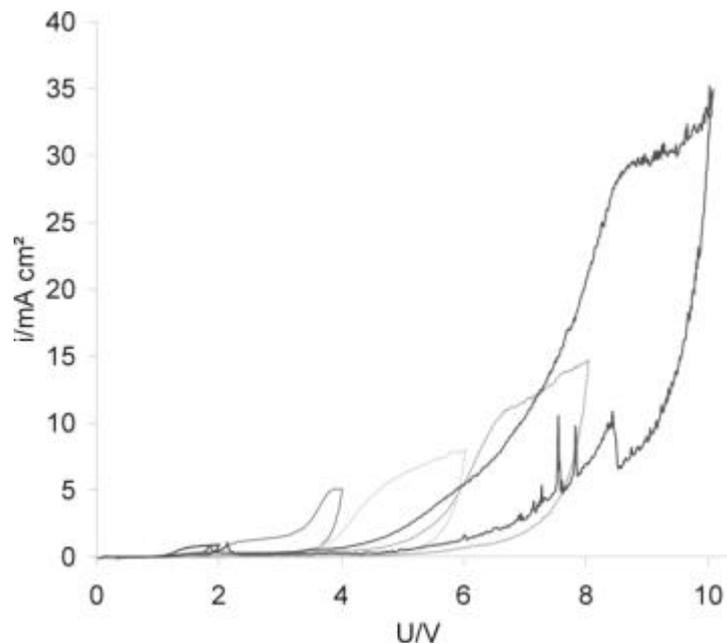


Abb. 6-5: Cyclovoltammogramme an einer 2,5 μm Elektrode auf einem Kristallzwilling auf Titan. Die Stromdichten ab 3 V sind im Vergleich zu normalen Kristalliten stark erhöht und zwar Faktor 15 (0001)-100 (hki0). Die Stromspikes im Rücklauf von 10 V resultierten aus Problemen bei der Konstanthaltung der Elektrolyt-Tropfengröße.

Dies deckt sich tendenziell sehr gut mit den Beobachtungen aus [48], wo beschrieben ist, dass Zwillinge auf Titan einen um den Faktor 10 höheren Sauerstoffdiffusionskoeffizienten besitzen. Die tatsächliche Elektrodenoberfläche wurde im Anschluss an die Messungen noch genau mittels einer Mikroskopaufnahme bestimmt. Es ergab sich ein tatsächlicher Durchmesser von etwa 2,5 μm bei einer leicht ovalen Form. Hierbei zeigt sich, dass der Resist einen guten Randschluss besessen hat und die Elektrodenoberfläche während der Messung konstant war.

Anhand der Interferenzfarben auf den Zwillingen lässt sich erkennen, dass auch diese einer Passivierung unterliegen und nicht etwa einer aktiven Metallauflösung. Da es offensichtlich zu einer homogenen TiO_2 Schicht kommt, kann die hohe Stromdichte in Schwefelsäure in

erster Linie auf eine hohe Sauerstoffentwicklung zurückgeführt werden. Gemäß dem Modell für das n-halbleitende Oxid auf Titan würde dies für eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit des Oxides sprechen, wobei die Leitfähigkeit des Oxides auf dem Zwilling die Oxidleitfähigkeit auf z.B. (0001) noch um Größenordnungen übertrifft.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal electron backscattering diffraction (EBSD) in Kombination mit Photoresist-Mikroelektroden eingesetzt, um das lokale elektrochemische Verhalten an polykristallinen Materialien am Beispiel des Titans zu untersuchen. Um die Vergleichbarkeit zu früheren Arbeiten zu ermöglichen, wurden ebenfalls Kornorientierungsbestimmungen über Anisotropie Mikroellipsometrie (AME) durchgeführt. Das Hauptziel dieser Untersuchungen war es, die elektrochemische Reaktivität von Titan in Abhängigkeit von Struktur, Metallographie und Korngrenzeffekten zu analysieren.

Bei den Untersuchungen der Kristallographie wurden AME und EBSD angewendet und eine dritte, optische Methode über Oxidinterferenzfarben entwickelt. Eine exakte Orientierungsbestimmung über AME ist grundsätzlich nicht möglich, da diese Methode gegenüber EBSD nur einen der drei Euler-Winkel liefert. Die neuentwickelte optische Methode ermöglicht die Bestimmung der beiden für die Orientierung relevanten Euler-Winkel φ und φ_2 mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 10^\circ$ auf Titan. Diese Methode liefert somit aussagekräftigere Ergebnisse als AME und ist weitaus billiger in der Anwendung als AME oder EBSD, da hierfür lediglich eine elektrochemische Apparatur und ein normales Lichtmikroskop notwendig sind. Diese Methoden wurden in einem Vergleichsexperiment an 21 Körnern einer polykristallinen Titanprobe angewendet dessen Ergebnisse in Tabelle 8 auf Seite 67 zusammengefasst sind.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit war die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Körner bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften. Bei der kathodischen Kupferabscheidung (Abb. 3-15, Seite 53) hat sich herausgestellt, dass sich die ETR-Eigenschaften der Passivfilme mit zunehmender Oxidschichtdicke immer stärker gegenseitig beeinflussen, so dass die einzelnen Körner nicht mehr als homogene Einkristalle behandelt werden dürfen. Da die Randzone der gegenseitigen Beeinflussung bei einer 15V Schicht zwischen 2 und 5 μm liegt, folgt, dass bei technischen Titanmaterialien mit mittleren Korngrößen von 10 μm die ETR-Eigenschaften der Körner völlig „verschmiert“ werden. Im Gegensatz hierzu zeigt die ITR-Reaktivität keine solche Beeinflussung, was am Beispiel der anodischen Oxidbildung über die bis zur Korngrenze homogenen Interferenzfarben belegt werden kann.

Zur Übertragung mikrokristalliner Eigenschaften auf die makroskopischen Eigenschaften wurde ein Verfahren entwickelt mit Hilfe dessen eine Bestimmung verschiedener Materialeigenschaften computergestützt analysiert werden können. Mit diesem Verfahren lassen sich Aussagen über Kornorientierungsverteilung, Korngrößenverteilung, Flächenanteile von Ver-

unreinigungen oder Zwillingen u.ä. treffen. Ein solches Verfahren wäre beispielsweise zur Eingangskontrolle beim Kauf von Titanhalbzeugen für die DAS-Herstellung interessant.

Einen Gesamtüberblick der an 21 verschiedenen Körnern einer Titanprobe zur Anwendung gebrachten Methoden und ihrer experimentellen Voraussetzungen und Aussagekraft liefert die nachstehende Tabelle 17 exemplarisch an Korn Nr. 20.

Korn 20						
	Auflösung	Typ. Werte	Pot-Bereich	Information	Medium	Zeitbedarf
C	50 μm	$c_{is} \approx 2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	0 bis +10V	$C_{is} \rightarrow D, d,$ $C(U) \rightarrow N_D$	1 n H_2SO_4	5 min
I(CV)	50 μm	$\uparrow 0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ $\downarrow 0 \text{ mA}/\text{cm}^2$	0-10 V	$i_{Ox}+i_{O_2};$ $i_{O_2}=0$	1 n H_2SO_4	5 min
I_{Ph}	20 μm	$1 \mu\text{A}=10 \text{ A}/\text{cm}^2$	0,4-1 V	$i_{corr}=0$	1 n H_2SO_4	10 min
Farbe	1 μm	Violett	15 V	Orientierung $\varphi \pm 10^\circ, \varphi_2 \pm 10^\circ$	Luft	Mikroskop, Präparation ½ h /Probe
EBSD	0,1 μm	$\varphi=85^\circ \pm 3^\circ,$ $\varphi_2=28^\circ \pm 3^\circ$	Epol. Ti- tan	$\varphi, \varphi_1, \varphi_2/(\text{hkil})$	Vakuum	12 h/Probe
AME	150 μm	$\varphi=83^\circ \pm 2^\circ$	Epol. Ti- tan	φ	Luft	Präparation ½ h /Korn

Tabelle 17: Verschiedene Methoden, die bei der Untersuchung einer Titanprobe zur Anwendung gebracht wurden – exemplarisch an Korn 20.

Bei dieser Tabelle ist anzumerken, dass die für die elektrochemischen Methoden angegebenen Auflösungen keine Maximalwerte darstellen, sondern lediglich die Auflösung der Varianten, die in diesem Experiment zur Anwendung kamen.

Weiterhin wurden erstmals mikroelektrochemische Untersuchungen auf Kristallzwillingen auf Titan durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass der Zwilling im Vergleich mit den verschiedenen Kristallorientierungen kein klassisches Ventilverhalten und die gebildeten Oxidfilme kein für n-Halbleiter typisches Verhalten zeigt. So tritt bei Potentialen ab etwa 3 V eine enorme Erhöhung der Stromdichte auf, die einer starken Sauerstoffentwicklung zugeordnet werden kann. Die hier gemessene Stromdichte ist um den Faktor 15 höher als auf (0001)-orientierten Körnern auf Titan, die ebenfalls Sauerstoffentwicklung zeigen. Beim Rücklauf geht die Stromdichte wieder auf 0 zurück, sodass auch auf diesem Zwilling keine aktive Korrosion aufzutreten scheint. Diese hohe Stromdichte kann einer starken ETR-Aktivität des Zwillings bzw. der auf dem Zwilling gebildeten Oxidschicht zugeordnet werden, die durch die hohe kristallografische Störung und die daraus resultierenden Störstellen im Oxid zustande kommt.

In einem eher anwendungsorientierten Kapitel über die Endlagerstabilität von Titan als Behältermaterial für radioaktive Abfälle wurden die Korrosionseigenschaften von Titan grade 1 und 2 unter Simulation der γ -Strahlung durch UV-Lasereinwirkung in unterschiedlichen Elektrolyten untersucht. Hierbei stellte sich eine Abhängigkeit der laserinduzierten Lochkorrosion sowohl vom pH-Wert als auch vom Anionentyp heraus. Eine Laserkorrosion trat nur bei pH-Werten unterhalb von 1 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfat bzw. Hydrogensulfat auf. Bei der Untersuchung der Kornabhängigkeit der Laserkorrosion stellte sich heraus, dass gegenüber früheren Arbeiten eine Potentialabhängigkeit der Laserkorrosion lediglich bei Euler-Winkeln $\varphi < 45^\circ$ festgestellt wurde. Eine Abhängigkeit von φ_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Die aus diesen Laserexperimenten gewonnenen Erkenntnisse wurde in einem neu entwickelten Verfahren zur Mikrostrukturierung eingesetzt, indem durch Laserkorrosion Mikrostrukturen mit einem negativen Aspektverhältnis in eine Titandioxidschicht geschrieben wurden, die anschließend kathodisch mit Kupfer lokalisiert aufgefüllt wurden.

8 Anhang

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Hollemann Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage
- [2] Gottesfeld, S., *Electroanalytical Chemistry* 15, 1989, 143-266
- [3] Dissertation S. Kudelka, Universität Düsseldorf (1997)
- [4] Dissertation Schweinsberg, Universität Düsseldorf (1998)
- [5] Leitner, J. W. Schultze: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 181-187 (1988)
- [6] Thietke, Dissertation, Universität Düsseldorf, (1989)
- [7] Bade, Dissertation, Universität Düsseldorf, (1993)
- [8] Michaelis, Dissertation, Universität Düsseldorf, (1994)
- [9] Kudelka, A. Michaelis, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99, 1020-1027 (1995)
- [10] B. Davepon, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1996)
- [11] F.D. Rosi, F.C. Perkins: Mechanism of plastic flow in Ti at low and high temperatures, *J. of Metals* 5 (1953) S. 1083-1084
- [12] Y. Lii, V. Ramachandran, R.E. Reed-Hill: Some aspects of the strain anisotropy in Ti, *Met. Trans.* 1 (1979) S. 447-453
- [13] F.D. Rosi, C.A. Dube: Mechanism of plastic flow in Ti, *J. of Metals* 4 (1952) S. 145-146
- [14] E.A. Anderson, D.C. Jillson: Deformation mechanism in α -Ti, *Trans. AIME* 197 (1953) S. 1191-1197
- [15] D. Rühlicke: Zur Auswahl der Gleitsysteme bei der Zugverformung hexagonaler Metallkristalle, *Metall* 23 (1969) S. 130-134
- [16] L. Young, *Anodic oxide films*. Wiley, New York (1961)
- [17] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier (1998)
- [18] W. Schmickler, J.W. Schultze, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 17 (1986) 357
- [19] U. Stimming, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 859
- [20] J.W. Schultze, V. Tsakova, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3605-3627
- [21] K.J. Vetter, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1923
- [22] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, D. Ross, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 973
- [23] U. König, J.W. Schultze in Marcel Dekker Inc. *Interfacial Electrochemistry im Druck*; 649-672
- [24] J.W. Schultze, L. Elfenthal, *J. Electroanal. Chem.* 204 (1986) 153
- [25] J.W. Schultze, V.A. Macagno, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 335
- [26] J.W. Schultze, B. Davepon, *Proceedings Volume Jasper* (1999)
- [27] S. Kudelka, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2817

- [28] M.M. Lohrengel, *Materials Science* 86 (1995) 417
- [29] S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 863
- [30] Meyer Dissertation Düsseldorf
- [31] M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Electrochim. Acta* 32 No.5 (1987) 733
- [32] K. Kunze, S.I. Wright, B.L. Adams, D.J. Dingley, *Textures Microstructures* 20 (1993) 41
- [33] D.J. Dingley, *V. Randle, J. of Mat. Science II* (1992) 4545
- [34] K. J. Vetter, F. Gorn, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 321
- [35] C. Kobusch, J.W. Schultze in W. Lorenz, W. Plieth, *IUPAC Monography: series for the 21st century*, Wiley VCH (1998)
- [36] O. Blum, U. König, *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995) 417
- [37] D. Wiesler, M. Toney, M.G. Samant, C.S. McMillan, W.H. Smyrl: *Surf. Sci.* 268 (1992) 57
- [38] E.J.W. Verwey, *Physica*, 2 (1935) 1059
- [39] Güntherschulze, H. Betz, *Z. Phys.*, 92 (1934) 367
- [40] Hamann, Vielstich, *Elektrochemie Bd. II*, Verlag Chemie Weinheim, 1981
- [41] Hügel, *Strahlwerkzeug Laser*, Teubner Studienbücher, S.239 f. (1992)
- [42] J.W. Schultze, K. Bade, A. Michaelis, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95, 1349-1361 (1991)
- [43] U. Gehringer, M.U. Kittel, C.J. Raub, *Galvanotechnik* 80 (1989), 406
- [44] J.W.M. Jakobs, C.j. Nillesen, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8 (1990), 157
- [45] O. Karstens, Dissertation, Universität Düsseldorf (1995)
- [46] Menz, Bley, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure* (1993)
- [47] J.W. Schultze, S. Kudelka, B. Davepon, *Electrochem. Soc. Proc.* Vol. 97-26, 725
- [48] Zwicker, *Titan und Titan-Legierungen*, Springer Verlag Berlin 1974
- [49] Lj. D. Arsov, *Electrochimica Acta* 30, 1645 (1985)
- [50] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Progr. Phys.*, 12 (1948) 163
- [51] S. Wolf, R.N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Vol. 1 process technology, Lattice Press (1986)

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Lateinische Symbole:

A	Aspektverhältnis, Fläche
C	Kapazität
d	Durchmesser
D	Dielektrizitätszahl
e	Elementarladung
E_F	Fermi-Energie
E	Feldstärke
F	Faraday-Konstante
i	Stromdichte
I	Stromstärke
k	Schichtbildungsfaktor
K	allgemeine Gaskonstante
L_D	Debye-Länge
M	Molmasse
n	Sprungabstand
\tilde{n}	komplexer Brechungsindex
N_D	Donatorenkonzentration
P	Leistung
Q	Quantenausbeute, Ladung
R	allgemeine Gaskonstante
t	Zeit
T	absolute Temperatur
U	Potential
U_{fb}	Flachbandpotential
V	Volumen
W	Zustandsdichte

Griechische Symbole:

α	Transferkoeffizient (anodisch oder kathodisch)
Δ	Ellipsometrische Größe
ν	Frequenz
φ	Potential, Euler-Winkel
φ_1, φ_2	Euler-Winkel
ρ	Dichte; Ladungsdichte
Ψ	Ellipsometrische Größe
σ	spezifischer Widerstand
η	Überspannung
κ	spez. Widerstand
λ	Wellenlänge

LISTE DER VERWENDETEN GLEICHUNGEN

<u>Gleichung</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Seite</u>
$i = i_{ox} + i_{corr} + i_e + i_{CBR}$	Gesamtstromdichte	15
$d = d_0 + k \cdot \Delta U = d'(U) + k' \cdot \log(t)$	direktes Wachstumsgesetz	15
$\log i_{ETR} = \frac{d_T}{d_0} \cong -\frac{d_{sc}}{d_0} = -\frac{DD_0}{d_0 C}$	Stromdichte durch Tunnelprozesse an ECB	18
$i_H \approx i_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{azF \cdot h_H}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-a)zFh_H}{RT}\right) \right\}$	Butler-Vollmer & Dj _H	18
$i = nnr \cdot e^{-\frac{W}{RT}} \left[e^{\frac{anzFE}{RT}} - e^{-\frac{(1-a)nzFE}{RT}} \right]$	Verwey	19
$i = i_0 \cdot e^{bE}$ mit $i_0 = nnr \cdot e^{-\frac{W}{RT}}$ und $b = \frac{anzF}{RT}$	Verwey unter Vernachlässigung der Rückreaktion	19
$\Delta d_{ox} = k \cdot \Delta U$	Schichtbildungsfaktor	19
$\Delta j_{m,e} = \Delta j_m + \Delta j_{ox} + \Delta j_H$	Potentialabfall am oxidbedeckten Metall	21
$\Delta j_H = \Delta j_H^0 - 2.3 \frac{RT}{F} pH$	pH-Abhängigkeit von Dj _H	21
$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_m} \approx \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} \approx \frac{1}{C_{ox}}$	Gesamtkapazität	21
$i_+ = e \int W \cdot D_{vac}(ox) \cdot D_{red}(E) dE$	Stromdichte nach Gurney-Gerischer	22
$C = \frac{D_0 \cdot D \cdot A}{d}$	Kondensatorformel	36
$\Delta T = P \cdot \frac{r}{l} \cdot \sqrt{\frac{p}{8}}$	Erwärmung durch Laserbestr.	44
$V = \frac{h^2 \cdot p}{3} (3r - h)$	Volumen einer Kugelschale	50
$q_{corr} = z \cdot F \cdot \frac{V \cdot r}{M}$	Korrosionsladung/Volumen	51
$i_{corr} = i_{0,corr} \cdot f(c_{SO_4^{2-}}) \cdot \exp\left(\frac{azF \cdot \Delta j_H}{RT}\right) = f(pH)$	Korrosionsstromdichte als Funktion vom Anion und pH	51
$R = \frac{l}{k \cdot A}$	Ohmscher Widerstand	78