

**Mikroelektrochemische Prozesse an
isolierenden Oxidschichten**

Analyse, Simulation und Anwendung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Milan Dietrich Werner Wilhelm Pilaski

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2002

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

Referent: Prof. Dr. J. W. Schultze

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 2. 2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1998 bis Dezember 2001 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von PROF. DR. J. W. SCHULTZE.

Mein Dank gilt ganz besonders Herrn **PROF. DR. JOACHIM W. SCHULTZE** für sein großes persönliches Engagement, Interesse am Fortgang dieser Arbeit und die vielen Möglichkeiten Ergebnisse auf internationalen Tagungen vorzustellen,

Herrn **PRIV.-DOZ. DR. MANUEL M. LOHRENGEL** für seine hilfreiche Unterstützung, viele konstruktive Anregungen und die freundliche Atmosphäre,

Herrn **DIPL.-CHEM ANDREAS MOEHRING** für die gute Zusammenarbeit, die gemeinsam verbrachte Zeit, viele hervorragende Diavorträge, und besonders die Tropfenzelle(n) ohne welche diese Arbeit nur schwer durchführbar gewesen wäre

Herrn **DIPL.-CHEM MARKUS TAMPIER** für die unschätzbare Hilfe in Form von unzähligen Schmelzversuchen im Lichtbogen und das Einschmelzen zahlreicher Proben,

Herrn **DIPL. ING. (FH) MARTIN SCHRAMM** für Entwicklung und Bau der Messelektronik, sowie seine zahlreichen Hilfen bei messtechnischen Problemen,

Herrn **DR. UWE KÖNIG** für EBSD-Messungen und die Einführung in die hohe Kunst des EBSD

und allen anderen **Institutsmitgliedern** für das angenehme Arbeitsklima.

Besonders danke ich meiner Frau **JOHANNA**, die im Verlauf dieser Arbeit noch größeren Belastungen ausgesetzt war als ich und mich trotzdem tatkräftig unterstützt hat.

Außerdem danke ich meinen **Eltern**, die meinem Studium unterstützten und mein Interesse an den Naturwissenschaften förderten.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des ELMINOS-Projektes bedanke ich mich beim **MINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG, SCHULE UND WEITERBILDUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN**, sowie der **DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT** für finanzielle Unterstützung durch Projektmittel.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht, auf Tagungen vorgetragen oder als Posterbeitrag präsentiert:

Buch- und Zeitschriftenbeiträge

- A. Moehring, M. Pilaski, M. M. Lohrengel, *Ionics* 5 (1999) 23, "The Concentration of Mobile Ions in Insulating Oxide Films During Growth"
- M. M. Lohrengel, M. Pilaski in "Passivity of Metals and Semiconductors" Proceedings of the 8th International Symposium, edited by M.B. Ives, J.L. Luo and J. Rodda, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, PV 99-42 (2000) 79, "Transients of Oxide Growth on Aluminium: Simulation and Experiment"
- M. Pilaski, D. Diesing, G. Kritzler, M. M. Lohrengel, A. Moehring in Proceedings of Eurocorr, Aachen 1999, eingereicht, "Electrochemical Microstructuring and Stability of Ultra-Thin Aluminium Films on Inert Substrates"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, The Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, Proceeding Volume PV 99-27 (1999) 94 "Transient Space Charges in Passive Films. Experiments and Simulation"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 334 "Electrochemical Surface Analysis with the Scanning Droplet Cell"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, KN-12, "Analysis and Modification of Metallic Material Surfaces with Microcells"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, Paper No. 134, "High Field Mechanism of Passivation and Stationary Corrosion. Experiment and Simulation"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, "Capillary Based Droplet Cells: Limits and New Aspects", *Electrochim. Acta* 47 (2001) 137, and in J. W. Schultze, G. Staikov (eds.), "Scaling Down in Electrochemistry: Electrochemical Micro- and Nanosystem Technology"
- M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, "Impedance Spectroscopy in Microsystems", eingereicht
- J. W. Schultze, M. Pilaski, M.M. Lohrengel, *Faraday Discussions*, "Single Crystal Experiments on Grains of Polycrystalline Materials: Oxide Formation on Zr and Ta", submitted
- M. Pilaski, M.M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, "Electrochemical Microstructuring of Ultra-Thin Passive Films on Aluminium", eingereicht

Projekte

- DFG Lo 319/5-1 bzw. 5-2 (4 Jahre) "Zeit- und orts aufgelöste Untersuchungen der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit dünner Oxidschichten" (1999), erstmalige numerische Simulation kompletter Zyklovoltammogramme und Transienten der Oxidbildung

- Verbundprojekt IMST (“Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest/Flüssig-Systeme”) des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung, 1995-1999, eigene Beteiligung an Teilprojekte Ib (“Kontrolle chemischer Parameter in Mikrozellen”, zus. mit Prof. W.-R. Schluë, Neurobiologie) und Ic (“Transiente Vorgänge in Mikrozellen”)
- Verbundprojekt ELMINOS („Elektrochemische Mikro-und Nano Systeme“) des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung, 1999-2002, Entwicklung von Messprogrammen für orts aufgelöste Mikroelektrochemie
- DFG „Erschließung von Mg-Legierungen für den Fahrzeugbau durch Verschleiß- und korrosionsstabile Cr_xN-Beschichtungen“, 2001-2003

Vorträge

- M. M. Lohrengel, M. Pilaski, Passivity 8, Jasper, Kanada, 12. 5. 1999 “Transients of Oxide Growth on Aluminium: Simulation and Experiment”
- M. Pilaski, D. Diesing, G. Kritzler, M. M. Lohrengel, A. Moehring, EUROCORR '99 – Topic 15: Corrosion in Microsystems, Aachen 1. 9. 1999 "Electrochemical Microstructuring and Stability of Ultra-Thin Aluminium Films on Inert Substrates"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, Aluminium Surface Science and Technology (ASST) 2000, Manchester, 23. 5. 2000, "The Role of Mobile Ions in the Anodic Oxide Growth on Aluminium – Experiment and Finite Element Simulation"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, 7th international Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR) 2000, Budapest, 31. 5. 2000, "High Field Mechanism of Passivation and Stationary Corrosion. Experiment and Simulation"
- J. W. Schultze, M. Pilaski, 3rd Kurt Schwabe Symposium (KSCS 2000) – Novel Materials and Methods for Improvement of Corrosion Resistance, Zakopane, Polen, 1. 9. 2000, "Corrosion in Microsystems"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, 51st Annual International Society of Electrochemistry (ISE) Meeting, Warschau, Polen, 7. 9. 2000, "High Field Transport in Valve Metal Oxide Films. Experiment and Simulation"
- M. Pilaski, Electrochemical Microsystem Technologies (EMT 3), Garmisch-Partenkirchen 11. 9. 2000, “Microelectrochemical studies on the corrosion of CrN-coated magnesium”
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, Bunsentagung 2001 in Stuttgart, 25. 5. 2001, "Finite-Elemente-Simulation von anodischer Oxidbildung und Korrosion an den Ventilmetallen Al und Ta“

Poster

- M. M. Lohrengel, M. Pilaski, 49th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Kitakyushu, Japan 1998, "Simulated and Experimental Transients of Oxide Growth on Aluminium and Other Valve Metals"
- M. M. Lohrengel, M. Pilaski, 2nd International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies (EMT 2), Tokyo, Japan 1998, "Concentration Control in Small Electrolyte Volumes"

- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, GDCh-Fachgruppe 'Angewandte Elektrochemie', Frankfurt 1998 "Simulation der instationären Oxidbildung auf Aluminium"
- M. M. Lohrengel, M. Pilaski, 8th International Symposium on Passivity of Metals and Semiconductors, Jasper, Alberta, Kanada 1999, "Transients of Oxide Growth on Aluminium: Simulation and Experiment"
- M. M. Lohrengel, M. Pilaski, 50th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Pavia, Italien 1999, "Sweep Rate Dependent Cyclovoltammograms on Al and Ta: Experiment and Simulation"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, A. Moehring, 2nd International Symposium on Aluminium Surface, Science and Technology (ASST), Manchester, England 2000, "Localized Analysis and Microstructuring of Ultra-Thin Aluminium Films by the Scanning Droplet Technique"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, Electrochemical Microsystem Technologies (EMT 3), Garmisch-Partenkirchen 2000, "Spatially resolved analysis and microstructuring of ultra-thin aluminium films"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, DECHEMA Weiterbildungskurs 'Moderne Meßmethoden in der Elektrochemie und Korrosionsforschung', Frankfurt 2000, "Spatially resolved microstructuring and analysis of ultra-thin aluminium films by the scanning droplet cell"

Inhalt

1	Einleitung.....	8
2	Allgemeine Grundlagen.....	10
2.1	Das Hochfeldmodell.....	10
2.2	Simulation der Oxidbildung.....	12
2.3	Electron Backscattering Diffraction (EBSD).....	16
2.4	Physikalische und chemische Eigenschaften von Nb, Ta, Zr, Hf und Al.....	17
3	Experimentelle Methoden.....	20
3.1	Elektrolyte.....	20
3.2	Chemikalien, Sicherheit und Entsorgung.....	20
3.3	Bezugselektroden.....	21
3.4	Ortsaufgelöste Elektrochemie.....	22
3.5	Herstellung und Elektrodenpräparation von Grobkornproben der Elemente Nb, Ta, Zr, Hf.....	28
4	Simulation und Experimente zur Oxidbildung.....	32
4.1	Einleitung.....	32
4.2	Die Konzentration der mobilen Ladungsträger.....	32
4.3	Zeitliches Verhalten der mobilen Ladungsträger (Memory-Effekt).....	37
4.4	Die Verarmung der mobilen Ladungsträger.....	42
4.5	Die Verarmung der Ladungsträger bei Zr und Hf.....	46
4.6	Korrosion.....	51
4.7	Zusammenfassung der Simulationen und Experimente zur Oxidbildung.....	56
5	Untersuchungen zur orientierungsabhängigen Oxidbildung von polykristallinen Ventilmetallen.....	58
5.1	Einleitung.....	58
5.2	Literaturübersicht.....	60
5.3	Ventilmetalle mit amorpher Oxidschicht Nb, Ta.....	64
5.4	Anisotrope Metalle Zr, Hf mit kristalliner Oxidschicht.....	81
5.5	Zusammenfassung und Vergleich zwischen Nb, Ta und Zr, Hf.....	108
6	Strukturierung und Analyse von ultradünnen Al-Filmen.....	109
6.1	Einleitung.....	109
6.2	Experimentelles.....	109
6.3	Strukturierung und Analyse.....	111
7	Zusammenfassung.....	118
8	Literatur.....	120
	Anhang I: Verwendete Abkürzungen und Symbole.....	124
	Anhang II: Liste der verwendeten Gleichungen.....	125

1 Einleitung

Prozesse lokal zu verstehen und zu kontrollieren, schafft meistens eine völlig neue Qualität. So ist beispielsweise der Magnetismus ein seit langem verstandenes physikalisches Phänomen, doch wer hätte bei der genauen Beschreibung dieser Effekte an Entwicklungen wie SQUIDs*, mit denen sich selbst noch die Magnetfelder der Hirnströme nachweisen lassen oder an 100Gbyte-Festplatten gedacht? Es sind also auch noch dann interessante Neuerungen und Herausforderungen möglich, bei denen die physikalischen Grundlagen längst bekannt sind. Die Neuerung entspringt in diesem Falle den verfeinerten experimentellen Methoden und bringt Effekte zu Tage, die mit den bisherigen Methoden nicht messbar waren. Eine Steigerung der Ortsauflösung ist hierbei einer der entscheidenden Impulse des Fortschritts.

In der Elektrochemie war der Fortschritt der letzten Jahre zu einem großen Teil neuen mikroelektrochemischen Methoden zu verdanken, wie dem Scanning Electrochemical Microscope (SECM), dem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop oder der elektrochemischen Tropfenzelle [LOH02]. Die Miniaturisierung der Komponenten hat sich als der Schlüssel zu einer erhöhten Ortsauflösung erwiesen [SCH99]. Zum Erreichen von hoher Ortsauflösung ist eine Isolation des interessierenden Bereiches vom Rest der Probe zu gewährleisten, wobei sich hierzu verschiedene Strategien etabliert haben [SCH01]. Die Tropfenzelle [MOE01] [LOH01] erreicht ihre Isolation durch eine positionierbare Silikondichtung und baut auf den etablierten elektrochemischen Verfahren auf. Auf diese Weise ermöglicht sie transiente Messungen unter Potentialkontrolle an einem beliebigen Ort der Probenoberfläche. Einfache und schnelle Messungen an fast beliebigen Orten ohne aufwändige Probenpräparation, sowie keine Kontamination der Oberfläche sind weitere Vorteile, die diese Methode zum wichtigsten experimentellen Verfahren dieser Arbeit machen (Kap. 3.4.) Gleichzeitig ist es ein wichtiger Schritt in der elektrochemischen Forschung, durch erhöhte Ortsauflösung nicht nur die Summe aller Teilereignisse auf einer großen Fläche zu untersuchen, sondern den Bereich zu begrenzen und die einzelnen lokalen Prozesse getrennt zu studieren.

In der Technik sind elektrochemisch gebildete Oxide als Dielektrika für Kondensatoren oder als widerstandsfähige Passivschichten (Eloxalschichten) im Einsatz. Der zu Grunde liegende Mechanismus der Hochfeld-Oxidbildung ist ein von den Grundlagen her gut verstandener Prozess. Dennoch beschreibt die klassische Hochfeld-Gleichung nur den stationären Fall exakt. Erst durch iterative Simulationsrechnungen lassen sich auch Injektion und Verarmung (Memory-Effekt) der Ladungsträger berechnen. Diese Chance soll hier genutzt werden, um Injektion und Verarmung der mobilen Ionen besser zu verstehen (s. Kap. 4 S. 32).

Die Frage nach dem Einfluss der einzelnen Phasengrenzen und ihrem Anteil am gesamten Potentialabfall an der oxidbedeckten Metallelektrode ist noch nicht vollständig geklärt und soll deshalb hier aufgegriffen werden. Die Kornorientierung bestimmt die Struktur der Phasengrenze zwischen Metall und Oxid. Damit sollte der Einfluss der Kornorientierung auf die Oxidbildung den der Phasengrenze widerspiegeln. Einkristallexperimente wären eine Möglichkeit, sind aber teuer, aufwändig und beschränken sich deshalb auf wenige ausgewählte Orientierungen. Eine polykristalline Metallprobe ist dagegen aus vielen individuellen Einkristallen zusammengesetzt. Gelingt es, die Orientierung der Körner zu bestimmen, so steht eine Verteilung von Kornorientierungen für elektrochemische Experimente zur Verfügung. Die Fortschritte auf dem Gebiet der automatisierten rasternden Orientierungsmessung mittels Elektronenbeugung (EBSD) (Kap. 2.3 S. 16) machen es möglich die Orientierung aller Körner in einem bestimmten Bereich einer Probe zu

* Superconducting Quantum Interference Detector

bestimmen. Dadurch ist das Problem der Orientierungsbestimmung von polykristallinen Flächen gelöst. In einer Arbeit [KÖN01] über elektrochemische, vornehmlich Halbleitereigenschaften von Oxidschichten auf Ti wurde EBSD mit einer Photolackmethode für ortsaufgelöste Elektrochemie kombiniert. Nun können die Vorteile der Tropfenzelle ausgespielt werden und mit denen des EBSD kombiniert werden. Hier sollen der Einfluss der Kristallorientierung auf die Oxidbildung von Zr, Hf, Nb und Ta verglichen werden. Diese Elemente zeigen Hochfeld-Oxidbildung, lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich die Metalle mit vorwiegend kristallinen Oxiden Zr, Hf und die Metalle mit amorphen Oxiden Nb, Ta. Beide Gruppen sollen hier verglichen werden, um Effekte der Kristallinität von denen der Phasengrenze zu trennen (Kap. 5 S. 58).

Es ist naheliegend, die Methoden der ortsaufgelösten Elektrochemie auch in der Mikrostrukturierung anzuwenden. Dabei ist zwischen lateraler (x,y) und normaler (z) Mikrostrukturierung einer Oberfläche zu unterscheiden. Als Modellsystem mit Entwicklungspotential für Sensoranwendungen (s. Kap. 6.1 S. 109) bieten sich ultradünne Al-Filme auf einem isolierenden Substrat an. Hier lässt sich mit der Tropfenzelle durch lokale ($dx, dy > 30 \mu\text{m}$) Anodisierung, also die kontrollierte Umwandlung von Metall in Oxid, eine Mikrostrukturierung erreichen, die eine normale Auflösung dz von unter 0.5 nm besitzt. Gleichzeitig wird untersucht, wie gleichmäßig der Prozess der Umwandlung abläuft.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Das Hochfeldmodell

Ansätze zur Beschreibung der anodischen Oxidbildung an Ventilmetallen gehen zurück auf die Arbeiten von GÜNTHERSCHULZE und BETZ aus den Jahren 1931-38, die mit galvanostatischen und potentiostatischen Meßverfahren die Ionenleitfähigkeit der Oxidschichten auf Al und Ta untersuchten.[GÜN31] [GÜN34] [GÜN37]. Sie entdeckten, daß der Ionenstrom exponentiell von der Feldstärke E im Oxid abhängt (Gl. 2-7). VERWEY [VER35] und später MOTT [MOT47] und CABRERA [CAB48] entwickelten das Hochfeldmodell als Ansatz zur Beschreibung des anodischen Oxidwachstums an Ventilmetallen. Es geht von einem feldunterstützten, thermisch aktivierten Sprung der Ionen im Festkörper aus. Die Ionen befinden hierbei sich im Kristallgitter auf Minima der potentiellen Energie, wie normalen Gitterpositionen oder Zwischengitterplätzen. Ionen können über die Barriere mit der Aktivierungsenergie W zum nächsten Minimum über eine Sprungdistanz a springen. Die Häufigkeit der erfolgreichen Sprünge hängt von der Zahl der Sprungversuche, also der Schwingungsfrequenz der Gitterionen ν , der Konzentration c der beweglichen Ladungsträger und einem Boltzmann-Faktor mit der Aktivierungsenergie W ab. Der Durchtrittsfaktor α ($1 > \alpha > 0$) beschreibt die Symmetrie der Barriere und hat für den symmetrischen Fall den Wert 0.5. Für homogene Oxidschichten auf Ventilmetallen genügt eine eindimensionale Beschreibung der Ionenbewegung, da hier die Richtung des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Oberfläche ist.

Eine ausführliche Herleitung findet sich in [LOH93]

$$i = a\nu\rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left(\exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)azFE}{RT}\right) \right) \quad (2-1)$$

mit

$$\rho = czF \quad (2-2)$$

und

$$E = \frac{\Delta U}{d} = \frac{U - U_0}{d} \quad (2-3)$$

Hierin besitzt die Ladungsdichte ρ die Dimension Ccm^{-3} , c ist die Konzentration an beweglichen Ladungsträgern in mol cm^{-3} , z die Ladungszahl und F die Faradaykonstante.

Für den Fall, dass im Festkörper sowohl Kationen als auch Anionen zur Wanderung befähigt sind, kann man den Strom in einen kationischen i_+ und anionischen Anteil i_- zerlegen. Die Summe dieser beiden Anteile ergibt wieder den Gesamtstrom i aus Gl. (2-1).

$$i = i_+ + i_- \quad (2-4)$$

Die Ladungsdichte ρ lässt sich analog zerlegen.

$$\rho = \rho_+ + |\rho_-| = c_+ z_+ F + c_- |z_-| F \approx 2\rho_+ \quad (2-5)$$

Gleichung (2-6) ähnelt formal der BUTLER-VOLMER-Gleichung für die Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze und wie bei dieser kann bei hohen Feldstärken die Bewegung in Gegenrichtung zum Feld vernachlässigt werden:

$$i = a \nu \rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha a z F E}{RT}\right) \quad (2-6)$$

Diese Gleichung entspricht dem empirisch gefundenen Hochfeldgesetz mit den Abkürzungen

$$i = i_0 e^{\beta E} \quad (2-7)$$

$$i_0 = \nu \rho a e^{\frac{-W}{RT}} \quad (2-8)$$

und

$$\beta = \frac{\alpha a z F}{RT} \quad (2-9)$$

Das Hochfeldmodell eignet sich zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit bei einer Vielfalt von Festkörpern, z.B. NaCl, Al₂O₃ oder TiO₂.

3.1.2 Die mobilen Ladungsträger

Da die Aktivierungsenergie für den Ionensprung im perfekten Kristallgitter zu hoch ist, werden Ionen auf Zwischengitterplätzen (FRENKEL-Defekte) oder Oktaederlücken (z.B. γ -Al₂O₃) als mobile Ladungsträger vorgeschlagen. Die Verzögerung vor dem Einsetzen der Oxidbildung an Ventilmetalen wurde von VERMILEYA als eine feldunterstützte Bildung von Frenkel-Defekten gedeutet [BEA56]. Aus der Notwendigkeit von Fehlstellen für das Vorhandensein von mobilen Ionen ergibt sich, dass die Leitfähigkeit des Festkörpers durch seine Kristallinität und Dotierung beeinflusst wird, weshalb die amorphen Bereiche einer Oxidschicht auf Al bei gleicher Feldstärke 10% schneller wachsen als die kristallinen Bereiche. Erst wenn die Ladungsträger die Schicht durchquert haben, können sie an der gegenüberliegenden Phasengrenze mit Gegenladungen rekombinieren, neues Oxid bilden und die Schicht vergrößern.

Auch wenn sich der Strom bei der anodischen Oxidbildung mit dem Hochfeldmodell erklären lässt, so sagt dies weder etwas über den Ort der Schichtbildung, noch über Art der bewegten Ladungsträger aus. Die beweglichen Ladungsträger könnten entweder an der Phasengrenze gebildet werden und dann in die Schicht einwandern oder im Oxid entstehen. Es kommen sowohl Anionen als auch Kationen als bewegliche Ladungsträger in Frage. GÜNTHERSCHULZE, BETZ und VERWEY gingen davon aus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion im Oxid liegt, wohingegen CABRERA und MOTT den Phasengrenzen einen größeren Einfluss zuschrieben (zu Einfluss der Phasengrenzen s. Kap. 5.1.1 S. 58).

Abhängig von der Überföhrungszahl der Anionen und Kationen wächst die Schicht an der Phasengrenze zum Metall und zum Elektrolyten unterschiedlich schnell. Um zu klären, welche Rolle Kationen und Anionen bei der Oxidbildung spielen, wurden radioaktive Markierungen in Form von Edelgasisotopen, z. B. ¹²⁵Xe oder ²²²Rn, in eine dünne Oxidschicht vor Beginn des Wachstums implantiert. Der Vergleich der Energiespektren der emittierten Strahlung vor und nach dem Wachstum verriet die Lage der Markierung im Oxid relativ zur Oberfläche. Ein Wachstum der Schicht ausschließlich an der Phasengrenze Metall/Oxid hätte für einen rein anionischen Transportmechanismus gesprochen und den Abstand der Traceratome zur Oberfläche nicht verändert. Bei einem rein kationischen Transportmechanismus wäre das Oxid dagegen nur an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt gewachsen und der Tracer wäre mit neu gebildetem Oxid bedeckt worden. Die Überföhrungszahlen der Kationen, die auf diese Weise gemessen wurden, entsprechen einem gleichzeitigen Transport von Kationen und Anionen. Die kationischen Überföhrungszahlen

wurden für die amorphen Oxide von Al und Ta mit 0,4-0,5 bzw. 0.28-0.5 angegeben und liegen bei hohen Stromdichten näher am Wert 0,5 [BEA56] [BRO73] [KHA86].

Die Ladungsdichte der beweglichen Ladungsträger in Ventilmetalloxiden bewegt sich für Al zwischen 600 und 1900 Ccm⁻³, für Ta wurden Werte um 1000 Ccm⁻³ angegeben [LOH93], wobei mit großen Unsicherheiten zu rechnen ist. An Al konnte KLUGER mit Hilfe von potentiostatischen Doppelpulsen die Ladungsdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke im Oxid abschätzen. Es zeigte sich dabei, dass die Ladungsdichte exponentiell mit der Feldstärke ansteigt [KLU93]. Aus einer linearen Regression der logarithmierten Werte der Ladungsträgerkonzentration gegen Feldstärke zwischen 7 und 9 MVcm⁻¹ ergab sich folgende Exponentialgleichung:

$$\rho(E) = \rho_{\infty} 10^{b(E-E_0)} \quad (2-1)$$

mit $b = 1/0,88 \cdot 10^6 \text{ V}^{-1}\text{cm}$

$$E_0 = 7,77 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$$

Hat die Schichtbildung die Feldstärke auf den Wert für stationäre Korrosion, etwa 6 MV cm⁻¹, abgesenkt, so stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Ladungsträger. KLUGER konnte in Doppelpulsexperimenten an Aluminium das zeitliche Absinken der Ladungsträgerkonzentration im Oxid messen [LOH93b]. Er fand, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Ladungsträgerkonzentration $\frac{\rho}{\rho_{\infty}}$ und $\frac{1}{\sqrt{t}}$ besteht. Die

Ladungsträgerkonzentration hatte sich nach etwa 6 ms durch Prozesse wie z.B. Diffusion zu den Phasengrenzen oder das Auffüllen von Fehlstellen halbiert.

2.2 Simulation der Oxidbildung

2.2.1 Grundlagen

Das Hochfeldgesetz liefert zwar eine Beschreibung des stationären Zustandes, d.h. wenn die Ladungsträgerkonzentration überall im Oxid ihren konstanten Wert erreicht hat. Besonders die Prozesse, die davor ablaufen, sind interessant, da sie Aufschluss über die Kinetik der Ladungsträgerinjektion liefern. Um die Kinetik der Ladungsträgerinjektion zu verstehen, bedarf es jedoch eines physikalischen Modells, aus dem heraus sich eine analytische Beschreibung ableiten lässt. Leider ist die physikalische Wirklichkeit bei unterschiedlichen potentiostatischen oder galvanostatischen Messprogrammen nicht vollständig analytisch zu beschreiben, weil die zugehörigen Differentialgleichungen hochgradig inhomogen sind. So mussten auch die folgenden Einflüsse berücksichtigt werden:

- Die Konzentration der Ladungsträger ρ in der Schicht ist während der Injektionsphase lokal verschieden und müsste daher konsequenterweise durch eine orts- und zeitabhängige Variable $\rho(x,t)$ ersetzt werden. Erst wenn $\rho(x)$ überall den Endwert ρ_{∞} erreicht hat, gilt wieder das klassische Hochfeldgesetz. Der Ionenstrom i gemäß der Hochfeldgleichung lässt sich somit in Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\rho(t)}{\rho_{\infty}}$ beschreiben:

$$i = i_0 \frac{\rho(t)}{\rho_{\infty}} \exp(\beta E) \quad (2-1)$$

mit $\bar{\rho}(t)$ als über die Schicht gemittelte Ladungsdichte

$$\bar{\rho}(t) = \overline{\rho(x)}(t) \quad (2-2)$$

Diese Gleichung veranschaulicht den Zusammenhang, stellt aber aufgrund der Ortsabhängigkeit der Feldstärke selbst nur eine Näherung dar, aus der $\rho(t)$ zudem nicht bestimmt werden kann. Es ist daher notwendig, den Gesamtstrom i durch das Integral aller Teilströme di von Schichtsegment zu Schichtsegment dx zu ersetzen. Der Strom, der fließt, wenn man eine Ladung dq über die Strecke dx in einer Schicht bewegt, ist von der Schichtdicke d abhängig:

$$i = \int \frac{dq(x)}{dt} \cdot \frac{dx}{d} \quad (2-3)$$

- Während der Injektion von Kationen und Anionen an den jeweils gegenüberliegenden Phasengrenzen entstehen zeitweilig unkompenzierte Raumladungen, welche die lokale Feldstärke absenken. Abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, die etwa zwischen 100 und 1000 Ccm⁻³ liegen kann, bewirkt das Absinken der Feldstärke eine Verzögerung der Injektion. Erst wenn beide Ladungswolken einander durchdrungen haben, kompensieren sich die Raumladungen und die Feldstärke wird wieder ortsunabhängig. Als Folge des ortsabhängigen Wertes von ρ muss das Modell statt der mittleren die lokale Feldstärke $E(x)$ enthalten, welche unter Verwendung der POISSON-Gleichung aus der Raumladung erhalten werden kann.

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2-4)$$

$$E(x) = \int_0^x - \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} dx \quad (2-5)$$

- Das Wachstum der Schicht und die damit zeitabhängige Schichtdicke $d(t)$ müssen ebenfalls berücksichtigt werden, da d einen unmittelbaren Einfluss auf E (Gl. 2-3) und damit i ausübt.
- Es gibt keine Rekombination der mobilen Ladungsträger im Oxid

Unter Verwendung von (Gl. 2-11) und bei Berücksichtigung der Zeit- und Ortsabhängigkeit aller relevanten Größen lässt sich (Gl. 2-10) modifizieren zu:

$$i(t) = \frac{\int_0^{d(t)} \rho(x,t) w_0 \exp(\beta E(x,t)) dx}{d(t)} \quad (2-6)$$

mit

$$i_0 = \rho \cdot w_0 \quad (2-7)$$

Das zentrale Problem, nämlich die Verteilung der Ladungsträger in der Schicht, ist am schwersten lösbar. Zwar lassen sich Randbedingungen festlegen ($\rho(x=0,t)=\rho_\infty$, $\rho(x \neq 0, t=0)=0$, $\rho(x, t=\infty)=\rho_0$), wenn man voraussetzt, dass das Oxid zur Zeit $t=0$ frei von Ladungsträgern ist und die Konzentration der Ladungsträger an der Phasengrenze einem bestimmten Maximalwert ρ_∞ entspricht. Allgemein jedoch muss ρ aus dem Transport in das jeweilige Volumenelement berechnet werden. Zusätzlich könnte der diskontinuierliche Transportmechanismus der Ionen stören, die mit jedem Sprung eine bestimmte Sprungdistanz zurücklegen, anstatt sich kontinuierlich zu bewegen.

3.2.2 Der Algorithmus

Dieser Algorithmus wurde bereits in der Diplomarbeit PILASKI umfassend vorgestellt. Hier werden deshalb zum besseren Verständnis die wichtigsten Grundlagen aus dieser Arbeit leicht gekürzt übernommen.

a) Die Oxidschicht ist in n planare Segmente mit der Dicke $\frac{d}{n}$ unterteilt. Die Segmente, die im folgenden als Zellen bezeichnet werden, sind seitlich, d.h. senkrecht zur Oberflächennormalen unbegrenzt, wobei alle extensiven Größen, wie Strom oder Ladung, auf die Fläche 1 cm^2 normiert werden. Der Abstand der Segmente könnte etwa der Sprungentfernung entsprechen, so werden bei einer Sprungentfernung a von etwa 0,5 nm und einer Schichtdicke von 10 nm typischerweise 20 Segmente oder Zellen benötigt.

b) Als Ladungsträger werden Anionen und Kationen eingesetzt.

c) Die gesamte Zellladung q_m der m -ten Zelle wurde hier als $q_m = \rho_m \cdot dx$ eingeführt, worin q_m die Dimension Ccm^{-2} besitzt. Jede Schicht enthält eine bestimmte Zellladung von Kationen q_m^{Kat} und Anionen q_m^{An} , wobei $q_m = q_m^{\text{Kat}} + q_m^{\text{An}}$. Die Beweglichkeit der Ladungsträger w wird hier durch die Zellgeschwindigkeit v ersetzt.

$$v = \frac{i_0}{\rho_\infty dx} = \frac{w_0}{dx} \quad (2-1)$$

d) Die lokale Feldstärke E_m an der Phasengrenze zwischen zwei Schichten bestimmt gemäß der Hochfeldgleichung (Gl. 2-2), welche Ladung dq von der m -ten in die $(m+1)$ -te Zelle übergeht. Für $E_m > 0$ gilt:

$$dq_{m \rightarrow m+1}^{\text{Kat}} = dt \cdot q_m^{\text{Kat}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-2)$$

$$dq_{m \rightarrow m-1}^{\text{An}} = dt \cdot q_m^{\text{An}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-3)$$

$$dq_m^{\text{Kat}} = dq_{m-1 \rightarrow m}^{\text{Kat}} - dq_{m \rightarrow m+1}^{\text{Kat}} = dt \cdot q_{m-1}^{\text{Kat}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_{m-1}) - dt \cdot q_m^{\text{Kat}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-4)$$

$$dq_m^{\text{An}} = dq_{m+1 \rightarrow m}^{\text{An}} - dq_{m \rightarrow m-1}^{\text{An}} = dt \cdot q_{m+1}^{\text{An}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_{m+1}) - dt \cdot q_m^{\text{An}} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-5)$$

e) Der Gesamtstrom i berechnet sich gemäß Gleichung (2-10) aus der gewichteten Summe aller kationischen und anionischen Teilsströme $i(m)$:

$$i = \frac{\sum_{m=0}^{m=n} i_{m \rightarrow m+1}^{\text{Kat}} \cdot \frac{d}{n}}{d} + \frac{\sum_{m=n}^{m=0} i_{m \rightarrow m-1}^{\text{An}} \cdot \frac{d}{n}}{d} \quad (2-6)$$

e) Die Konzentration der Ladungsträger an den jeweiligen Phasengrenzen wurde auf einen Wert ρ_∞ festgelegt und stellt formal ein unerschöpfliches, unendlich dünnes Reservoir dar.

f) Mit der POISSON-Gleichung (2-13, 2-14) wurde der Einfluss der Raumladung auf die lokale Feldstärke berechnet. Die lokale Feldstärke wird immer auf die Grenze zwischen zwei Zellen bezogen.

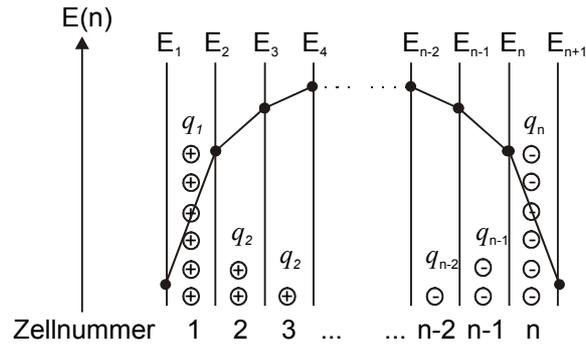


Abbildung 2-1: Einfluß der Raumladung auf die lokale Feldstärke

g) Um den Gesamtpotentialabfall $\Delta\varphi_{ox}$ im Oxid konstant zu halten, der sich aus dem Anteil der Raumladung $\Delta\varphi_R$ und dem Anteil der Ladungen an den Phasengrenzen $\Delta\varphi_P$ zusammensetzt, wird durch potentiostatische Regelung $\Delta\varphi_P$ mittels gedachter Ladungen auf beiden Seiten der Schicht so eingestellt, dass die Summe aus $\Delta\varphi_P$ und $\Delta\varphi_R$ dem Sollwert für den Gesamtpotentialabfall $\Delta\varphi_S$ entspricht. Diesen Ladungen entsprechen im Experiment die Ionenladung der Doppelschicht und die Elektronenladung der Grenzfläche Metall/Oxid. Die lokale Feldstärke ist die Summe aus der mittleren Feldstärke $\bar{E} = \frac{\Delta\varphi_P}{d}$ und dem Anteil der Raumladung an der Feldstärke.

$$\Delta\varphi_{ox} = \Delta\varphi_S - \sum_{m=0}^n \Delta\varphi_{R,m} = \Delta\varphi_P = \bar{E}_P d \quad (2-7)$$

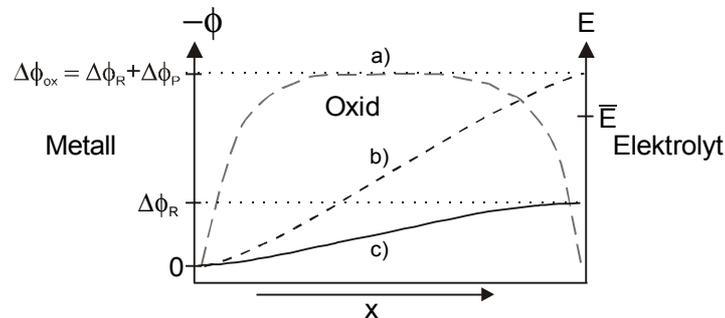


Abbildung 2-2: lokales Potential infolge der Raumladung c), lokales Potential als Summe von Raumladung und potentiostatischer Regelung b) und die daraus resultierende lokale Feldstärke a)

h) Der Übertritt von Ladungen dq aus den Randzellen, also formal aus der Schicht hinaus, wurde als Oxidbildungsstrom gewertet und trägt gemäß der Gleichung für die Oxidbildung zum Schichtdickenzuwachs Δd bei.

$$\Delta d = \frac{qM}{zF\rho_{Oxid}} \quad (2-8)$$

Gleichung (2-25) enthält die umgesetzte Ladungsmenge q , die Molmasse pro Formeleinheit Oxid M , die Ladungsübergangszahl z pro Formeleinheit Oxid, die FARADAY-Konstante F und die Dichte ρ des Oxids.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden in Kapitel 4 dargestellt.

2.3 Electron Backscattering Diffraction (EBSD)

2.3.1 Allgemeines

Studien elektrochemischer Eigenschaften als Funktion der kristallographischen Orientierung auf polykristallinen Materialien erfordern ein Verfahren zur Bestimmung der Kristallorientierung. Die Bestimmung von Kornorientierungen ist mit verschiedenen Verfahren, wie z.B. Röntgenbeugung, Anisotropie-Ellipsometrie und EBSD möglich. Durch die Entwicklung elektronischer Verfahren zur Indizierung der Elektronen-Rückstreu-Muster hat die Bedeutung von EBSD in den letzten zehn Jahren enorm zugenommen. Wie Tabelle 2-1 zeigt, weist EBSD einige Vorteile gegenüber den bisherigen Verfahren auf.

Tabelle 2-1: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Kristallorientierung von polykristallinen Proben

Verfahren	Auflösung	Vorteile	Nachteile
Ätzfiguren	>50µm	einfach anzuwenden	ungenau, Zerstörung der Oberfläche
Röntgenbeugung	0.1-1 mm	genau	apparativ aufwändig, nicht oberflächensensitiv, nur Punktaufnahmen
Anisotropie- Mikroellipsometrie	100 µm	genau	nur anisotropen Metallen, nur ein Φ
EBSD (Electron Backscattering Diffraction)	100 nm	Rasternde Erfassung der Oberfläche, zerstörungsfrei	mögliche Veränderung der Oberfläche durch Elektronenstrahl, nur im Vakuum

EBSD basiert auf der Analyse von Elektronen-Beugungsbildern, die durch die Beugung von rückgestreuter Elektronen an den obersten Atomlagen einer kristallinen Oberfläche entstehen. Die Eindringtiefe von wenigen nm führt zu einer extremen Oberflächenempfindlichkeit. Einen guten Überblick über die Methode EBSD bieten das Buch von SCHWARTZ, KUMAR und ADAMS [SCH2001] sowie verschiedene Zeitschriftenartikel [WRI91] [WIL92] [WRI93]. [WRI93a] [MAS94].

2.3.2 Farbkodierung

Die EBSD-Software (TexSEM Laboratories Inc.) bietet die Möglichkeit, farbkodierte Orientierungskarten der Oberfläche auszugeben. Es ist in manchen Fällen erforderlich, die Kornorientierung aus der Farbkodierung zu berechnen; daher soll die Methode der Farbkodierung hier kurz erklärt werden. Beide kristallographische Winkel Φ und Φ_2 werden zur Kodierung verwendet. Die Kodierung ordnet jedem Wertepaar aus Φ , Φ_2 einen RGB-Farbwert zu, der so gewählt ist, dass eine möglichst große Helligkeit erzielt wird. Die Kodierung soll hier kurz in Form eines Algorithmus in Pseudo-Programmcode dargestellt werden.

Kodierungsalgorithmus:

$\Phi_{2max}=45^\circ$ für kubisches und 30° für hexagonales Kristallsystem

$\Phi_{max}=45^\circ$ für kubisches und 90° für hexagonales Kristallsystem

Bestimmung des Rotwertes R: Wenn $(\Phi > \Phi_{max}/2)$ dann $R = -2.255 \cdot (\Phi - \Phi_{max}) / \Phi_{max}$
sonst $R = 255$

Bestimmung des Grünwertes G: Wenn $(\Phi_2 < \Phi_{2\max}/2)$ dann $G = -2 \cdot 255 \cdot \Phi_2 / \Phi_{2\max}$

sonst $G = 255$

Bestimmung des Blauwertes B: Wenn $(\Phi_2 > \Phi_{2\max}/2)$ dann $B = -2 \cdot 255 \cdot (\Phi_2 - \Phi_{2\max}) / \Phi_{2\max}$

sonst $B = 255$

Wenn $(R = 255)$ dann $G = G \cdot 2 \cdot \Phi / \Phi_{\max}$; $B = B \cdot 2 \cdot \Phi / \Phi_{\max}$

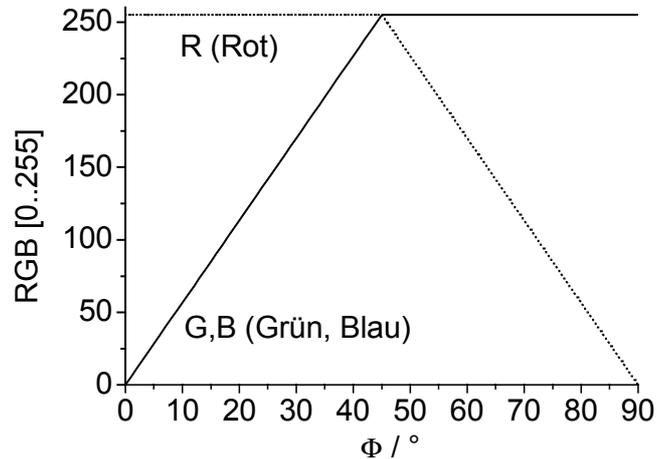


Abbildung 2-1: Beispiel zur Farbkodierung; RGB-Farbwerte (8Bit) als Funktion des kristallographischen Winkels Φ für das hexagonale Kristallsystem

2.4 Physikalische und chemische Eigenschaften von Nb, Ta, Zr, Hf und Al

2.4.1 Physikalische Eigenschaften

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften von Nb und Ta

Eigenschaft	Nb	Ta	Literatur
Stoffmengenbezogene Masse / g mol ⁻¹	92.9064	180.9479	[GRE89]
Dichte (293 K) / g cm ⁻³	8.57	16.65	
Schmelzpunkt / °C	2468	2980	
Elektronenkonfiguration	[Kr] 4d ³ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 4d ³ 5s ²	
Kristallstruktur	kubisch innenzentriert (a = 330.1pm)	kubisch innenzentriert (a = 330.26pm)	[DONNAY]
Standardpotential (SHE) /V	(Nb/Nb ⁵⁺)-0.96	(Ta/Ta ⁵⁺) - 1.12	[UDU84]
Elektronegativität nach MULLIKEN	1.6	1.5	
Atomradius nach GOLDSCHMIDT	146	146	

Tabelle 2-2: Physikalische Eigenschaften von Zr und Hf

Eigenschaft	Zr	Hf	Literatur
Stoffmengenbezogene Masse / g mol ⁻¹	91.22	178.49	[GRE89]
Dichte (293 K) / g cm ⁻³	6.51	13.28	
Schmelzpunkt / °C	1857	2222	
Elektronenkonfiguration	[Kr] 4d ² 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	
Kristallstruktur	hexagonal (T < 869°C) (a=0.3232nm, c=0.5147nm) kubisch (869 < T < 1857°C)	hexagonal (T < 1760°C) kubisch (1760 < T < 2222°C)	
Standardpotential	-1.43	1.57	[HAB84]
Elektronegativität nach MULLIKEN	1.4	1.3	
Atomradius nach GOLDSCHMIDT	160	159	

Physikalische Eigenschaften der Oxide der hier aufgeführten Elemente finden sich in Kap. 5.2.1 auf S. 61.

2.4.2 POURBAIX-Diagramme und Schichtmodifikationen

Die POURBAIX-Diagramme geben Aufschluss über die thermodynamische Stabilität chemischer Verbindungen in Abhängigkeit von Potential, pH und zum Teil auch Konzentration. Anhand dieser Diagramme lässt sich die thermodynamisch stabilste Substanz bei einem Potential und pH-Wert bestimmen.

Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung

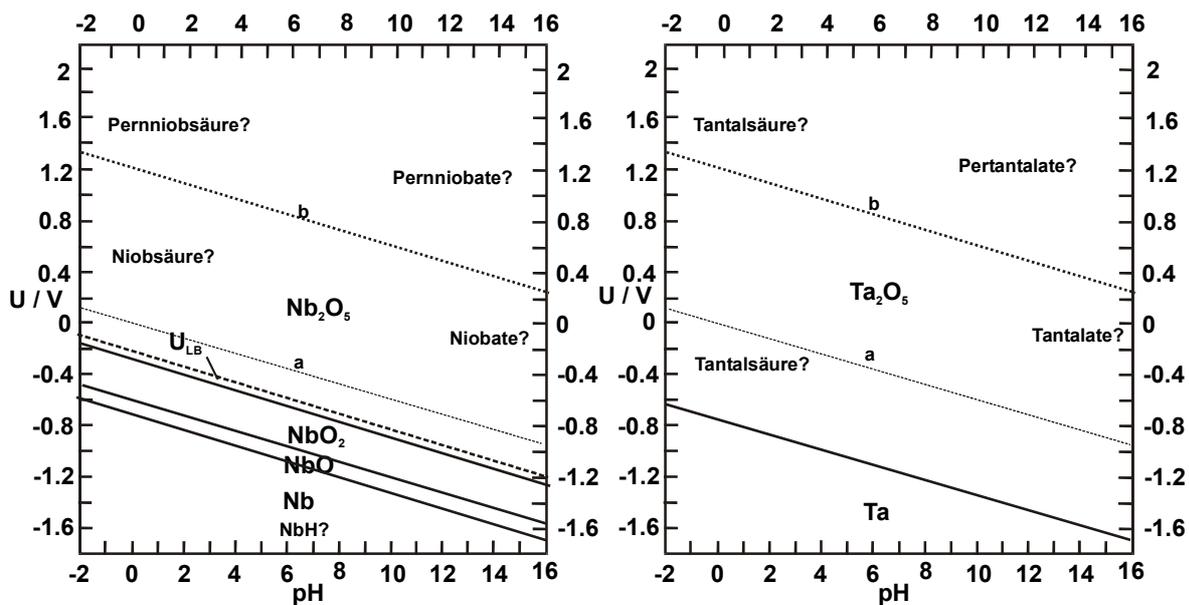
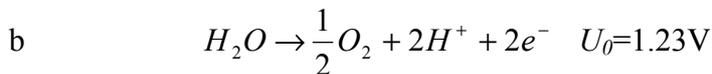


Abbildung 2-1: POURBAIX-Diagramme der Systeme Nb/H₂O und Ta/H₂O für 298 K nach [POU]

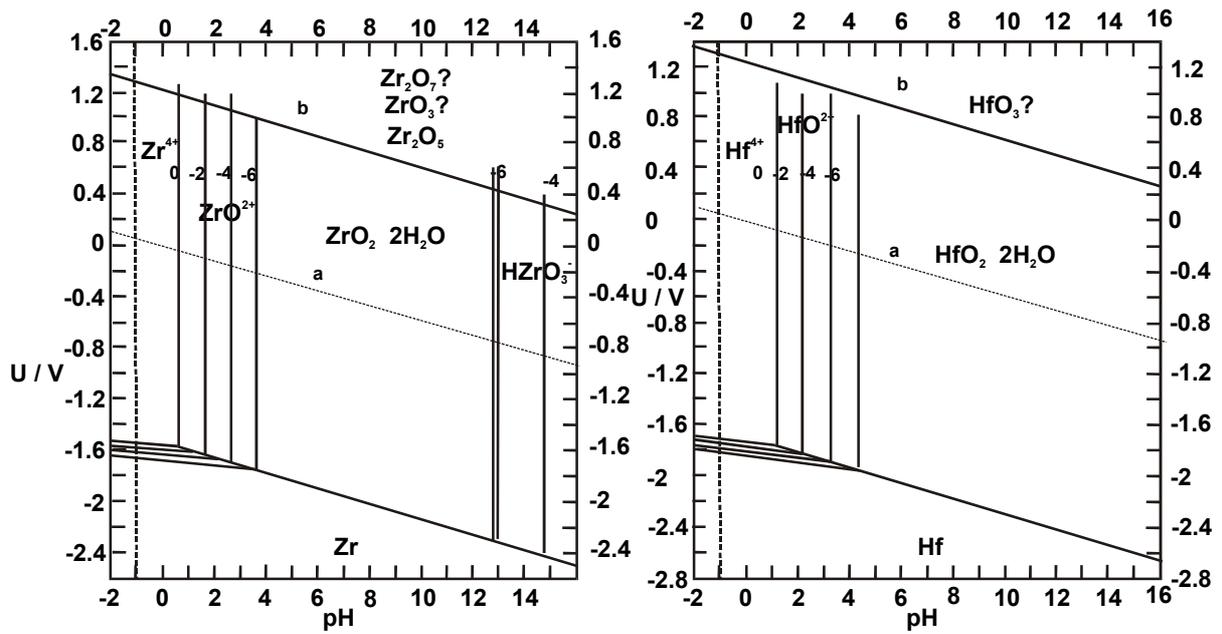


Abbildung 2-2 POUBAIX-Diagramme der Systeme Zr/H₂O und Hf/H₂O für 298 K nach [POU]

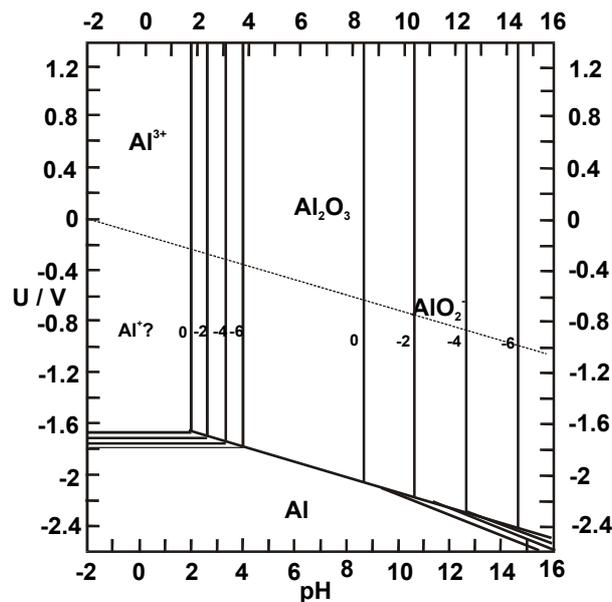


Abbildung 2-3: POURBAIX-Diagramm des Systems Al/H₂O für 298 K nach [POU]

3 Experimentelle Methoden

3.1 Elektrolyte

Tabelle 3-1: Verwendete Lösungen

Bezeichnung	Zusammensetzung
Standard-Acetatpuffer pH6	123,8 gl^{-1} CH_3COONa , 2,9 gl^{-1} CH_3COOH
Elektropolierlösung Al	95 gew.-% Eisessig, 3,5% Perchlorsäure, 1,5 % Wasser
Elektropolierlösung Nb, Ta	2N H_2SO_4 in Methanol
Elektropolierlösung Zr, Hf	54% wasserfreies Methanol, 40% t-Butylmethylether, 6% Perchlorsäure

3.1.1.1 Herstellung der Elektropolierlösung für Nb, Ta

Im Abzug werden 1 l Methanol (p.a.) in einem 2-l Zweihalskolben mit Rückflusskühler, 100ml- Tropftrichter mit Druckausgleich vorgelegt und mit einem Eisbad unter Rühren (Magnetrührer) gekühlt. Daraufhin werden tropfenweise 100ml Oleum (65% SO_3) unter Rühren zugegeben.

3.2 Chemikalien, Sicherheit und Entsorgung

Tabelle 3-1: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller/ Lieferant	Konzentration/ Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
Essigsäure	RIEDEL DE HAEN	100 % p.a.	R: 10-35 S: 2- 23.2-26	C
Natriumacetat	ACROS	p.a.		-
Perchlorsäure	ACROS	70%	R: 5-8-35 S: 23.2-26-36	C, O
Quecksilber	ROTH	p.a.	R: 23-33 S:7-44	T
Quecksilber(I)sulfat	MERCK	p.a.	R: 26/27/28-33 S:1/2-13-28-45	T+
Quecksilber(I)nitrat	FLUKA	p.a.	R: 26/27/28-33 S:1/2-13-28-45	T+
tert-Butylmethylether	MERCK	p.a.	R: 11 S: 9-16-29-43.3	F
Methanol	J. T. BAKER	p. a.	R: 11-23/25 S: 2-7-16-24	T, F
Quecksilberacetat	s. Kap. 3.3.1 S.21			
Schwefelsäure mit 65% gelöstem SO_3	MERCK	reinst	R:14-35-37 S: 26-30	C

R- und S-Sätze:

R5: Erhitzen kann zur Explosion führen

R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen

R10: Entzündlich

R11: Leichtentzündlich

R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut

R33: Gefahr kumulativer Wirkungen

R35: Verursacht schwere Verätzungen

R36/37/38: Reizt die Augen, Atemorgane und die Haut

S1/2: Unter Verschluss für Kinder unzugänglich aufbewahren

S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen

S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten

S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten

S22: Staub nicht einatmen

S23: Gas / Rauch / Dampf / Aerosol nicht einatmen

S26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren

S28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser

S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen

S43A: Zum Löschen Sand (niemals Wasser) verwenden

S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Alle Lösungen wurden mit dreifach deionisiertem Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von 50 nScm^{-1} angesetzt.

3.3 Bezugselektroden

3.3.1 Herstellung von Quecksilber-(I)-Acetat (1)

Zunächst wurde die Herstellung von **1** nach der Vorschrift aus [HAS97] versucht, wobei sich nach dem Vermischen von Natriumacetatlösung und Quecksilber-(I)-Nitrat-Lösung ein brauner Niederschlag bildete. Ursache ist der saure Charakter von Hg(I) in Lösung, der zur Bildung von Hydroxiden führt, was sich jedoch durch Zugabe geringer Mengen Salpetersäure unterdrücken lässt. Hier nun die veränderte Vorschrift:

Zu 100 ml einmolarer Natriumacetatlösung ($13.61 \text{ g NaCO}_2\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gibt man tropfenweise 100 ml einer wässrigen Lösung aus 1.1 g ($\text{HgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 10 ml konzentrierter Salpetersäure. Es bildet sich ein reinweißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Natriumacetatlösung und schließlich mit wenig Wasser gewaschen wird. Getrocknet ist **1** über Jahre haltbar, wurde aber vorsichtshalber in einem geschwärzten Gefäß aufbewahrt. Es zeigt sich keine wie in [HAS97] beschriebene Braunfärbung, wegen der das Produkt verworfen werden müsste.

3.4 Ortsaufgelöste Elektrochemie

3.4.1 Aufbau des mikroelektrochemischen Tropfenzellmessplatzes

Der hier vorgestellte Messaufbau dient zur ortsaufgelösten Elektrochemie an glatten, leitfähigen Oberflächen. Es sind alle elektrochemischen Verfahren an einem kleinen Teil der Oberfläche möglich, sofern sie auf einer Drei-Elektroden-Anordnung beruhen [LOH00]. Eine Glaskapillare mit Silikondichtung positioniert einen Elektrolyttropfen auf einem bestimmtem Ort der Probe. Dort wird die Dichtung aufgesetzt und begrenzt so die in Elektrolytkontakt stehende Fläche. Der Tropfenzellkörper enthält eine Bezugs elektrode und als Gegenelektrode einen Golddraht (s. Abbildung 3-2). Alle Komponenten des Messaufbaus sind detailliert in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 aufgelistet. Die elektronische Messtechnik besteht aus einem Potentiostaten mit Dreiecksgenerator, einem hochempfindlichen Strom-Mess-System und einer Messdatenerfassungskarte. Elektrolytzufuhr erfolgt über eine 1ml-Spritze. Die Positionierung der Tropfenzelle ermöglicht ein XYZ-Tisch mit 1 μm Auflösung in allen drei Raumrichtungen. Mit einem Videomikroskop, welches auf die Kapillarspitze fokussiert wird, lässt sich die Positionierung genau verfolgen. Ein Kraftsensor erlaubt das Messen von Kräften in Z-Richtung, erhöht die Reproduzierbarkeit der von der Silikondichtung eingeschlossen Fläche und erlaubt die rechnergesteuerte Positionierung.

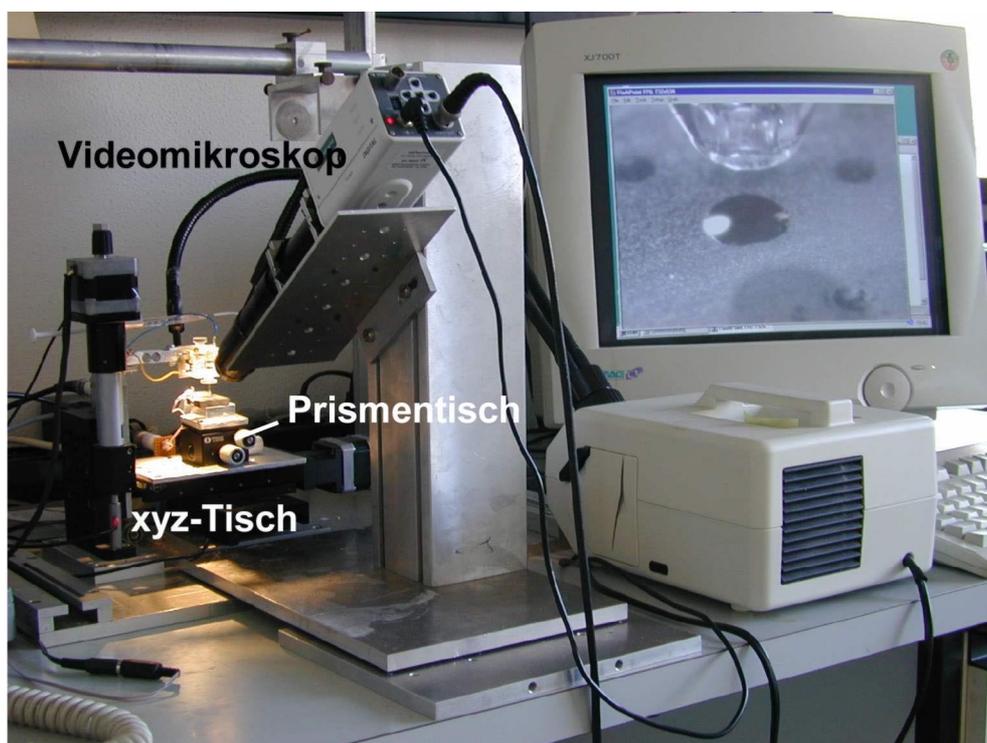


Abbildung 3-1: Tropfenzelleinheit für lokalisierte Elektrochemie

Der Tropfenzellkörper wurde im Rahmen seiner Doktorarbeit von A. MOEHRING konstruiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Der XYZ-Steuerungstisch wurde aus dem Aufbau von E. KLUSMANN übernommen und mit Halterungen für die Tropfenzelle sowie einer speziellen Halterung mit Prisentisch für Grobkorn-Proben versehen. Dieser Aufbau ermöglicht zusammen mit der im folgenden Kapitel beschriebenen Software nicht nur ortsaufgelöste Einzelmessungen mit einer durch die Kapillarspitze bestimmten Auflösung bis hinab zu 10 μm , sondern auch ein systematisches Abrastern der Oberfläche zur Erstellung von Karten der lokalen elektrochemischen Eigenschaften (Ergebnisse z.B. Abbildung 5-1 z.B. Abbildung 5-3). Ortsaufgelöste elektrochemische Messungen finden sich in den Kapiteln 5 S. 58 und 6 S. 109.

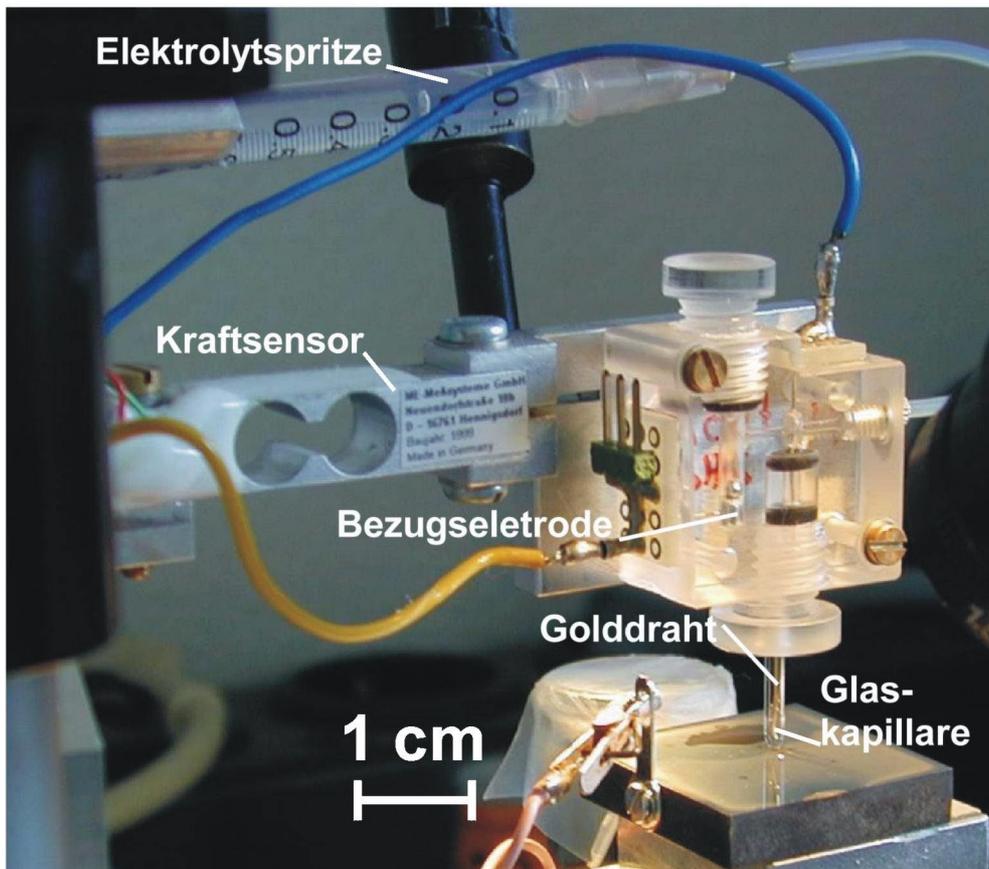


Abbildung 3-2: Großaufnahme der Tropfzelleinheit mit Kraftsensor, Maße der Tropfzelleinheit 2.2cm

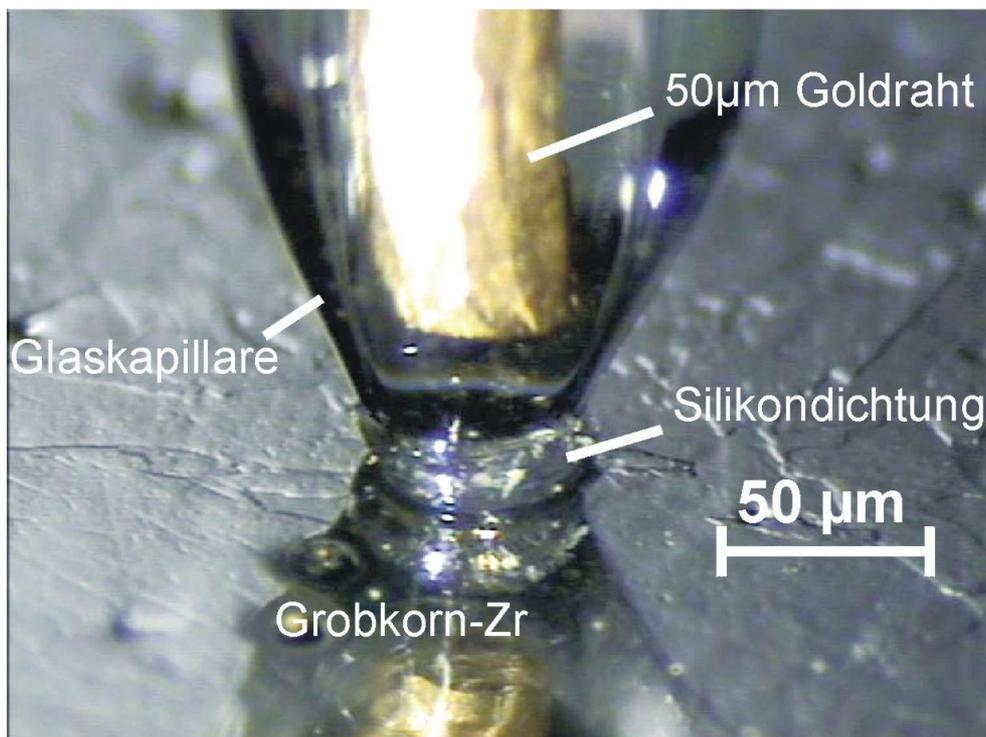


Abbildung 3-3: Auf Zr-Grobkornprobe aufgesetzte Glaskapillare mit Silikondichtung, Durchmesser des Golddrahtes 500µm

Tabelle 3-1: Mechanische und optische Komponenten

Komponente	Bezeichnung	Hersteller	Technische Kenndaten
Vertikalpuller	DKI Model 700C	DAVID KOPF INSTRUMENTS	
Labornetzteil	EA-PS- 2032-025	ELEKTROAUTOMATIK VIERSEN	0-21 V, 0-2.5 A
Kaltlichtlampe	KL 1500	SCHOTT	150 W Leistungsaufnahme, Helligkeit und Farbtemperatur einstellbar
Schwanenhalslichtleiter		SCHOTT	zweihälsig, Länge 60 cm
Prismentisch		SPINDLER & HOYER	zweiachsig kippbar um +/- 5°
A/D-Wandlerkarte	ME-30	MEILHAUS	8 x TTL Eingabe und 16 x TTL Ausgabe, 8 A/D- Wandlerkanäle, 8 D/A Wandlerkanäle, Taktrate 44 kHz
Videokamera	EHDKamPro04+	EHD IMAGING	½ " SVHS CCD mit digitalem Signalprozessor, On-Screen- Menue
Mikroskopoptik für Videokamera	Zoom70 mit interner Fokussierung	EHD IMAGING	70-fache Vergrößerung, 50mm Arbeitsabstand
XYZ-Schrittmotortisch		OWIS	Auflösung 1 µm, x,y- Verfahrweg 50 mm, z- Verfahrweg 25 mm
Kraftaufnehmer	KD45 mit DMS- Messverstärker GSV-2	ME-MEBSYSTEME	max. 2N, Auflösung ca. 1-10 mN
Stereomikroskop	Stemi SV11	ZEISS	

Tabelle 3-2: Verwendete elektronische Messgeräte

Potentiostat	Main-Amplifier	M. SCHRAMM	-10V bis 10V, max. 2A
Dreiecksgenerator	Scan-Generator	M. SCHRAMM	-10 V bis 10 V, Vorschub 0.1 mV/s bis 150 V/s, manuelle Einstellung, Ausgabe- und Steuerleitungen für PC-Steuerung
Spannungsaddierer		M. SCHRAMM	
I/U-Wandler für große Ströme	FACCON	M. SCHRAMM	- 2°
I/U-Wandler für kleine Ströme und Impedanzen	PICCON	M. SCHRAMM	
Lock-In-Verstärker	Dynatrac 502 und 511	HMS ELEKTRONIK	Sensitivity 1V – 1 µV /V, Zeitkonstante 10 ms - 10s

Impedanzanalysator	1255 HF	SOLARTRON SCHLUMBERGER	10 μ Hz – 20 MHz, max. Amplitude 3V (<10MHz), 1V (>10MHz)
Frequenzgenerator	GAG-808B	GOOD WILL INSTRUMENT CO. LT.	10 Hz – 1 MHz, max. 5 mV
A/D-Wandlerkarte	ME-30	MEILHAUS	8 x TTL Eingabe und 16 x TTL Ausgabe, 8 A/D- Wandlerkanäle, 8 D/A Wandlerkanäle, Taktrate 44 kHz
PC- Messdatenerfassung	PC mit Pentium 100 MHz		

3.4.2 Rechnerprogramme für die elektrochemische Messdatenerfassung

Die Rechnerprogramme für orts aufgelöste Elektrochemie wurden im Rahmen von Teilprojekt II.1 („Oberflächenanalyse und Modifizierung durch lokalisierte Elektrochemie“) des Vernundprojektes ELMINOS entwickelt. Ziel war die Rechnersteuerung der Mess- und Positionierungsvorgänge mit der Tropfenzelle. Mit der hier vorgestellten Software und dem in Kap. 3.4.1 S. 22 beschriebenen Messaufbau können einzelne Orte auf einer Probenoberfläche adressiert werden, elektronische Messdaten erfasst werden und komplexe Positionierungsprogramme durchgeführt werden, die Karten beliebiger elektrochemischer Eigenschaften einer Oberfläche ergeben. Erst diese Software ermöglicht die volle Ausnutzung des Potentials der Tropfenzelle.

Das Programmpaket für orts aufgelöste Elektrochemie (Dateiname hier M20RK8.exe) wurde in der Programmiersprache TURBO PASCAL 7.0 für MS-DOS Betriebssysteme geschrieben und gliedert sich in folgende Programmmodule:

- a) M20RK8.TPU für XYZ-Positionierung der Tropfenzelle
- b) MHUNIT2.TPU für Messdatenerfassung für potentiostatische und potentiodynamische Messungen
- c) Messdatenerfassung für Impedanzspektroskopie

Alle drei Programmteile können separat oder gemeinsam kompiliert werden. Der Dialog mit dem Benutzer erfolgt über ein Textmenü und Tastatureingaben von Parametern. Alle Module verfügen über eine automatische Sicherung der Menüeinstellung mittels einer Initialisierungsdatei.

zu a): Die XYZ-Positionierung der Tropfenzelle bietet folgende Funktionen:

- Tastatursteuerung der Tischbewegung
- Speicherung von bis zu 20 Tischpositionen
- benutzergesteuerter Wechsel der aktuellen Tischposition
- ständige Kraftmessung über den Kraftsensor
- Berechnung von Ebenen durch Angabe dreier Eckpunkte als Voraussetzung für elektrochemische Mikrostrukturierung in der Ebene
- automatischer Stopp der Positionierung bei Erreichen einer einstellbaren Maximalkraft (s. Abbildung 3-1)
- Protokollierung und Speicherung der angefahrenen Positionen

- automatisches Abfahren eines definierten Rasters von Messpunkten auf der Probenoberfläche mit wählbarer Messmethode (s. Abbildung 3-2)
- Einlesen von Plotter-Dateien und Abfahren der Positionsdaten zur Mikrostrukturierung von Oberflächen (Plotten) (s. Abbildung 6-4)
- lineares Abfahren der Probenoberfläche (Linescans) (s. Abbildung 6-1)
- Aufruf der anderen Programmteile (potentiostatische Messungen und Impedanzspektroskopie)

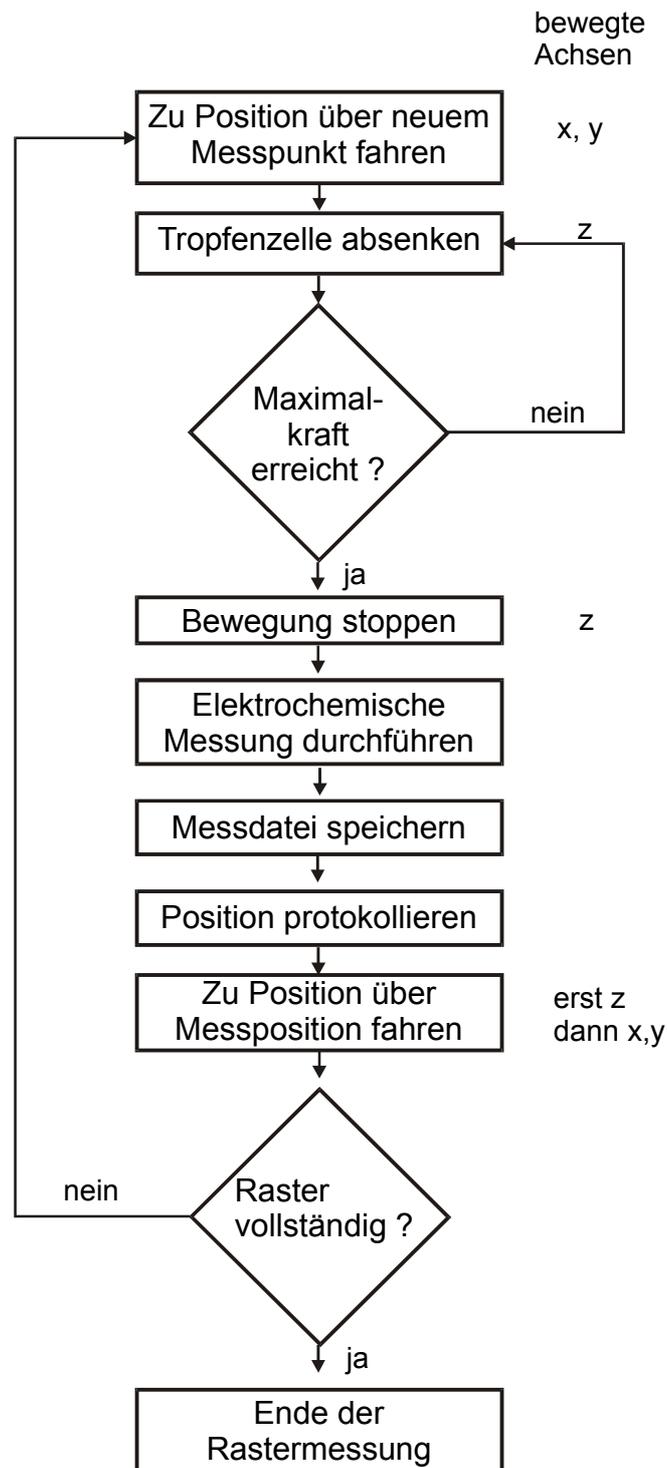


Abbildung 3-1: Flussdiagramm des Ablaufs während einer rasternden elektrochemischen Messung mit der Tropfenzelle

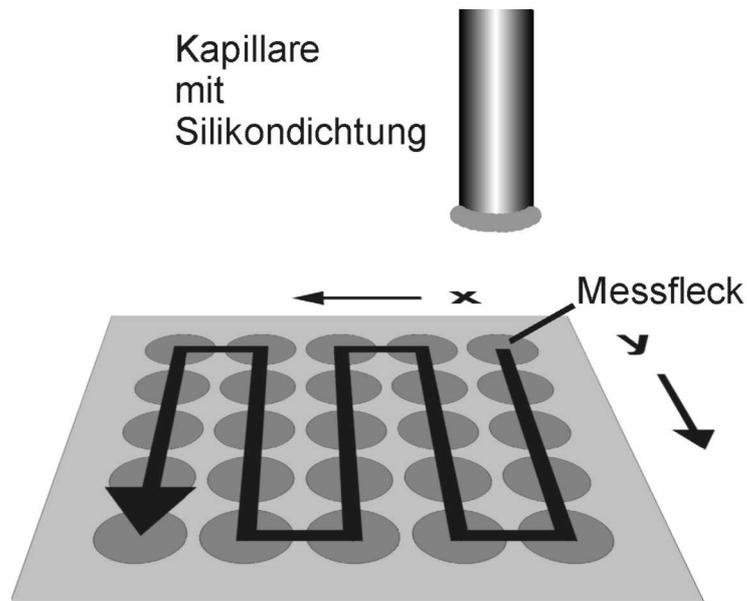


Abbildung 3-2: Anordnung und zeitliche Abfolge der Messorte auf einer planaren Probe bei einer automatischen Rastermessung

zu b): Das Messprogramm für potentiostatische und potentiodynamische Messungen ist in die Positioniersoftware integriert, lässt sich aber auch separat starten. Es enthält die folgenden Funktionen:

- Messdatenerfassung von der Meilhauskarte auf maximal 4 Kanälen mit maximal ca. 20000 Abfragen pro Sekunde und Kanal
- bei tatsächlichen Messtakten $< 4000/s$ wird über $T \approx 400$ Takte gemittelt und eine Rauschreduktion von $\sqrt{T} \approx 20$ bei $10/s$ erzielt
- durch die Mittelung wird gleichzeitig die begrenzte Auflösung des 12-Bit-AD-Wandlers überwunden und das digitale Rauschen unterdrückt
- Potentiostatische Transienten und Zyklovoltammogramme mit maximal 2000 Messpunkten
- grafische Darstellung der Ergebnisse
- abschaltbare automatische Messbereichsregelung (Autoranging) bei Strommessungen

zu c): Impedanzspektroskopie:

- Dialog mit dem Frequenzanalysator über die serielle Schnittstelle
- Strommessung über A/D-Wandlertarte und automatische Messbereichswahl
- graphische und numerische Ausgabe der Messdaten

Zusätzlich wurden die Messdateien von Zyklovoltammogrammen mit dem Programm HWB ausgewertet, welches automatisch folgende charakteristische Werte aus einem Zyklovoltammogramm ermittelt:

- Ladung
- Halbstufenpotential
- Plateaustrom
- Höhe des Overshoot
- Kapazität bei verschiedenen Potentialen
- Extrapolation von U_0 und Berechnung der Steigung aus $1/C$ gegen U Auftragung

Die bei rasternden elektrochemischen Messungen anfallenden Positionsdateien werden mit dem Programm KAPASW eingelesen und als zweidimensionale Felder folgender Zahlenwerte in einer Textdatei gespeichert, die sich für weitere Auswertungen mit normalen Tabellenkalkulationen einlesen lässt:

- Proben topographie [μm]
- Messwert 1 (z.B. Realteil der Impedanz)
- Messwert 2 (z.B. Imaginärteil der Impedanz)
- Andruck während der Messung

3.5 Herstellung und Elektrodenpräparation von Grobkornproben der Elemente Nb, Ta, Zr, Hf

Die Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit der Oxidbildung auf Grobkorn-Metallproben in Kombination stellt bestimmte Anforderungen an die Kornstruktur. So sollte

- bei einem Kapillardurchmesser von ca. 50-100 μm die Korngröße ausreichend für mehrere Tropfenzell-Messungen auf einem Korn sein,
- die Korngröße auch nicht zu groß werden, da die Fläche einer EBSD-Messung auf maximal ca. 3 x 12 mm begrenzt ist;
- die Orientierungsverteilung möglichst viele unterschiedliche Orientierungen enthalten
- die Korngröße möglichst gleich sein,
- und jedes Korn einen möglichst perfekten, störungsfreien Einkristall darstellen.

Ziel ist also, durch geeignete thermische Behandlung die Kornstruktur diesen Wünschen anzupassen. Als optimal haben sich Korngrößen von 200-500 μm auf durch Schmelzen rekristallisierten Proben herausgestellt. Im Folgenden soll auf metallurgische Probleme und die Herstellungsverfahren für Grobkornproben eingegangen werden.

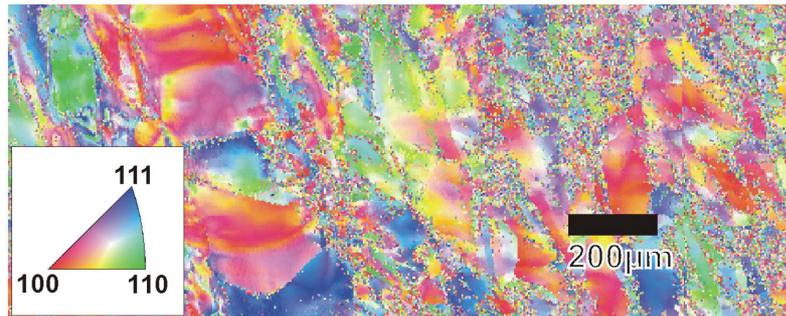
Kommerziell erhältliche Metallproben der oben genannten Elemente weisen oftmals eine durch Walz- und Ziehvorgänge stark gestörte Kristallstruktur auf, die vor den elektrochemischen Experimenten zunächst durch eine geeignete Temperaturbehandlung rekristallisiert werden muss. Zur Rekristallisation setzt man die Metallprobe unter Sauerstoffausschluss einer Temperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur (T_R) aus. Die Rekristallisationstemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der sich in einer kalt verformten Probe das erste Korn bildet. Für technisch reine Metalle mit hinreichender Kaltverformung gilt näherungsweise die BOČWAR-TAMMANN'sche Regel $T_R \approx T_S \cdot 0.43$ (T_S = Schmelzpunkt / K) [SCH91]. Höhere Verformungsgrade vor der Temperaturbehandlung senken die Rekristallisationstemperatur, aber auch die durchschnittliche Korngröße nach der Rekristallisation. Wenn relativ große Korngrößen von 0.5-1mm erzielt werden sollen, so ist eine Temperatur weiter oberhalb der Rekristallisationstemperatur zu wählen (ca. $0.8 \cdot T_S$).

Tabelle 3-1: Schmelzpunkte und Rekristallisationstemperaturen der verwendeten Ventilmetalle (T_R Minimale Rekristallisationstemperatur, T_S Schmelzpunkt)

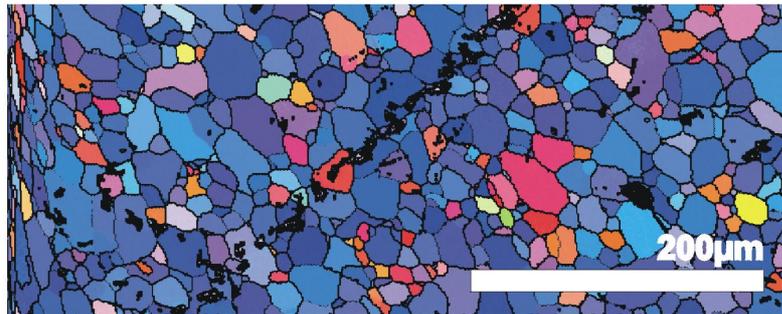
Element	T_R / °C	T_S / °C	Literatur	Reinheit	Form	Herst.	Temperaturbehandlung
Nb	1000	2468	[GMENB]	99.9%	Stab, 12.9 mm	ALDRICH	Schmelzen
Ta	1200	2996	[ERB62]	99.9%	Blech, 1mm	ALDRICH	Schmelzen
Zr	500	1852	[GMEZR]	99.8%	Stab, 12.9	GOOD-FELLOW	a) Schmelzen, dann 24h bei 820 °C b) 12 h bei 820 °C
Hf	~700	2227		96%	Blech, 1 mm	GOOD-FELLOW	a) Schmelzen, dann 1d bei 1100 °C b) 24 h bei 1100 °C

Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung polykristalliner Proben ist das Abkühlen einer Schmelze. Zum Schmelzen von hochschmelzenden Metallen wie Ta, Nb eignet sich besonders das Lichtbogenschmelzen. Hierbei wird zwischen der Metallprobe und einer Gegenelektrode in einer verdünnten Argon-Atmosphäre ein elektrischer Lichtbogen mit ca. 20A und 100V gezündet, der selbst Tantal problemlos schmilzt. Beim Abkühlen erhält man eine extrem grobkörnige Metallperle. Dieses Verfahren funktioniert uneingeschränkt nur mit Metallen wie Nb und Ta, die zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt keine Phasenübergänge zu anderen Modifikationen durchlaufen. Zr und Hf dagegen kristallisieren bei Raumtemperatur hexagonal (α -Modifikation), weisen jedoch eine kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturmodifikation (β -Modifikation, Zr 870 °C, Hf 1760°C) auf. Beim Abkühlen einer Schmelze von Zr oder Hf kristallisiert daher zunächst die Hochtemperaturmodifikation, die sich dann nach weiterem Abkühlen in die hexagonale Modifikation umwandelt. Erfolgt das Abkühlen zu schnell, so entsteht bei dieser Phasenumwandlung ein sehr feinkristallines, streifiges Gefüge, dessen Textur den WILDMANNSTÄTT'schen Figuren von martensitischen Stählen ähnelt [GMEZR]. Daher ist an das Schmelzen von Zr oder Hf stets eine Temperaturbehandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur zwecks Rekristallisation anzuschließen.

a) Thermisch unbehandeltes, gewalztes Ta-Blech



b) Getempert 24h auf 1200°C



c) Geschmolzen



Abbildung 3-1: EBSD-Orientierungskarte eines gewalzten, elektroplierten Ta-Blechs (Fa. ALDRICH) vor und nach der Rekristallisation nach verschiedenen Verfahren

Das Aufschmelzen der Metallproben hat gegenüber dem Tempern von gewalzten Blechen den Vorteil, dass die Verteilung der kristallographischen Orientierungen wesentlich breiter ist. Die Ursache für die relativ homogene Kornverteilung bei erst gewalzten und dann getemperten Proben liegt in der präferentiellen Ziehtextur, die bei kubisch-innenzentrierten Metallen zu einer (111)-Orientierung mit 15%(100)-Anteil führt [GMETA].

Zum Tempern wurden die Metallproben unter Niederdruck-Argonatmosphäre in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Quarzampullen wurden in einem Rohrofen (Carbolite CFM 62 mm mit Eurotherm 2416 Temperaturregler) getempert. Proben der äußerst elektropositiven Metalle Zr und Hf reagierten während der Temperaturbehandlung zum Teil sehr heftig mit der Quarzglaswand und wurden dadurch unbrauchbar. Um die Kontaktfläche für die Reaktion mit der Quarzglaswand zu minimieren, wurden die Metallstücke vor dem Einschmelzen mit Keramikwolle umhüllt s. Abbildung 3-2. Dieses Verfahren war erfolgreich und wurde bei allen verwendeten Metallproben angewandt.



Abbildung 3-2: Quarzampulle (Länge 9cm) mit in Keramikwolle gewickelten Zr-Stab nach der Temperaturbehandlung.

Die Schmelzlinge oder getemperten Metallproben wurden zunächst durchgesägt, dann mittels Punktschweißen mit einem versilberten Kupferdraht (2mm Durchmesser) verbunden, mit Aceton im Ultraschallbad entfettet und anschließend zweimal mit Isolierlack („Mask 527-HT“, TURCO PRODUKTEN B. V., 6717 Ad Ede, Niederlande) lackiert. Die Oberfläche der Probe wurde mit SiC-Nass-Schleifpapier bis zur Körnung 4000 auf einem Teller-Poliergerät (Phoenix Beta, WIRTZ BUEHLER) mechanisch poliert und anschließend mit Diamant-Poliersuspension bis 1/10 µm auf einem Spezialfließ (WIRTZ BUEHLER) poliert. Anschließend wurden die Proben bei den in Tabelle 3-2 angegebenen Bedingungen elektropoliert. Für beste Ergebnisse beim Elektropolieren von Nb und Ta wurde die Lösung beim Elektropolieren nur sehr schwach, bei Zr und Hf stark gerührt.

Tabelle 3-2: Elektropolierbedingungen

Element	Elektropolierlösung	Temperatur / °C	Stromdichte / Acm ⁻²	Elektropolierdauer / min	Literatur
Nb	2N H ₂ SO ₄ in wasserfreiem Methanol	5	0.8	6	[POI99]
Ta	2N H ₂ SO ₄ in wasserfreiem Methanol	15	1.3	12	[POI99]
Zr	54% Methanol, 40% t-Butylmethylether, 6% Perchlorsäure	-35	0.2	2	
Hf	54% Methanol, 40% t-Butylmethylether, 6% Perchlorsäure	-35	0.2	3	

4 Simulation und Experimente zur Oxidbildung

4.1 Einleitung

Im Rahmen der vorbereitenden Diplomarbeit [PIL98] wurde das Rechnerprogramm OXID zur Simulation von kompletten Stromtransienten entwickelt und verbessert. Es gelang, Zyklovoltamogramme zu simulieren, die alle Charakteristika der experimentellen Kurven aufwiesen. Es konnte der Einfluss verschiedener Parameter, z.B. Konzentration der mobilen Ionen auf die simulierten Stromtransienten aufgeklärt werden. Folgende Ergebnisse der Simulationen gaben Anlass zu neuen Experimenten und sollen hier nochmals kurz zusammengefasst werden:

- der wichtigste Parameter für die Simulation der Oxidbildung ist die Konzentration der mobilen Ionen
- die Höhe des Overshoot bei Zyklovoltamogrammen ist proportional zu der injizierten Ladungsmenge an mobilen Ionen und macht damit die Injektionsladung qualitativ messbar
- nach ihrer Injektion verbleibt ein großer Teil der mobilen Ionen im Oxid, wenn die Feldstärke schnell absinkt wird (z.B. Rücklauf des Zyklovoltamogramms)

Als wichtigster Parameter bei der Simulation von Transienten bei gleicher Überführungszahl für Kationen und Anionen erwies sich die Konzentration ρ der mobilen Ionen. Die Injektion der mobilen Ionen verursacht eine Verzögerung zwischen Injektion der Ladungsträger und Oxidbildung. Je größer die zu injizierende Ladungsmenge ist, desto größer ist auch diese kinetische Verzögerung. Sie führt bei einer potentiodynamischen Messung zu einem Anwachsen der Feldstärke, bis die Oxidbildung die Feldstärke auf einen niedrigeren, zeitlich konstanten Wert regelt. Dieses Maximum der Feldstärke bedingt den Overshoot in Zyklovoltamogrammen. Größere Schichtdicken sollten bei einer gegebenen maximalen Ladungsträgerkonzentration auch mehr Ladungsträger aufnehmen können und entsprechend einen größeren Overshoot aufweisen.

4.2 Die Konzentration der mobilen Ladungsträger

Die bisherigen Verfahren aus [PIL98] zur Bestimmung der injizierten Ladungsmenge beruhten nur auf dem Vergleich zwischen Simulation und Experiment. Die Konzentration der mobilen Ladungsträger wurde so lange variiert, bis die größtmögliche Ähnlichkeit zwischen Experiment und Simulation herrschte. Dieses Verfahren ist zwar grundsätzlich berechtigt, aber zumindest als Ergänzung wäre eine direkte Messung der Injektionsladung wünschenswert. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der injizierten Ladung beruht auf der Annahme, dass die mobilen Ionen im Kristallgitter Zwischengitterplätze auffüllen ohne das Gitter signifikant aufzuweiten. Unter der Voraussetzung, dass keine weiteren Prozesse, wie z.B. Korrosion, zum Strom beitragen, ist die Injektionsladung q_{inj} die Differenz aus der Gesamtladung q und der für Oxidwachstum verbrauchten Ladung q_{ox}

$$q_{inj} = q - q_{ox} \quad (4-1)$$

Gleiches gilt für den Strom $i = dq/dt$:

$$i_{inj} = i - i_{ox} \quad (4-2)$$

Die Bestimmung von q kann bei elektrochemischen Messungen, wie Zyklovoltamogrammen, sehr einfach durch Integration des Stromes erfolgen. q_{ox} sollte eine Funktion der Schichtdicke sein, daher bietet sich zu dessen Bestimmung eine Schichtdickenmessung aus der Kapazität oder Ellipsometrie an. Hier wurde die Kapazitätsmessung angewendet, da sie mit einem Lock-In-Verstärker in hoher Zeitaufösung durchführbar ist. Für die Ladung als Funktion der flächennormierten Kapazität C_{ox} gilt unter Anwendung der Formel für den Plattenkondensator:

$$d_{ox} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{C_{ox}} \quad \text{und} \quad q_{ox} = \frac{d_{ox} \rho_{ox} zF}{M}, \quad (4-3)$$

$$\text{daraus folgt } q_{ox} = \frac{\epsilon\epsilon_0 d_{ox} \rho_{ox} zF}{M} \frac{1}{C_{ox}} \quad \text{und} \quad i_{ox} = \frac{\epsilon\epsilon_0 d_{ox} \rho_{ox} zF}{M} \frac{d\left(\frac{1}{C_{ox}}\right)}{dt}. \quad (4-4)$$

Zunächst soll das Prinzip dieses Verfahrens an einer Simulation eines Zyklovoltamogramms an Ta demonstriert werden. Hierzu wurde zunächst ein Zyklovoltamogramm von Ta simuliert, bei welchem die Schichtdicke aus Gl. 2-25 als Funktion des Potentials gespeichert wurde. Aus der Schichtdicke lässt sich über das FARADAY'sche Gesetz die Ladung q_{ox} bzw. dessen Differential i_{ox} (s. Abbildung 4-1) berechnen und durch Differenzbildung die Injektionsladung $\Delta q = q_{inj}$, sowie der Injektionsstrom Δi bestimmen.

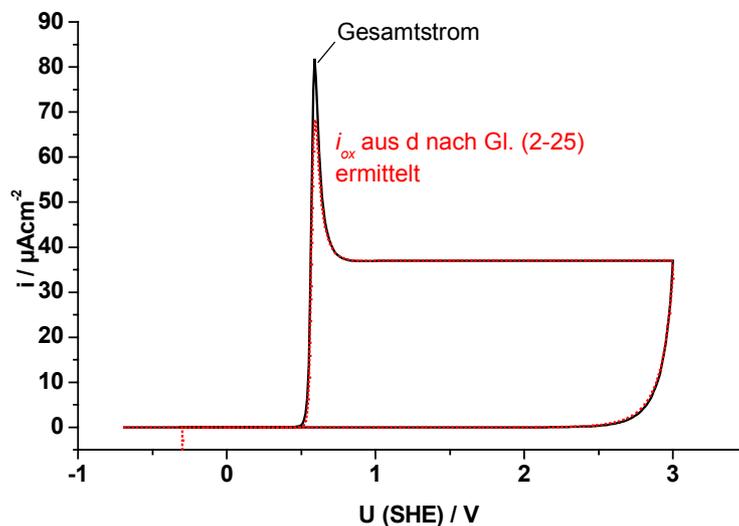


Abbildung 4-1: Simuliertes Zyklovoltamogramm mit i_{ox} - U -Kurve, gerechnet für Ta ($d_0=2.5$ nm, 100 mV/s)

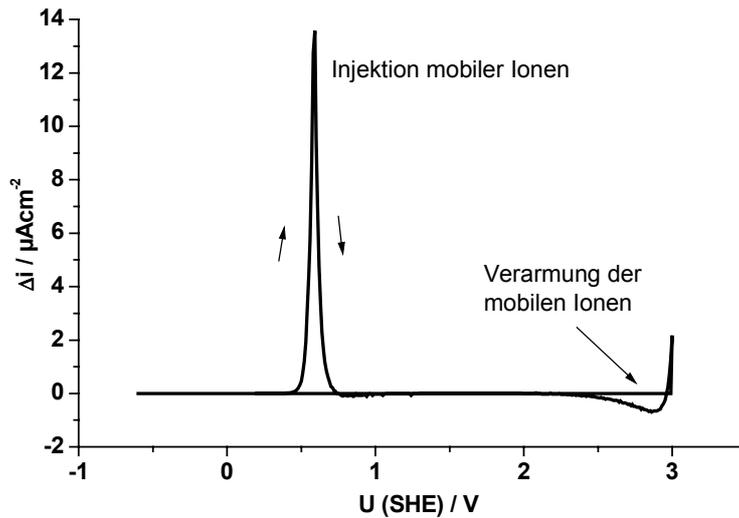


Abbildung 4-2: Simulierte Δi - U -Kurve zu Abbildung 4-1

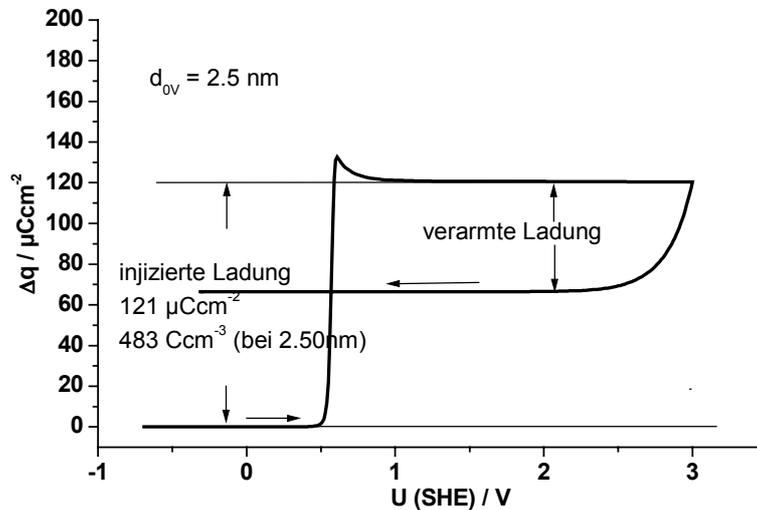


Abbildung 4-3: Simulierte Δq - U -Kurve zu Abbildung 4-1

Experimentell erfordert diese Methode ein Oxid, das sich wie ein perfektes Dielektrikum verhält, also keine elektronische Leitfähigkeit z.B. durch Halbleitereffekte besitzt. Außerdem sollte das Oxid korrosionsstabil sein. Gleichzeitig lassen sich mit diesem Verfahren sehr genau Veränderungen in den Oxideigenschaften beim Wachstum, z.B. andere Dielektrizitätskonstanten oder zusätzliche Elektrodenreaktionen von homogener Oxidbildung unterscheiden. Das System Ta/Ta₂O₅ hat sich als geeignet erwiesen, da es in neutraler Lösung fast nicht korrodiert und im Potentialbereich von 0 bis 10V vernachlässigbar kleine Halbleitereffekte zeigt [MAC84]. Zur Ermittlung der Injektionsladung nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden Zyklovoltamogramme auf elektropoliertem Ta mit der Tropfenzellmethode bei langsamen Vorschüben von 10 mV/s durchgeführt.

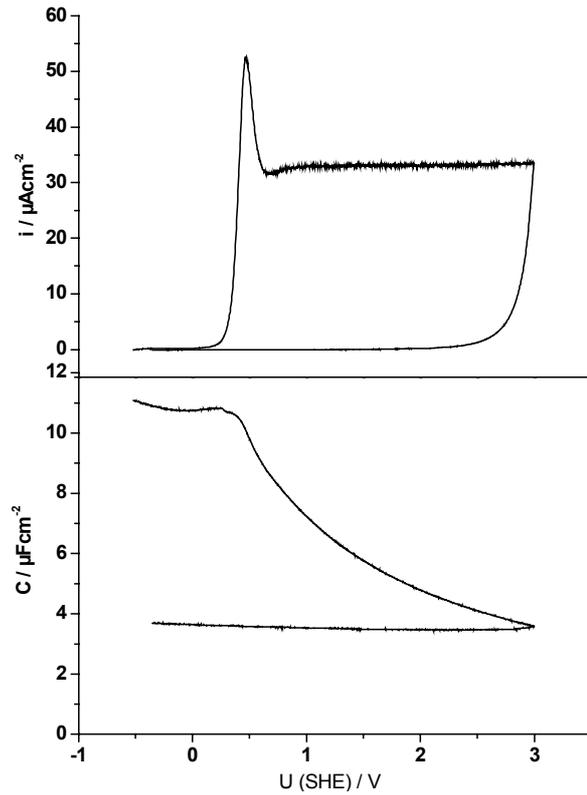


Abbildung 4-4: Zyklovoltammogramm von elektropliertem Ta in Acetatpuffer pH 6 mit potentiodynamischer Kapazitätskurve aus Lock-In-Messung bei 1013 Hz, dU/dt 10 mV/s

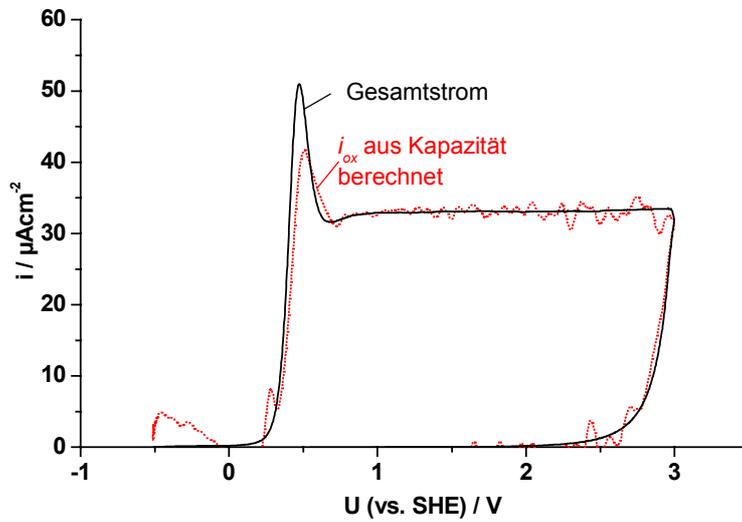


Abbildung 4-5: Zyklovoltammogramm von Ta (s. Abbildung 4-4) mit nach Gleichung 4-4 berechneter i_{ox}/U -Kurve

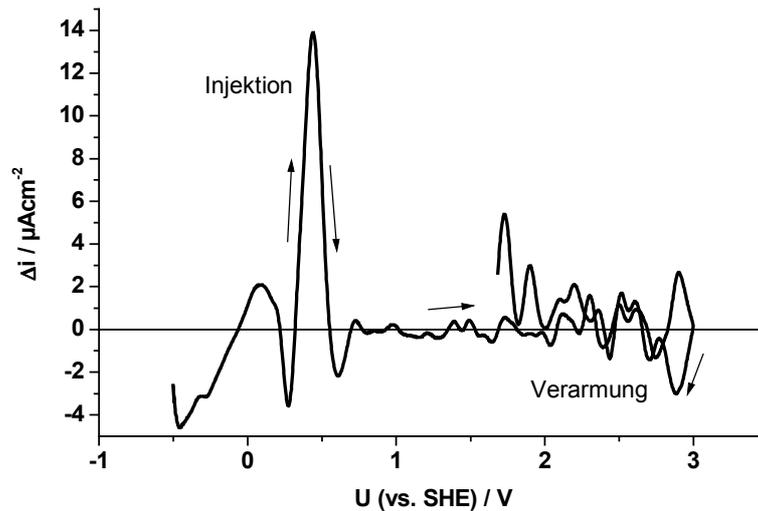


Abbildung 4-6: Injektionsladung aus Differenz zwischen i_{ox} und i_{ges} , Auswertung von Abbildung 4-5

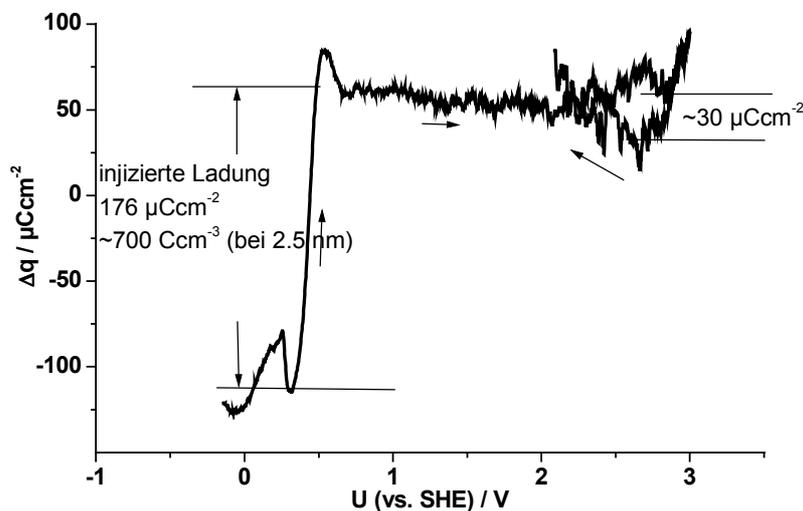


Abbildung 4-7: Ermittlung der Injektionsladung $q_{inj} = \int i_{inj}$, Auswertung von Abbildung 4-5

Tabelle 4-1: Experimentelle Größen bei der Bestimmung der Injektionsladung

Bezeichnung	Wert	Einheit
i_p	2.60E-03	Acm^{-2}
γ	8	gcm^{-3}
$M_{Ta_2O_5}$	441.85	$gmol^{-1}$
z	10	
$M/(zF \gamma)$	5.72E-05	$cm^3 C^{-1}$
A	1.80E-04	cm^2
dU/dt	0.01	Vs^{-1}

Gemäß Gleichung 4-4 und mit den Werten aus Tabelle 4-1 wird aus der Kapazitätskurve Abbildung 4-4 eine i_{ox} -U-Kurve (Abbildung 4-5) berechnet. Die Dielektrizitätszahl ϵ wird so gewählt, dass die Plateaströme von i und i_{ox} bestmöglich übereinstimmen. Dabei wurde für $\epsilon_{Ta_2O_5}$ der Wert 30.3 gefunden, der nur leicht oberhalb der Literaturwertes von 27.6 liegt [SMI83]. Aus der Injektionsladung von $176\mu Ccm^{-2}$ ergibt sich bei der vorliegenden

Schichtdicke von 2.5 nm eine Ladungsdichte von $\frac{1.76 \cdot 10^{-4} [Ccm^{-2}]}{2.5 \cdot 10^{-7} [cm]} = 704 Ccm^{-3}$. Hieraus lässt sich wie folgt der prozentuale Anteil der mobilen Ladungsträger an der Gesamtmenge der Schichtatome berechnen:

$${}^1N_{Atom} \left[\frac{Atome}{cm^3} \right] = \frac{N_A \left[\frac{Atome}{mol} \right] \cdot \gamma \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot p \left[\frac{Atome}{Formeleinheit} \right]}{M \left[\frac{g}{mol} \right]} \quad (4-5)$$

mit Dichte γ ,

$${}^1N_{Ion} \left[\frac{Ionen}{cm^3} \right] = \frac{\rho \left[\frac{C}{cm^3} \right]}{\bar{z} \cdot e_0 [C]} \quad (4-6)$$

und der mittleren Ladungszahl \bar{z} .

Mit den Werten für Ta₂O₅ folgt:

$${}^1N_{Atom} \left[\frac{Atome}{cm^3} \right] = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \left[\frac{Atome}{mol} \right] \cdot 8 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot 7 \left[\frac{Atome}{Formeleinheit} \right]}{441.89 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 7.63 \cdot 10^{22} cm^{-3}$$

$${}^1N_{Ion} \left[\frac{Ionen}{cm^3} \right] = \frac{704 \left[\frac{C}{cm^3} \right]}{2.86 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} [C]} = 1.54 \cdot 10^{21} cm^{-3}$$

Der prozentuale Anteil der mobilen Ionen am Aufbau der gesamten Schicht ist das Verhältnis mobile Ionen / Gitteratome $\frac{{}^1N_{Ion}}{{}^1N_{Atom}} \cdot 100 = \frac{1.54 \cdot 10^{21}}{7.63 \cdot 10^{22}} \cdot 100 = 2.0\%$. Damit ist in diesem Fall der Anteil der mobilen Ionen am Oxid so klein, dass man an der Vorstellung von Ionen auf Zwischengitterplätzen festhalten kann, ohne dass eine zu große Deformation des Gitters zu erwarten ist.

4.3 Zeitliches Verhalten der mobilen Ladungsträger (Memory-Effekt)

Bei vielen Simulationsrechnungen wurde angenommen, dass die anfängliche Konzentration der mobilen Ionen im Oxid null ist. Tatsächlich muss dies aber nicht gegeben sein, da zunächst einmal die anfängliche Konzentration der mobilen Ladungsträger unbekannt ist, also eine gespeicherte Ladung q_M vorhanden ist, zu der zusätzlich eine Ladung q_{inj} injiziert wird.

In Pulsexperimenten von KLUGER [KLU93] wurde das zeitliche Verhalten der Ladungsträgerkonzentration untersucht und eine schnelle Abnahme nach einem quadratischen Zeitgesetz gefunden. Danach sollten die mobilen Ionen bereits ca. 50 ms nach Herabsetzen der Feldstärke wieder aus dem Oxid verschwunden sein. Niederfrequente Impedanzmessungen von HASSEL [HAS95] belegen jedoch, dass die differentielle

Leitfähigkeit, die mit der Konzentration der mobilen Ladungsträger über Gl. 2-10 zusammenhängt, nur sehr langsam abklingt.

4.3.1 Vergleich des Memory-Effektes von simulierten und experimentellen Zyklovoltamogrammen

Um die anfänglich vorhandene Ladung zu bestimmen, ist es notwendig, zu untersuchen, wie die bereits vorhandene Ladungsträgerkonzentration nach Injektion und Oxidbildung verarmt bzw. gespeichert wird.

Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-4 zeigen den Versuch, eine Serie von experimentellen Zyklovoltamogrammen an Aluminium durch entsprechende Simulationen möglichst genau zu reproduzieren. Im Experiment wurden fünf Zyklovoltamogramme mit jeweils um 2V erhöhtem Umkehrpotential gemessen. Zwischen zwei Zyklovoltamogrammen wurde für 100s bei 0V gewartet, um Umstellungen an Potentiostat und Software durchführen zu können. Der erste experimentelle Zyklus (s. Abbildung 4-1) zeigt einen sehr deutlichen Overshoot als Zeichen einer ausgeprägten Ladungsträgerinjektion. In den darauf folgenden Zyklen wird der Overshoot zunehmend kleiner und ist ab dem fünften Zyklus ganz verschwunden.

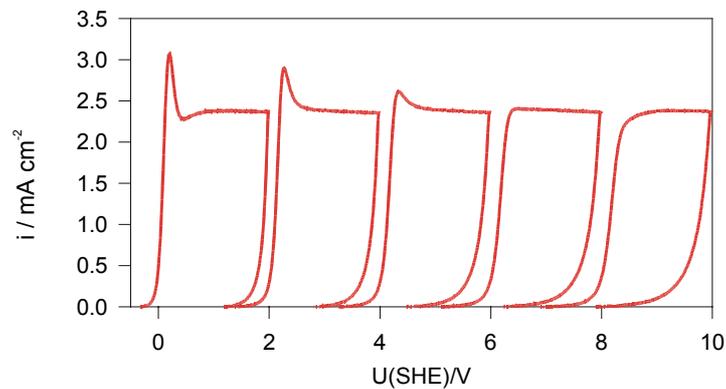


Abbildung 4-1: Aufeinander folgende Stromspannungskurven an elektrolysiertem Al bei pH 6, $dU/dt=1V/s$

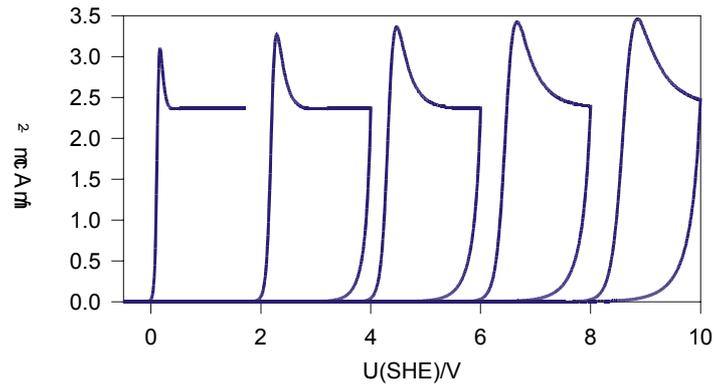


Abbildung 4-2: Simulierte Stromspannungskurven entsprechend Abbildung 4-1. Ladungsdichte $260\text{C}/\text{cm}^3$ bei $7,77\text{MV}/\text{cm}$, Startdicke 2.56nm . Nach jedem Zyklovoltamogramm wird die noch vorhandene Raumladung gelöscht.

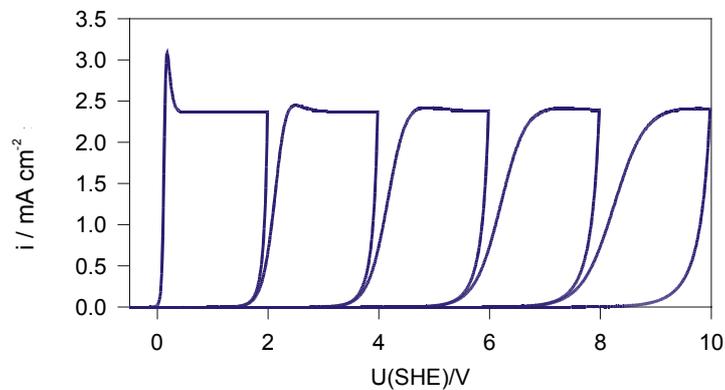


Abbildung 4-3: Wie in Abbildung 4-2, aber die beweglichen Ionen aus vorhergegangenen Zyklovoltamogramm bleiben in der Schicht. Bessere Übereinstimmung mit Abbildung 4-1

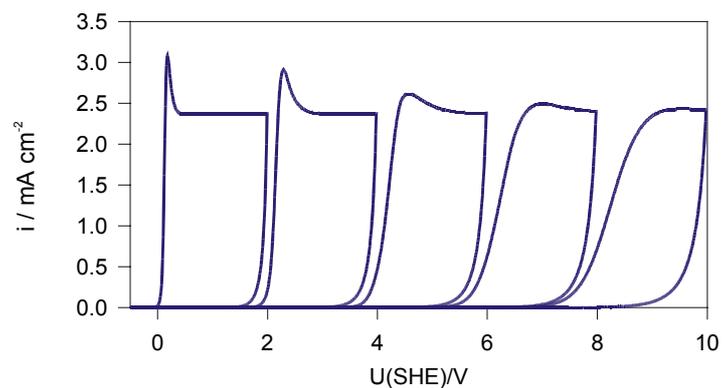


Abbildung 4-4: Wie Abbildung 4-2, aber nach jedem simulierten Zyklovoltamogramm verarmen die beweglichen Ionen nur in den Randschichten mit konst. 2.5nm . Beste Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung 4-1)

Für die Simulation wurden zunächst anfängliche Schichtdicke und Ladungsträgerkonzentration so gewählt, dass die Übereinstimmung mit dem ersten

experimentellen Zyklovoltamogrammen optimal war. Tatsächlich ließ sich das experimentelle Zyklovoltamogramm mit einer feldstärkeabhängigen Ladungsträgerkonzentration von 260 Ccm^{-3} sehr gut reproduzieren. Für alle folgenden Zyklovoltamogramme wurde dieser Wert für die maximale Ladungsträgerkonzentration beibehalten. Nach jedem simulierten Zyklovoltamogramm in Abbildung 4-2 bleibt die gebildete Schichtdicke für das anschließende Zyklovoltamogramm erhalten, die bereits injizierte Ladung aus dem vorangegangenen Zyklus wird jedoch gelöscht. Diese simulierten Zyklovoltamogramme zeigen ein immer höheres, breiteres und zu höheren Potentialen verschobenes Strommaximum. Dies ist damit zu erklären, dass die Schichtdicke d linear mit dem Potential U ansteigt, gemäß $d = d_0 + k \cdot (U - U_0)$. Die Injektionsladung q_{inj} ist das Produkt aus Schichtdicke d und Ladungsdichte ρ . Damit wird q_{inj} abhängig vom Potential, bei dem die vorliegende Schicht gebildet wurde:

$$q_{inj} = [d_0 + k \cdot (U - U_0)] \cdot \rho \quad (4-1)$$

Diese linear mit der Schichtdicke ansteigende Injektionsladung führt zu einem ebenfalls ansteigenden Overshoot. Dieses Verhalten widerspricht klar den experimentellen Ergebnissen, in denen eine deutliche Abnahme bis hin zum Verschwinden des Overshoot von Zyklus zu Zyklus zu beobachten war. Dies ist als Hinweis darauf zu werten, dass die ursprüngliche Annahme, die Ladungsträger würden nach jedem Zyklus wieder komplett verarmen, nicht haltbar ist und dass tatsächlich ein großer Teil der Ladungsträger in der Schicht verbleibt.

Um das Verbleiben der Ladungsträger in der Schicht zu berücksichtigen, wurde in einer weiteren Simulationsreihe die Konzentration der mobilen Ladungsträger nach jedem Zyklus auf dem ursprünglichen Wert belassen. Der Overshoot verschwindet in diesem Fall jedoch schon nach dem dritten Zyklus.

In Abbildung 4-4 schließlich wurde zunächst das Verfahren dadurch erweitert, dass die mobilen Ionen in einer definierten Randzone 2.5 nm von beiden Phasengrenzen verarmen und im Rest der Schicht erhalten bleiben. Dieses Verfahren bringt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment und zeigt, dass der Prozess der Verarmung der Ladungsträger hauptsächlich an den Phasengrenzen stattfindet. Die experimentellen zeigen im Vergleich mit simulierten Zyklovoltamogrammen einem steileren Anstieg und einem ebenfalls steileren Overshoot.

4.3.2 Das Löschen der gespeicherten Ladung

Obwohl offensichtlich in einem normalen potentiodynamischen Experiment eine vollständige Verarmung der Ladungsträger nicht möglich ist, ist es unter bestimmten Bedingungen möglich ein Verhalten ähnlich Abbildung 4-2 zu erreichen. So wurden von DIGNAM [DIG62] genau solche, mit der Schichtdicke ansteigenden Overshoots beobachtet, nachdem er elektropoliertes Al mit einem Si-Gehalt von 0.24% für bestimmte Zeiten einer Temperaturbehandlung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ unterzog. Diese Temperatur reicht bei dieser Legierung zwar noch nicht zur Rekristallisation des Oxids, bewirkt jedoch offenbar eine Rekombination der mobilen Ionen und hat daher die gleiche Folge, wie die oben genannte Bedingung der vollständigen Verarmung der mobilen Ionen nach jedem Zyklus.

DE WIT und CREVECOUER [CRE74] fanden, dass eine Aluminiumoxidschicht, die bei 0.125 V/s bis 90 V formiert worden war, im darauf folgenden Zyklus keinen Overshoot und nur eine geringe Steigung im Halbstufenpotential aufweist. Nach einer Temperaturbehandlung der formierten Probe bei 400°C für 15 min in Sauerstoffatmosphäre trat jedoch in einem anschließend durchgeführten Zyklovoltamogramme bei 100 V ein Overshoot auf, der 6.6 mal höher war als der Plateaustrom. Dies zeigt sehr deutlich, dass eine Temperaturbehandlung

eine Verarmung der Ladungsträger bewirkt, vermutlich durch eine Reorganisation des Kristallgitters.

4.3.3 Eine analytische Näherung für den Overshoot

Die Korrelation zwischen Höhe des Overshoot und injizierter Ladungsmenge hat sich hier zwar aufgrund der Simulationen halbempirisch als Maß der Injektionsladung herausgestellt, jedoch soll der Versuch unternommen werden, diesen Zusammenhang auch näherungsweise analytisch herzustellen, um eine bessere Übersicht zu erhalten. Außerdem bedeutet eine analytische Lösung immer eine beachtliche Zeitersparnis, hier um einen Faktor von ca. 10^8 , wenn man die Computer-Rechenzeit einer einzigen Gleichung (ca. $1\mu\text{s}$) mit der Iterationszeit eines gesamten Zyklovoltammogramms (ca. 3 min) vergleicht. Für Anwendungen im Bereich der Simulation von räumlichen Verteilungen der Passivität oder Korrosion kann dies entscheidend sein. LOHRENGEL beschrieb die Injektion der Ladungsträger bei potentiostatischen Pulsexperimenten als das Fortschreiten von stufenförmigen Ladungsträgerfronten im Oxid. Der Zeitpunkt, zu dem die Ladungsträgerfront das Oxid durchquert hat entspricht in diesem Modell dem Zeitpunkt des Overshoot t_{max} . Diese Vorstellung lässt sich unter leichter Modifikation auch auf Zyklovoltammogramme anwenden, wenn man folgende Näherungen voraussetzt:

- die Schichtdicke d bleibt während der Injektion konstant, da noch kein Oxid gebildet wird
- Effekte der Raumladung werden nicht beachtet
- die Ladungsträger bewegen sich als geschlossene, stufenförmige Front
- die maximale Ladungsträgerkonzentration ρ_{max} ist konstant
- der Zeitpunkt, an dem die Ladungsträger das Oxid durchquert haben, entspricht dem Zeitpunkt der höchsten Feldstärke im Zyklovoltammogramm und damit dem Overshoot. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Ladungsträgerkonzentration ρ im Oxid 100% des Maximalwertes.

Für die Wanderungsgeschwindigkeit w der Ionenfront im Oxid gilt nach der Hochfeldgleichung:

$$\frac{dx}{dt}(t) = w(t) = \frac{i(t)}{\rho} = \frac{i_0 \exp(\beta E(t))}{\rho} \quad (4-1)$$

Bei einer einfachen Potentialrampe gilt für $E(t)$:

$$E(t) = \frac{dU}{dt} t \quad (4-2)$$

Die von der Ionenfront zurückgelegte Strecke als Funktion der Zeit ergibt sich durch Integration über t :

$$x(t) = \frac{i_0}{\rho} \int_0^t \exp\left(\frac{\beta}{d} \frac{dU}{dt} t\right) dt$$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{i_0 d}{\rho \beta \frac{dU}{dt}} \left[\exp\left(\frac{\beta}{d} \frac{dU}{dt} t\right) - 1 \right] \quad (4-3)$$

Die Injektion sollte abgeschlossen sein, wenn die Ladungsfront die Schicht durchquert hat, also für $x = d$. Auflösen nach t_{max} :

$$t_{max} = \frac{d}{\beta \frac{dU}{dt}} \ln \left[\frac{\rho \beta \frac{dU}{dt}}{i_0} + 1 \right] \quad (4-4)$$

Unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt t_{max} noch keine Oxidbildung stattgefunden hat, kann das Potential $U_{max} = \frac{dU}{dt} t_{max}$ in die Hochfeldgleichung eingesetzt werden, um den Strom zum Zeitpunkt des Overshoot zu erhalten.

$$i_{max} = i_0 \exp \left[\frac{\beta \frac{dU}{dt}}{d} \frac{d}{\beta \frac{dU}{dt}} \ln \left[\frac{\rho \beta \frac{dU}{dt}}{i_0} + 1 \right] \right]$$

$$\Rightarrow i_{max} = \rho \beta \frac{dU}{dt} + i_0 \quad (4-5)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich beispielsweise berechnen, ab welcher Ladungsträgerkonzentration ρ der Maximalstrom i_{max} größer ist als der Plateaustrom und so ein Overshoot sichtbar wird. Für Al bei 100 mV/s beträgt der Plateaustrom $262 \mu A cm^{-2}$,

womit ab $\rho_{min} = \frac{(i_{max} - i_0)}{\beta \frac{dU}{dt}} = \frac{2.62 \cdot 10^{-4} \left[\frac{A}{cm^2} \right]}{4.4 \cdot 10^{-6} \left[\frac{cm}{V} \right] 0.1 \left[\frac{V}{s} \right]} = 590 \frac{C}{cm^3}$ mit einem sichtbaren

Overshoot zu rechnen sein müsste. Dieser Wert erscheint jedoch zu hoch, weil in simulierten Zyklovoltamogrammen der Overshoot schon bei geringeren Ladungsträgerkonzentrationen auftritt (s. Abbildung 4-2). Dennoch liefert diese Formel einen linearen Zusammenhang zwischen i_{max} (Höhe des Overshoot) und Konzentration der mobilen Ladungsträger. Damit werden die Ergebnisse der Simulation zusätzlich belegt. Die Unterschätzung der Höhe des Overshoot erscheint verständlich, wenn man bedenkt, dass z.B. der Einfluss der Raumladung nicht berücksichtigt wurde.

4.4 Die Verarmung der mobilen Ladungsträger

Die Restkonzentration an mobilen Ladungsträgern im Oxid nach beendeter Oxidbildung ist besonders bei der Produktion Elektrolytkondensatoren von Bedeutung, da geringere Ladungsträgerkonzentrationen im Oxid eine bessere Durchschlagfestigkeit der Schicht zur

Folge haben. Auch aus diesem Grund ist es von Interesse die Mechanismen der Ladungsträgerverarmung genauer zu verstehen.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass ein Teil der mobilen Ladungsträger nach potentiodynamischen Zyklen im Oxid verbleibt. Voraussetzung ist hier das experimentell bestätigte Ergebnis, dass die Konzentration der mobilen Ionen exponentiell von der Feldstärke abhängt. Im Rücklauf eines Zyklovoltamogramms kann sich der Wert der Ladungsträgerkonzentration nicht mehr schnell genug der zurück gehenden Feldstärke anpassen, was dazu führt, dass ein Teil der mobilen Ionen das Oxid nicht wieder verlassen. Im Gegensatz dazu erfolgt der Rückgang der Feldstärke während langer (z.B. 1000s) anodischer potentiostatischer Pulse langsam aufgrund der Schichtdickenzunahme und die Ladungsträgerkonzentration kann ebenfalls langsam entsprechend ihrer Feldstärkeabhängigkeit abnehmen. Diese Abnahme der Ladungsträgerkonzentration ist also über die Feldstärke an das reziprok-logarithmische Gesetz gekoppelt:

$$\frac{1}{d} = a - b \log(t) \quad \wedge \quad E = \frac{U}{d} \quad (4-1)$$

$$\Rightarrow E(t) = [a - b \log(t)] \cdot U$$

Nimmt man nun eine Feldstärkeabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration gemäß

$$\log(\rho) = m \cdot E \quad (4-2)$$

an, so folgt für $\log(\rho(t))$:

$$\log(\rho) = mU \cdot [a - b \log(t)] \quad (4-3)$$

$$\log(\rho) \propto -\log(t)$$

Die injizierte Ladungsmenge q_{inj} sollte gemäß Gl. (4-7) von Schichtdicke und maximaler Ladungsträgerkonzentration abhängen:

$$q_{inj} = (\rho - \rho_0) \cdot d \quad (4-4)$$

Gemäß Gl. (4-15) und (4-16) sollte eine Zunahme der Injektionsladung in Abhängigkeit von der Wartezeit t zu beobachten sein. Damit ist das Warten nach einem anodischen Puls eine Möglichkeit, um die Ladungsträgerkonzentration wieder zu senken. Die Verarmung ist dann beendet, wenn $\rho \approx \rho_0$, also wenn fast alle Ladungsträger das Oxid wieder verlassen haben. In diesem Fall ist kein weiteres Anwachsen des Overshoot mehr zu erwarten, allerdings kann in diesem Fall die Schichtdicke ebenfalls nicht mehr zunehmen, weil ohne mobile Ionen kein weiteres Oxidwachstum mehr stattfinden kann.

Die Verarmung der Ladungsträger wurde im Experiment bei den Ventilmaterialien Al, Nb, Ta, Zr, Hf verfolgt, wobei als Maß für die Größe der Restladung wieder die Höhe des Overshoot eines Zyklovoltamogramms verwendet wird.

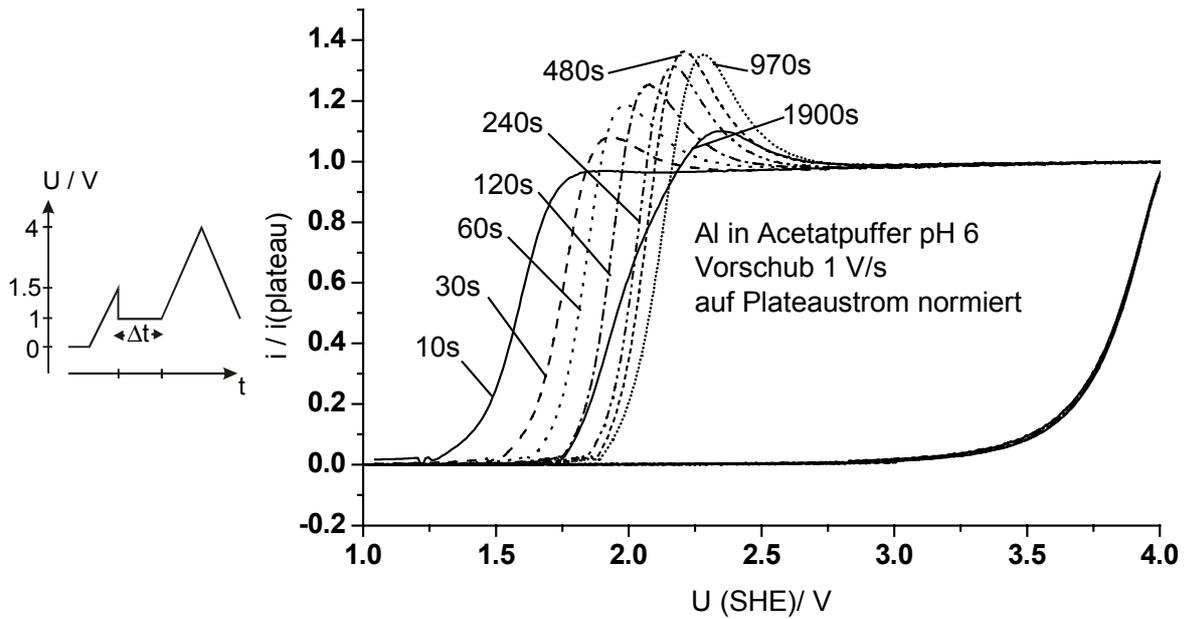


Abbildung 4-1: Zyklovoltamogramme der Verarmung der Ladungsträgerkonzentration bei Al nach einer Rampe von 0 bis 1.5 V und einer anschließenden variablen Wartezeit bei 1 V (links: Potential-Zeit-Verlauf)

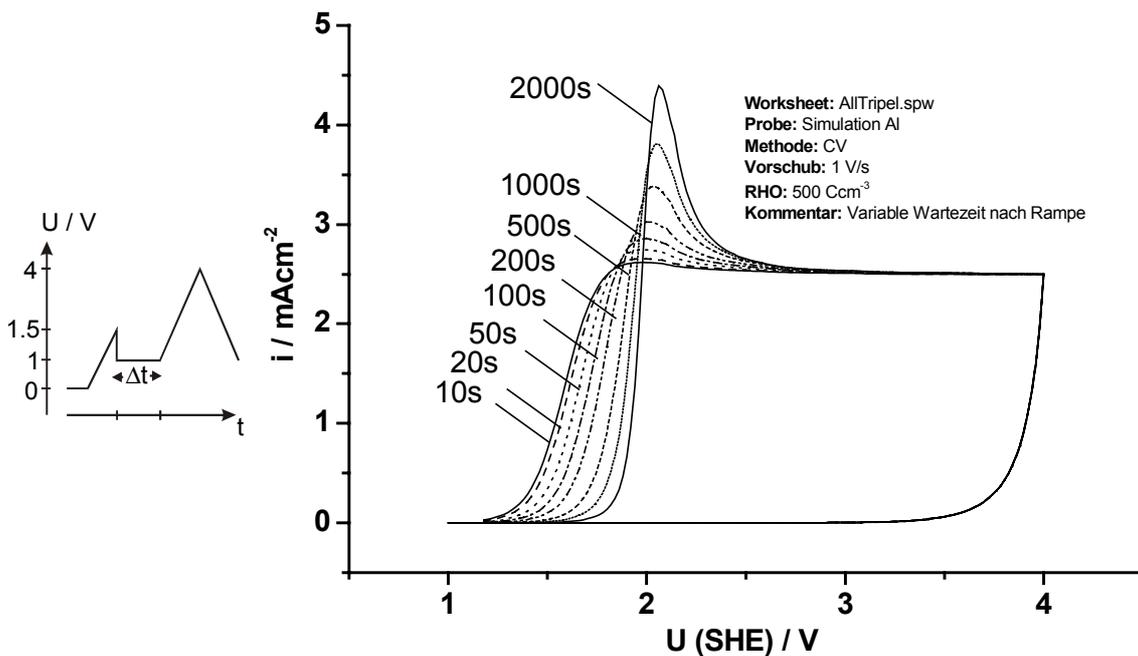


Abbildung 4-2: Simulierte Zyklovoltamogramme von Al nach einer Rampe bis 1.5 V mit variablen Wartezeiten bei 1V nach der Rampe

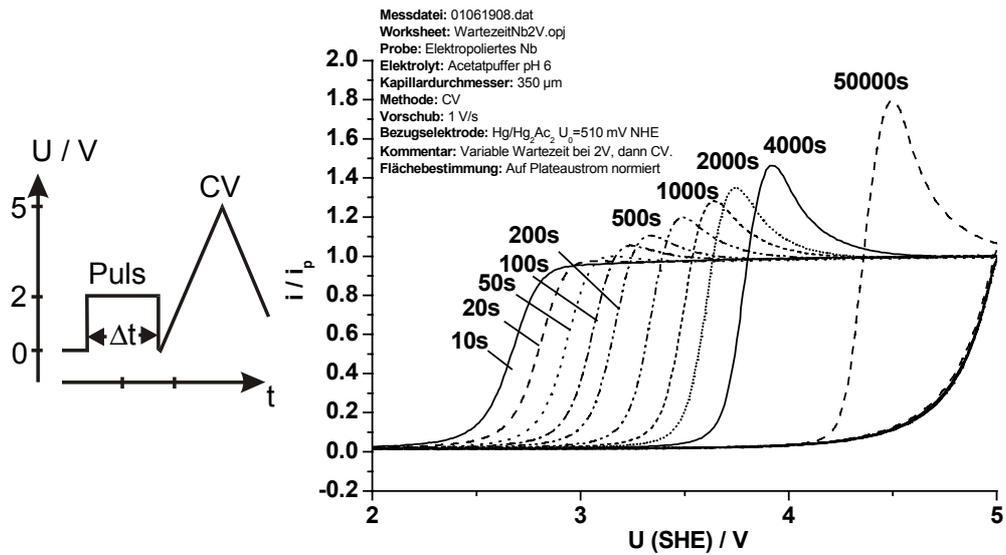


Abbildung 4-3: Wartezeitexperiment zur Verarmung der Ladungsträgerkonzentration an Nb (Variable Wartezeit bei 2V, dann Zyklovoltammogramm mit 1 V/s)

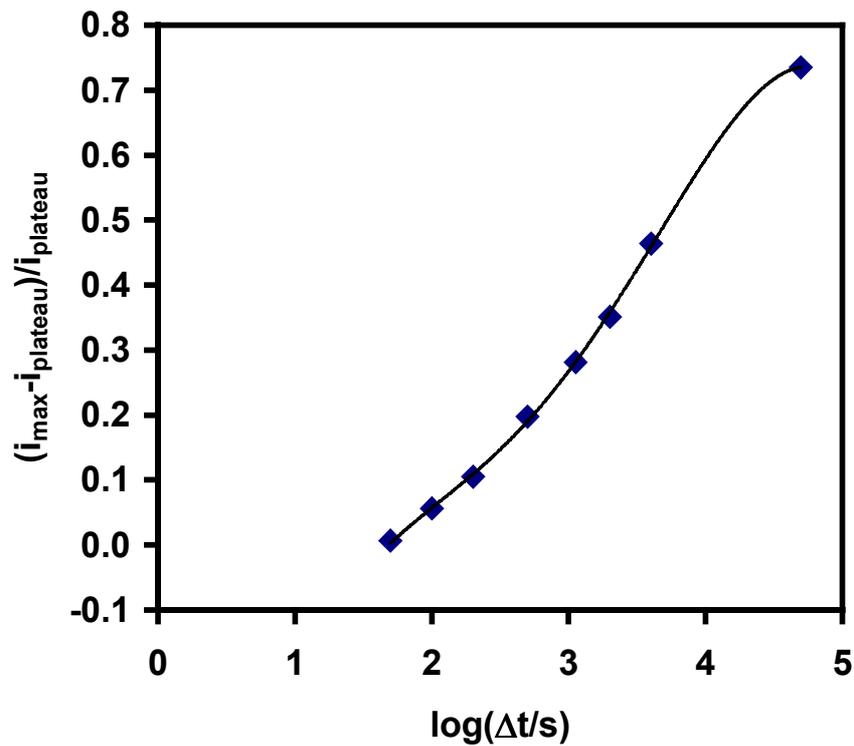


Abbildung 4-4: Zunahme der relativen Höhe des Overshoot von Zyklovoltammogrammen (s. Abbildung 4-3) in Abhängigkeit der Wartezeit

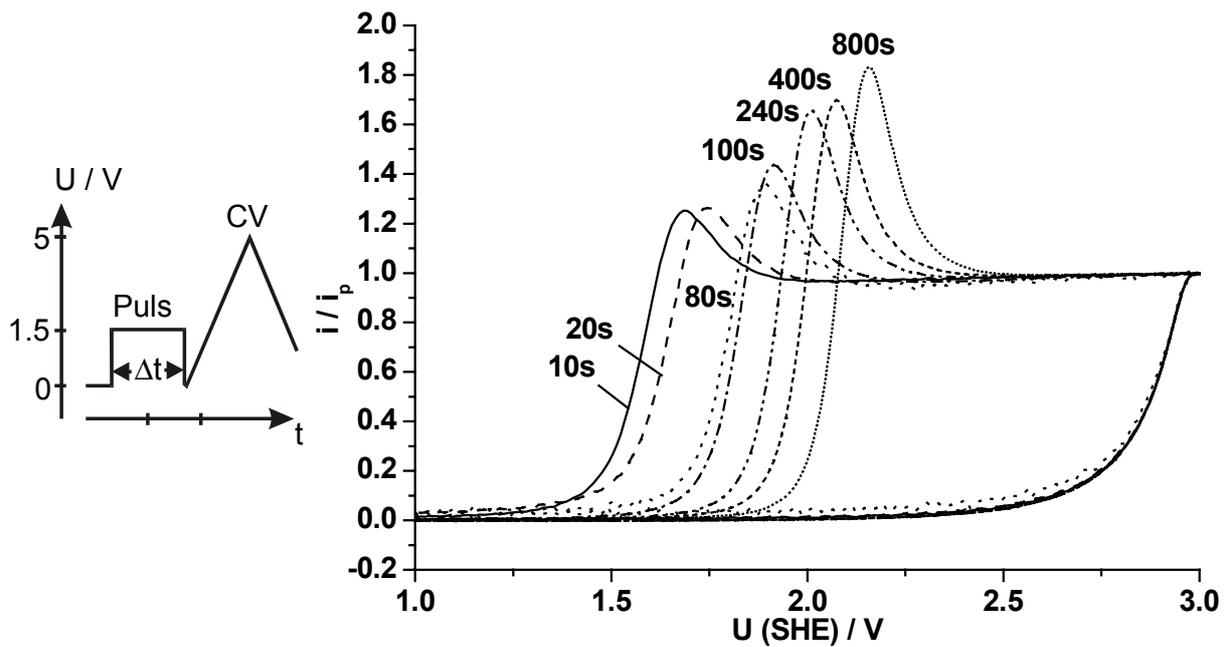


Abbildung 4-5: Wartezeitexperiment zur Verarmung der Ladungsträgerkonzentration an Ta (Variable Wartezeit nach Sprung von 0 auf 1.5V, dann Zyklovoltamogramm mit 1 V/s, Acetatpuffer pH 6)

Die Experimente zeigen, dass bei den Ventilmetallen Al, Nb, Ta tatsächlich die zu erwartende Abnahme der Ladungsträgerkonzentration nach einem anodischen Puls stattfindet. Diese Abnahme ist proportional zum Logarithmus der Zeit nach dem Puls. Im Fall von Aluminium setzt die Korrosion zu früh ein, um eine völlige Verarmung beobachten zu können. Bei den korrosionsstabileren Ventilmetallen Nb und Ta ist die Verarmung jedoch über sehr lange Zeiträume (bis zu 50000s bei Nb) experimentell zu verfolgen und führt zu einem starken Anwachsen des Overshoot. Die Simulation der Verarmung von Ladungsträgern (s. Abbildung 4-2) zeigt ebenfalls das Anwachsen des Overshoot mit zunehmender Wartezeit. Nach sehr langer Wartezeit ist jedoch die theoretisch vorausgesagte Sättigung zu erkennen.

4.5 Die Verarmung der Ladungsträger bei Zr und Hf

Die Elemente Zr und Hf bilden ebenso wie Al, Ta und Nb hervorragend isolierende Oxide mit Bandlücken von 8 [VIJ72] bzw. 5.1 eV [BAR82] und zeigen dementsprechend eine weitgehend lineare Abhängigkeit der Oxidschichtdicke vom Potential. Während jedoch bei Al_2O_3 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 kationische Überföhrungszahlen zwischen 0.4 und 0.8 z.B. durch Tracerexperimente bestimmt wurden, sind im Falle von ZrO_2 und HfO_2 fast ausschließlich Anionen mobil bei Überföhrungszahlen t_+ von 0.90 bis 0.96. Aufgrund seiner ausgezeichneten Leitfähigkeit für Sauerstoffionen besonders bei hohen Temperaturen wird dotiertes ZrO_2 in Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) als Ionenleiter eingesetzt. Dies hängt mit der kristallinen Struktur der Oxide und deren Epitaxie zusammen, worauf in Kap. 5 näher eingegangen werden soll. Hier soll nun in Experiment und Simulation untersucht werden, wie die stark asymmetrischen Überföhrungszahlen der Ladungsträger die Verarmung der mobilen Ionen beeinflussen.

4.5.1 Simulation und Experiment

Simulationen zeigen, dass selbst bei stark unterschiedlichen Überföhrungszahlen und $\rho > 1 \text{Ccm}^{-3}$ beide Ionensorten in das Oxid einwandern, allerdings zuerst die Ionensorte mit der

höheren Überführungszahl. Dadurch kommt es zum Aufbau einer Raumladung, welche nun die Einwanderung der beweglicheren Ionensorte hemmt und die Einwanderung der anderen Ionensorte trotz ihrer geringeren Überführungszahl ermöglicht und so schließlich zu einem Ausgleich der Raumladung führt. Frühere Simulationen [PIL98] zeigten, dass zwischen dem Zeitpunkt des Overshoot in einem Pulsexperiment t_{max} und der Überführungszahl der weniger mobilen Ionensorte $t_<$ der empirische Zusammenhang

$$t_{max} \propto \frac{1}{t_<} \quad (4-1)$$

besteht. Ungleiche Überführungszahlen bewirken also eine Verzögerung der Ladungsträgerinjektion, was sich in einer Verschiebung des Halbstufenpotentials und einer Verbreiterung des Overshoot bei Zyklovoltamogrammen zeigt (s. Abbildung 4-1). Experimentelle Zyklovoltamogramme zeigen eine große Variation in der Breite des Overshoot, auch wenn die Halbstufenpotentiale annähernd gleich sind, was möglicherweise auf unterschiedliche Überführungszahlen bei verschiedenen Kornorientierungen schließen lässt. Diese Einflüsse werden in Kap. 5 diskutiert.

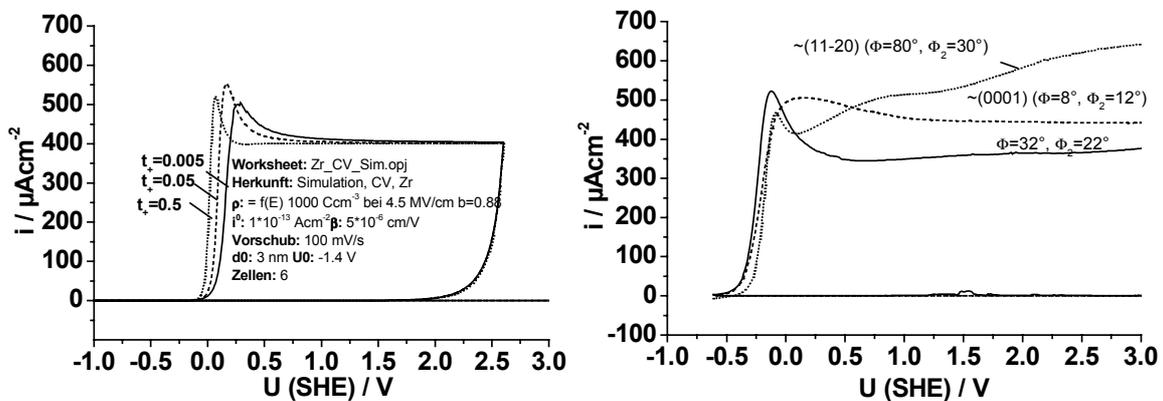


Abbildung 4-1: Simulierte Zyklovoltamogramme für das System Zr/ZrO₂ mit verschiedenen Überführungszahlen (links) und experimentelle Zyklovoltamogramme von Zr auf verschiedenen Körnern, gemessen mit der Tropfenzelle (rechts)

Eine Verzögerung durch ungleiche Überführungszahlen wird ebenfalls bei der Umkehrung der Injektion, nämlich der Verarmung der mobilen Ionen beobachtet. Diese Verzögerung kann im Extremfall die Verarmung der Ladungsträger fast vollständig verhindern. Simulierte Transienten mit den Parametern des Systems Zr/ZrO₂ (s. Abbildung 4-2) bestätigen, dass eine sehr kleine Überführungszahl der Kationen t_+ eine starke Verzögerung der Ladungsträgerinjektion zur Folge hat.

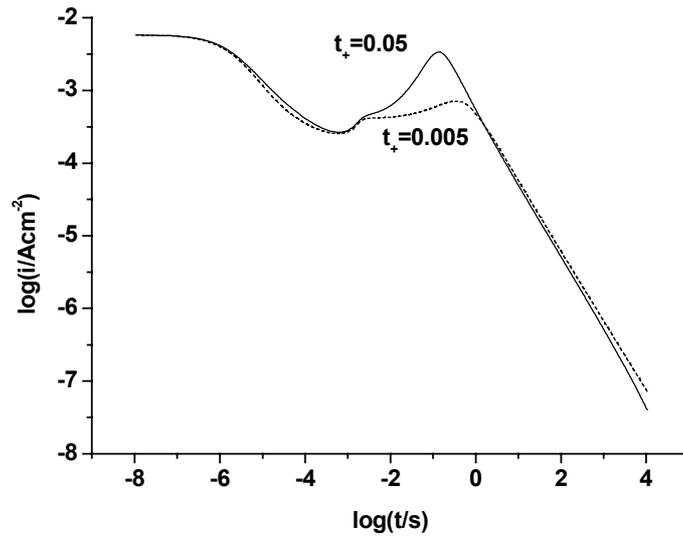


Abbildung 4-2: Simulierte Transienten von Zr für zwei verschiedene Überföhrungszahlen ($d_0=5\text{nm}$, 14 Zellen, $\rho(E)=1000\cdot\exp [(1\text{E}-5\cdot 10^6)/0.88\cdot 10^6]$, 2.7 V, 1000Ccm^{-3})

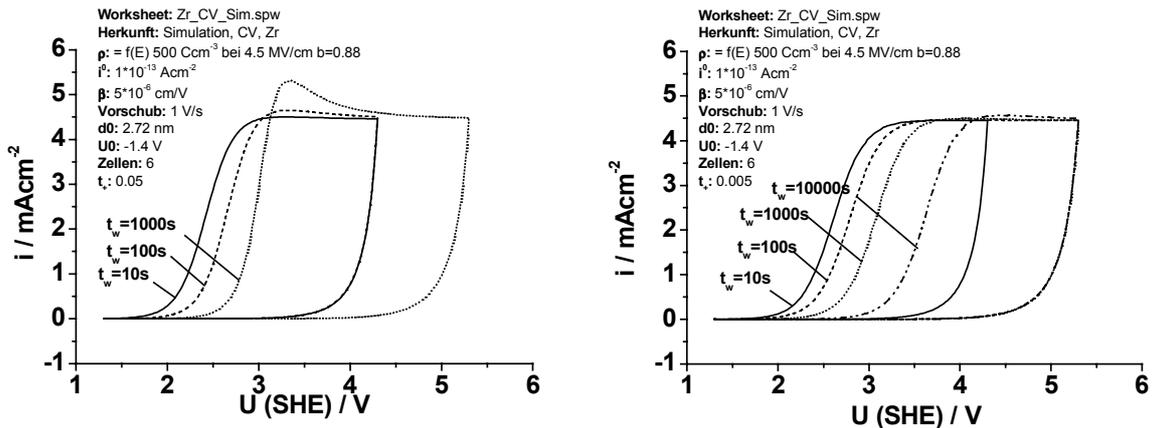


Abbildung 4-3: Simulation der Verarmung der mobilen Ionen für zwei verschiedene Überföhrungszahlen $t_+ = 0.05$ (links) und $t_+ = 0.005$ (rechts) nach einem Rechteckpuls auf 2V (zeitlicher Potentialverlauf wie in Abbildung 4-3)

Die simulierte Ladungsträger-Verteilung im Oxid (s. Abbildung 4-4) zeigt, dass bei kleineren Überföhrungszahlen t_+ die Ladungsträgerkonzentration im Oxid wesentlich langsamer absinkt und ein beträchtlicher Teil der Injektionsladung im Oxid gespeichert wird, als bei größeren t_+ . Bei stark asymmetrischen Überföhrungszahlen verbleibt selbst 10000s nach dem potentiostatischen Puls eine große lokale Konzentration mobiler Ladungsträger in der Mitte des Oxids und eine wesentliche Verarmung dieser Ladungsmenge nach noch längeren Wartezeiten erscheint unwahrscheinlich. Demnach hemmen stark unterschiedliche Überföhrungszahlen die Verarmung der Ladungsträger sogar noch wirkungsvoller als deren Injektion. Ursache ist wie eingangs erwähnt die geringe Mobilität der Kationen. Zu Beginn der Injektion wandert zunächst die mobilere Spezies ein und ruft bei typischen maximalen Ladungsdichten von $>1\text{Ccm}^{-3}$ eine Raumladung hervor. Die Raumladung hemmt die Injektion der mobileren Spezies und fördert gleichzeitig die Injektion der weniger mobilen Ionensorte. Im weiteren Verlauf der Injektion schwächt sich durch die Injektion der weniger mobilen Spezies die Raumladung ab. Mit laufender Oxidbildung kommt es zu einem Absinken der

Feldstärke. Die weniger mobilen Ionen (hier Kationen) sind nun im Oxid praktisch eingefroren, wirken also wie ortsfeste Ladungen im Oxid. Diese beinahe ortsfeste Ladung bindet durch elektrostatische Anziehung ihre Gegenionen und behindert so deren Verarmung. Bei $t_+ = 0.005$ lässt sich für Zr die Verarmung der mobilen Ladungsträger fast vollständig unterdrücken. Lediglich im neu gebildeten Oxid an den Phasengrenzen kann sich eine, der Feldstärke entsprechende geringere Ladungsträgerkonzentration einstellen.

Um den Einfluss der Überföhrungszahl auf die Verarmung der Ladungsträger zunächst in der Simulation zu untersuchen, wurden Zyklovoltamogramme nach einer Wartezeit mit den Daten für ZrO_2 für zwei verschiedene Überföhrungszahlen simuliert (s. Abbildung 4-3). Bei $t_+ = 0.005$ erfolgt die Verarmung der mobilen Ionen und das erneute Auftreten des Overshoot im Zyklovoltamogramm erst nach ca. 10000s. Bei einer zehnfach höheren Überföhrungszahl der Anionen von 0.05 tritt bereits nach 100s Wartezeit wieder ein Overshoot auf

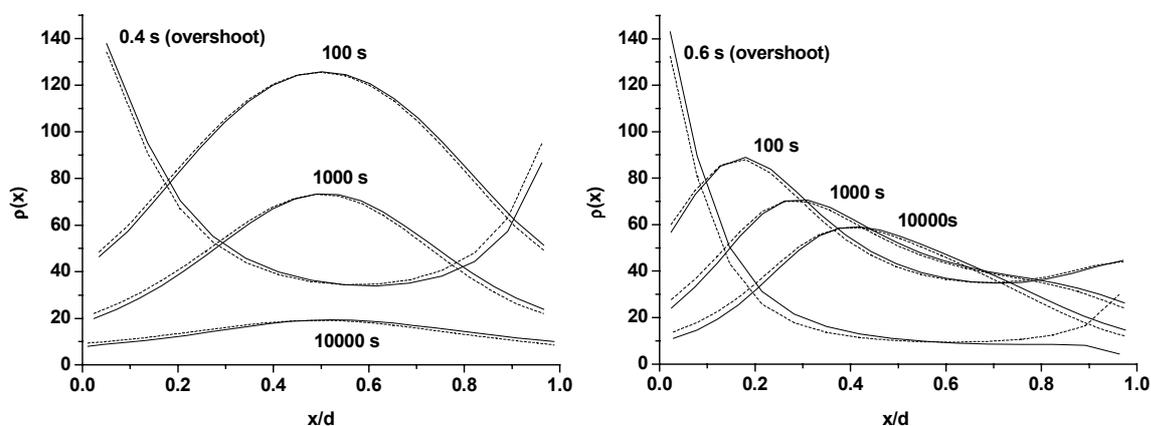


Abbildung 4-4: Simulierte Ladungsprofile für die Verarmung der mobilen Ionen nach einem potentiostatischen Puls in Zr (Transienten $d_0=5\text{nm}$, 2.7V , $\rho(E)=500 \cdot \exp[(E-5 \cdot 10^6)/0.88 \cdot 10^6]$, links $t_+ = 0.05$, rechts $t_+ = 0.005$) zu Abbildung 4-3.

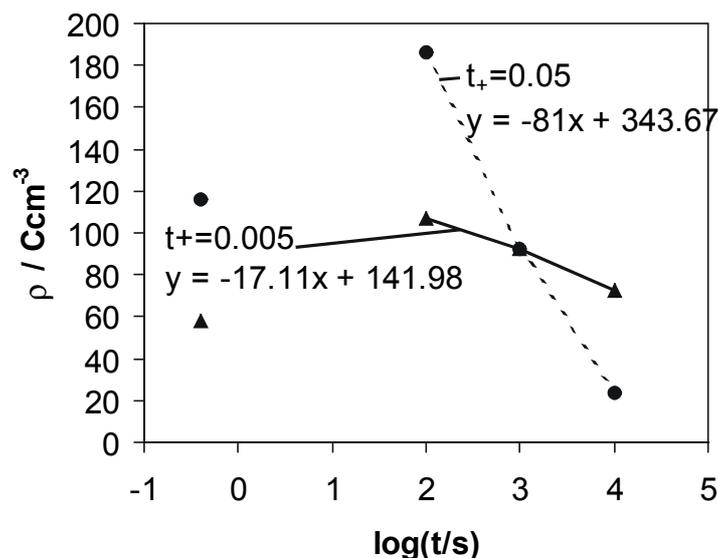


Abbildung 4-5: Verarmung der mittleren Ladungsträgerdichte ρ nach einem potentiostatischen Puls (s. dazugehörige Transienten Abbildung 4-2 und Ladungsträgerprofile Abbildung 4-4) bei zwei verschiedenen Überföhrungszahlen

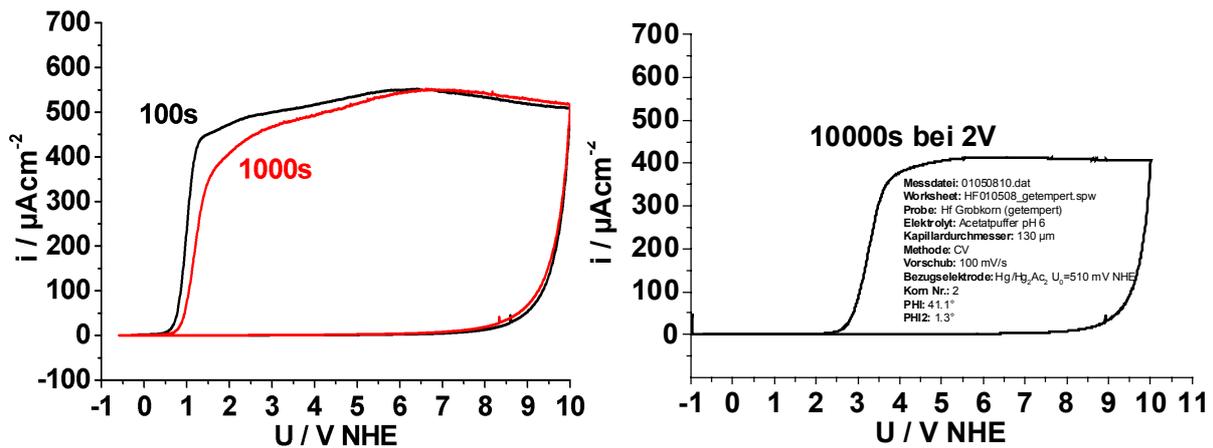


Abbildung 4-6: Verarmung der mobilen Ionen in ZrO_2 und HfO_2 (links Elektropoliertes Zr, Sprung auf 0.5 V; rechts elektropoliertes Hf, Sprung auf 2V, 0.1 V/s, zeitlicher Potentialverlauf wie in Abbildung 4-3)

Zyklovoltamogramme von Zr (s. Abbildung 4-6) weisen zwar nach dem Elektropolieren einen Overshoot auf, nach potentiostatischer oder potentiodynamischer Oxidbildung ist selbst nach beliebig langer Wartezeit kein neuer Overshoot erkennbar. Dies spricht für sehr ungleiche Überföhrungszahlen von Kationen und Anionen, eher $t_+ \sim 0.005$, wie in Abbildung 4-4 dargestellt.

4.5.2 Das Impedanzverhalten bei der Verarmung mobiler Ladungsträger

Eine weitere Möglichkeit zur Verfolgung der Verarmung mobiler Ladungsträger ist die Bestimmung des Oxidwiderstandes durch Impedanzmessungen. Der Oxidwiderstand ohne Korrosion sollte unter Verwendung des Hochfeldgesetzes (2-7) sich wie folgt beschreiben lassen:

$$R_{ox} = \frac{U}{i_0 \exp\left(\beta \frac{U}{d}\right)} \wedge i_0 = \rho w \Rightarrow R_{ox} = \frac{U}{\rho w \exp\left(\beta \frac{U}{d}\right)} \quad (4-1)$$

Durch Logarithmieren erhält man:

$$\log(R_{ox}) = \log(U) - \log(\rho) - \log(w) - \beta \frac{U}{d} \quad (4-2)$$

Daraus folgt, dass $\log(R_{ox})$ proportional zu $1/d$ sein sollte, vorausgesetzt U , ρ und w bleiben unverändert. Ist jedoch die Ladungsträgerkonzentration ρ feldstärkeabhängig (Gl. 2-10), so gilt dieser einfache Zusammenhang nicht und die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration bewirkt eine weitere Zunahme von R_{ox} .

$$\log(R_{ox}) = \log(U) - \log(\rho) - \log(w) - \beta \frac{U}{d} a + \beta \frac{U}{d} b \log t \quad (4-3)$$

Im Experiment wurde der Widerstand einer HfO_2 -Schicht auf Hf mit Impedanzspektroskopie nach der Erhöhung des Potentials von -0.5 auf $2V$ verfolgt (s. Abbildung 4-1). Dabei zeigt sich ein Absinken der Phase von anfangs -10° kontinuierlich auf -75° bei $20000s$ und eine Zunahme der Schichtdicke von 4 auf $11nm$. Dies bestätigt, dass keine nennenswerte Korrosion des Oxids stattfindet. Daher kann an diesem System die Verarmung der mobilen

Ladungsträger ohne Störeinflüsse der Korrosion verfolgt werden. Die spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{ox} = d/R_{ox}$ nimmt linear mit dem Logarithmus der Zeit von 2 auf $0.5 \text{ T}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ab. Diese Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit entspricht der Verarmung der mobilen Ladungsträger und erfolgt ausgesprochen langsam, denn bei Al ist die Zunahme des spezifischen Widerstandes schon nach ca. 1000s beendet [KLU93]. Hierin zeigt sich die ausgesprochen langsame Verarmung der mobilen Ladungsträger aufgrund der asymmetrischen Überführungszahlen.

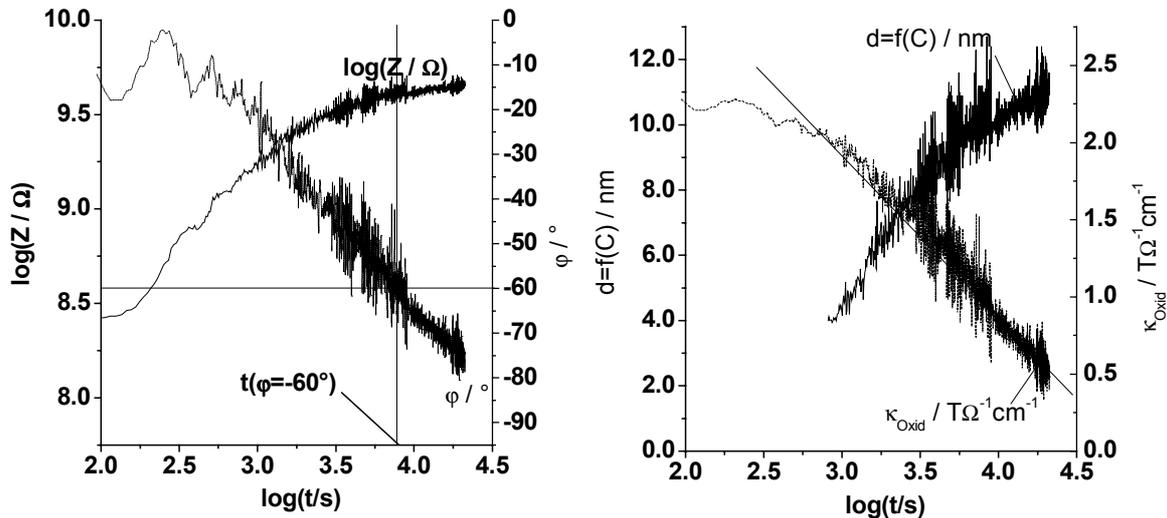


Abbildung 4-1: Impedanztransient von Hf nach einem Sprung von -0.5 auf 2V (bei 1Hz , 50mV Amplitude, Acetatpuffer $\text{pH}6$, Fläche $1.20 \cdot 10^{-4}\text{cm}^2$), rechts Schichtdicke und spezifischer Widerstand σ der Schicht als Funktion des Logarithmus der Zeit

Zum Schluss soll hier noch bemerkt werden, dass die Interferenzfarben der Oxidschichten von Zr nicht nur von dem angelegten Potential, sondern auch stark vom Potentialvorschub bei ihrer Formierung abhängen, wie z.B. von [SCH97] gezeigt wurde. Bei den Interferenzfarben von Nb oder Ta wurde dieser Einfluss nicht festgestellt. Offensichtlich verändert die nach der Oxidbildung im Oxid verbleibende Konzentration mobiler Ladungsträger deren optische Eigenschaften [COR73].

4.6 Korrosion

Korrosion von Ventilmetallen lässt sich durch das VETTER-Modell [VET54] beschreiben, wenn der Mechanismus der Korrosion ein homogener Schichtabtrag an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ist. Der homogene Schichtabtrag wird im Falle der stationären Korrosion genau durch Schichtwachstum kompensiert. Damit gilt für den Korrosionsstrom i_{korr} :

$$i_{korr} = \frac{dd}{dt} \cdot \frac{zF\gamma}{M} \quad (4-1)$$

Das VETTER-Modell setzt voraus, dass die Korrosionsrate dd/dt und damit der Korrosionsstrom nicht vom angelegten Potential abhängt, weil $\Delta\phi_{\text{Me/Ox}}$ und $\Delta\phi_{\text{Ox/EI}}$ definitionsgemäß potentialunabhängig sind. $\Delta\phi_{\text{Ox/EI}}$ wird jedoch von den Eigenschaften des Elektrolyten, wie z.B. pH oder komplexierende Wirkung für Metallionen beeinflusst. HASSEL konnte zeigen, dass die Korrosionsrate von Al nicht potentialabhängig ist und den differentiellen Widerstand des korrodierenden Aluminiumoxids mit impedanzspektroskopischen Methoden messen.

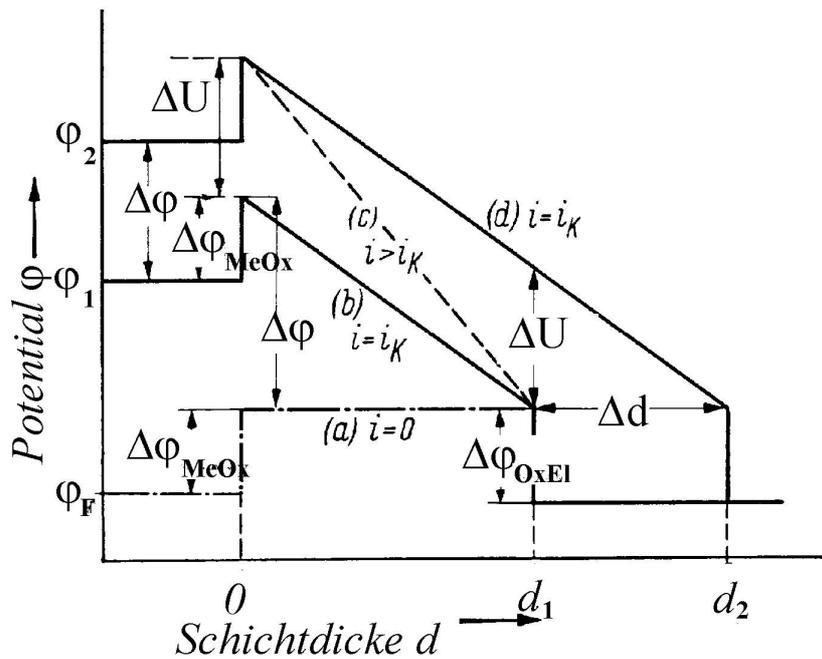


Abbildung 4-1: Modellbild für den Potentialabfall am System Metall/isolierendes Oxid/Elektrolyt nach VETTER [VET54] ((a) ohne Potentialabfall im Oxid, (b) stationärer Zustand bei Potential ϕ_1 , (c) instationäre Oxidbildung bei Potential ϕ_2 und Oxiddicke d_1 , (d) stationärer Zustand bei Potential ϕ_2 und Oxiddicke d_2)

Hier soll das VETTER-Modell in die Simulation der Oxidbildung integriert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden, insbesondere Stromtransienten und Messungen des differentiellen Widerstandes.

Zur Berücksichtigung der Korrosion wurde der Algorithmus des Programms OXID um eine konstante Abtragsrate des Oxids gemäß Gl. 4-12 erweitert. Dadurch wurde von der Dicke der äußersten Zelle an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt der entsprechende Betrag des Korrosionsabtrages subtrahiert.

Abbildung 4-2 zeigt simulierte Profile der lokalen Ladungsträgerkonzentration, der Feldstärke zu verschiedenen Zeiten und einen Stromtransienten der Oxidbildung und Korrosion. Vorgegeben wurden die Korrosionsrate von $0.4 \mu A cm^{-2}$, Anfangsschichtdicke, feldstärkeabhängige Ladungsträgerkonzentration und die Oxidbildungsparameter von Al_2O_3 . Die Simulation zeigt nach dem Durchlaufen des Overshoot deutlich ein Absinken des Stromes gemäß dem reziprok-logarithmischen Gesetz (-1-Steigung im $\log(i)$ - $\log(t)$ -Diagramm) mit der Zeit und ein der zurückgehenden Feldstärke entsprechenden Rückgang der Ladungsträgerkonzentration. Nach 1000s findet ein Übergang zur stationären Korrosion statt, wobei sich für Strom, Feldstärke und Ladungsträgerkonzentration ein konstanter Wert einstellt.

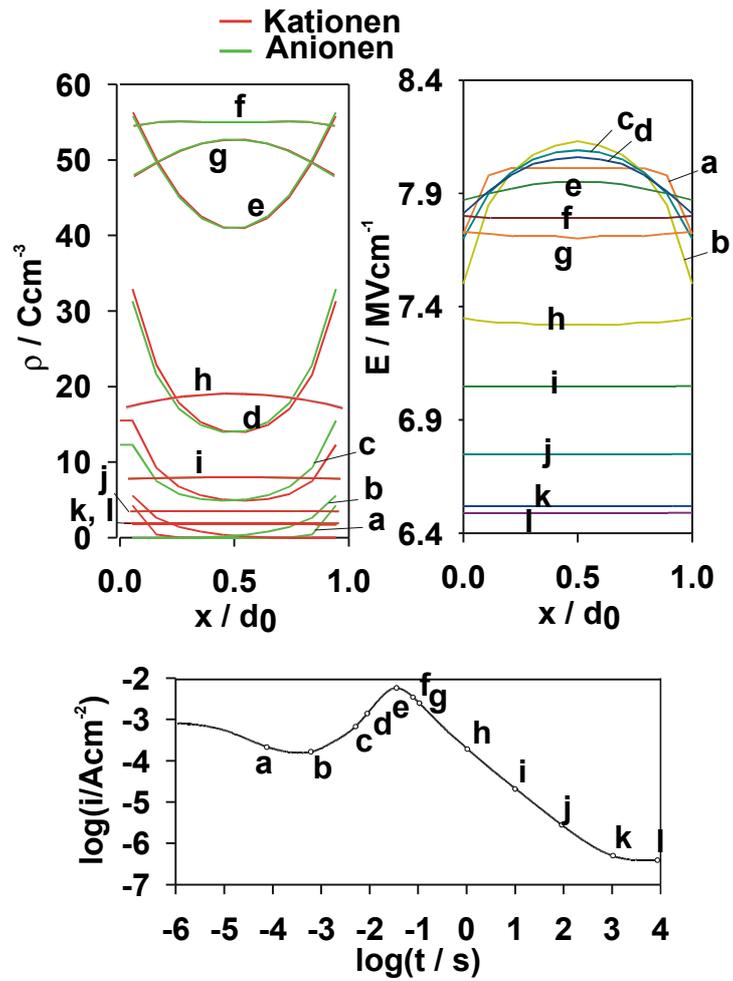


Abbildung 4-2: Simulierter Stromtransient eines Sprunges von -1.7 auf 2.4 V HESS ($d_0 = 5\text{nm}$, $i_{korr} = 0.4 \mu\text{Acm}^{-2}$) mit Profilen der lokalen Ladungsträgerkonzentration ρ (links), der lokalen Feldstärke E (rechts) und dem vollständigen Transienten (unten). Die Buchstaben bezeichnen gleiche Zeiten.

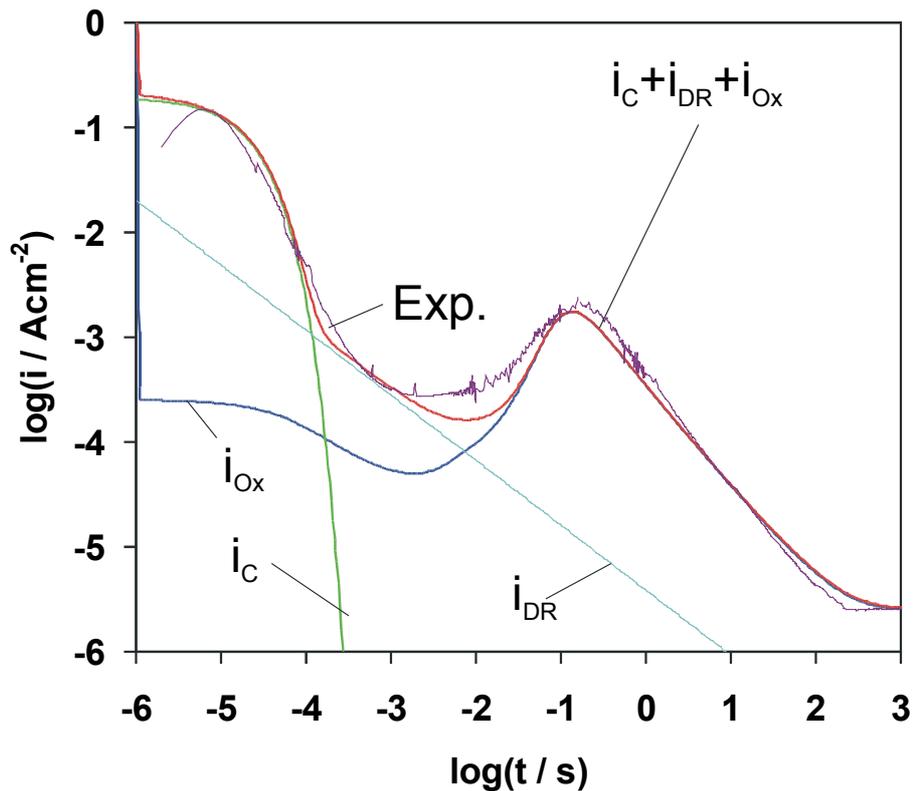


Abbildung 4-3: Experimenteller Stromtransient und simulierter Stromtransient, einzelne Beiträge i_C von Doppelschichtumladung, dielektrischer Relaxation i_{DR} und Simulation der Oxidbildung i_{ox}

Die gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Transienten zeigt sich in Abbildung 4-3. Dort wurden alle Prozesse, die bei einem potentiostatischen Pulstransienten im Zeitbereich zwischen 1 μ s und 1000 s einen Strombeitrag liefern berücksichtigt. Doppelschichtumladung und dielektrische Relaxation wurden separat berechnet und nachträglich zur simulierten Kurve der Oxidbildung und Korrosion addiert.

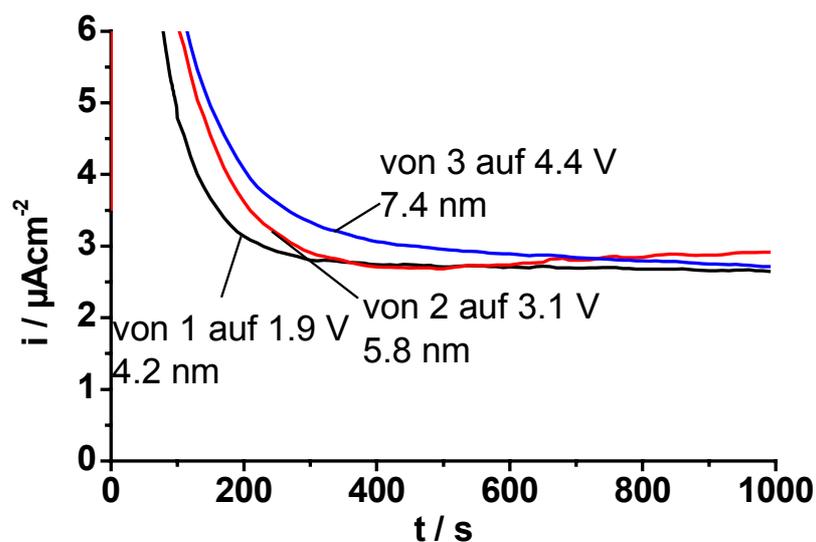


Abbildung 4-4: Stromtransienten von Al in Acetatpuffer pH 5.8 mit unterschiedlichen Start- und Endpotentialen

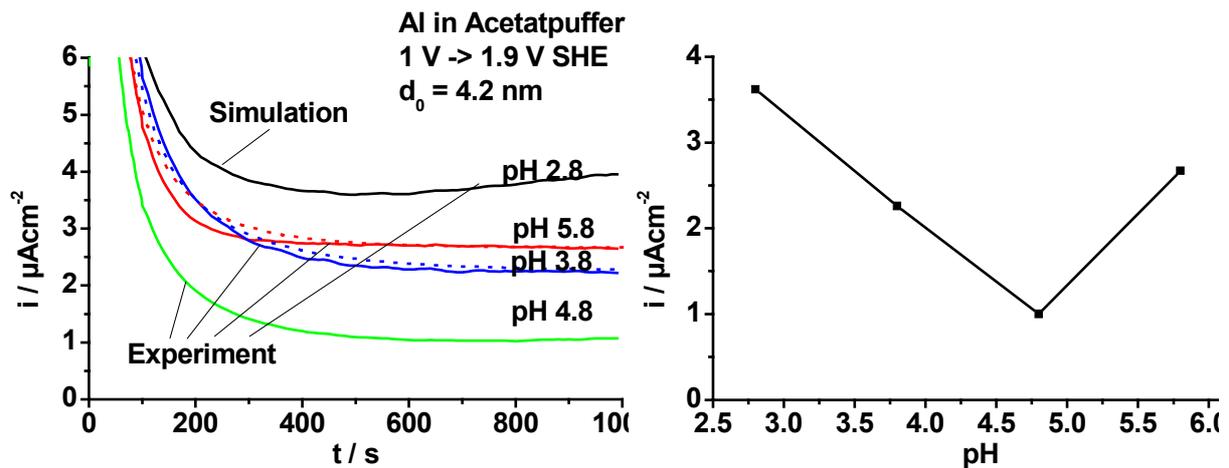


Abbildung 4-5: Stromtransienten von Al in Acetatpuffer bei verschiedenen pH mit entsprechenden Simulationen

Die Abhängigkeit der Korrosionsrate vom pH ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Das Minimum der Korrosionsrate liegt demnach etwa zwischen pH 3.8 und 5.8 bei einem Korrosionsstrom $< 1 \mu\text{Acm}^{-2}$, was mit dem isoelektrischen Punkt von Aluminiumoxid, pH 5.1, übereinstimmt. Besonders bei niedrigeren pH ist ein erneuter leichter Anstieg des Korrosionsstromes nach Durchlaufen eines Minimums festzustellen. Dieser Anstieg ist vermutlich auf eine inhomogene Korrosion des Oxids zurückzuführen und wird daher von der eindimensionalen Simulation nicht berücksichtigt. Es handelt sich vielleicht um den Übergang zur Bildung von porösen Oxiden.

Variiert man dagegen nur das Sprungpotential und die Schichtdicke bei konstantem pH (s. Abbildung 4-4), so zeigt sich kein Einfluss auf die Korrosionsstromdichte, wie auch vom VETTER'schen Modell vorausgesetzt wurde.

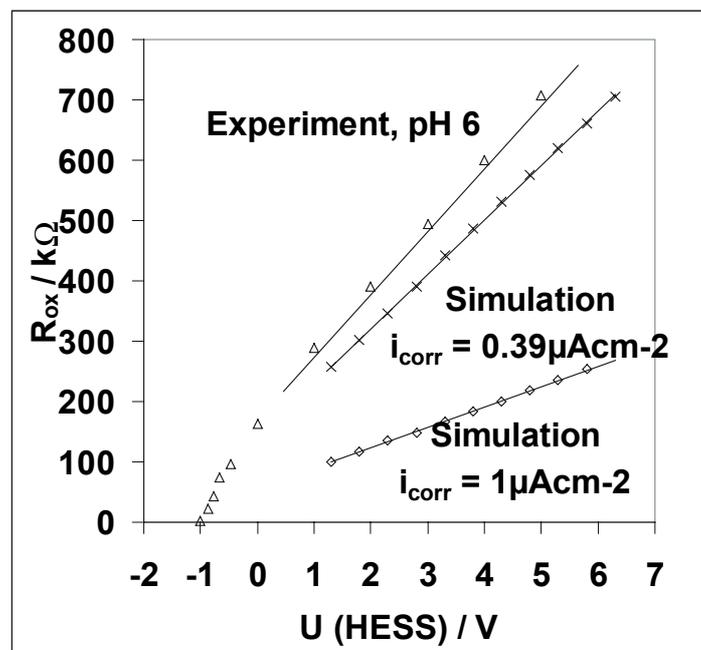


Abbildung 4-6: Experiment (aus [HAS95a]) und Ergebnisse der Simulation des stationären OHM'schen Widerstandes des Aluminium Oxidfilms als Funktion des Potentials.-HASSEL ET AL. geben als $i_{\text{korrr}} 0.39 \mu\text{Acm}^{-2}$ an

In niederfrequenten Impedanzmessungen ($f < 1\text{Hz}$) lässt sich unter den Bedingungen der stationären Korrosion ein konstanter differentieller Widerstand R_{ox}

$$R_{ox} = \frac{dU}{di} = \frac{dU}{d\left(i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right)\right)} = \frac{d}{\beta i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right)} \quad (4-2)$$

der Schicht von messen. Für den Zustand der stationären Korrosion gilt zusätzlich:

$$i_{korr} = i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right) \quad (4-3)$$

Daraus folgt mit Gl. (4-19):

$$R_{ox} = \frac{d}{i_{korr} \beta} \quad (4-4)$$

Dies bedeutet einen linearen Zusammenhang zwischen R_{ox} und d mit der Steigung $\frac{1}{i_{korr} \beta}$. Um

Messungen des differentiellen Widerstandes ebenfalls zu simulieren, wurde kurzzeitig das Potential während der Simulation im Zeitbereich der stationären Korrosion mit einem Rechteckpuls der Höhe ΔU 1 mV überlagert und aus der Änderung des Stromes Δi der differentielle Widerstand R_{diff} oder hier R_{ox} berechnet. Die so simulierten Werte für R_{ox} wurden in Abbildung 4-6 aufgetragen und mit Literaturwerten [HAS95a] verglichen. Die lineare Steigung wird dabei ausgezeichnet wiedergegeben und steht in gutem Einklang mit dem Experiment.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das bereits 1954 entwickelte Modell der Korrosion von Vetter in seinen Voraussetzungen für das Ventilmaterial Al sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt und sich leicht in Simulationen der Oxidbildung integrieren lässt. Simulationen der Oxidbildung können damit nun auch die Korrosion und den stationären Zustand beinhalten (veröffentlicht in [PIL00]).

4.7 Zusammenfassung der Simulationen und Experimente zur Oxidbildung

Durch die vorangegangenen Simulationsrechnungen und Experimente konnte gezeigt werden, dass sich der Prozess der Oxidbildung auch in den nicht-stationären Phasen der Injektion und der Verarmung der mobilen Ladungsträger quantitativ beschreiben lässt. Abbildung 4-1 fasst einige Ergebnisse schematisch zusammen.

Angeregt durch Simulationen wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem sich die Injektionsladung bei der Oxidbildung auf Ta bestimmen ließ. Das Verfahren beruht auf dem Vergleich von kapazitiv gemessener Schichtdicke und Ladung eines Zyklovoltammogrammes. Es konnte gezeigt werden, dass bis zum Erreichen des Plateaustromes eine Ladungsdichte von 704 Ccm^{-3} injiziert werden muss, was 2% der Gitteratome entspricht. Zugleich konnte in Experiment und Simulation belegt werden, dass der Strom am Overshoot schon zu einem großen Teil Oxidbildung enthält und nicht einen reinen Injektionsstrom darstellt.

Die aufwändigen Simulationen wurden durch eine analytische Näherung ergänzt, die den auch in der Simulation gefundenen linearen Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und Höhe des Overshoot bestätigt. Die analytische Näherung liefert jedoch keine Erklärung für den im Experiment gefundenen Anstieg der Höhe des

Overshoot mit steigender Schichtdicke. Hierin zeigt sich die Überlegenheit der Simulation, die diesen Effekt der Raumladung mit berücksichtigt.

Der Memory-Effekt konnte durch Vergleich von Simulation und Experiment auf die behinderte Verarmung der mobilen Ladungsträger zurück geführt werden. Ein zu schneller Rückgang der Ladungsträgerkonzentration bewirkt ein Zurückbleiben der mobilen Ionen im Oxid. Hierdurch ist beim erneuten Anstieg der Feldstärke nur eine kleinere Injektionsladung notwendig. Bei Oxiden mit sehr ungleichen Überführungszahlen, wie dem Anionenleiter ZrO_2 , findet sich eine besondere Form des Memory-Effektes bei welcher die Verarmung der Ladungsträger durch die ungleichen Überführungszahlen behindert wird. Diese Behinderung ist eine Folge des Zurückbleibens der weniger mobilen Spezies im Oxid, die durch ihre Raumladung die Verarmung der Gegenionen behindert. Je ungleicher die Überführungszahlen sind, desto langsamer ist die Verarmung in der Simulation. Diese Simulationsergebnisse werden durch Experimente an Zr und Hf bestätigt, die eine ausgesprochen langsame Verarmung der Ladungsträger zeigten.

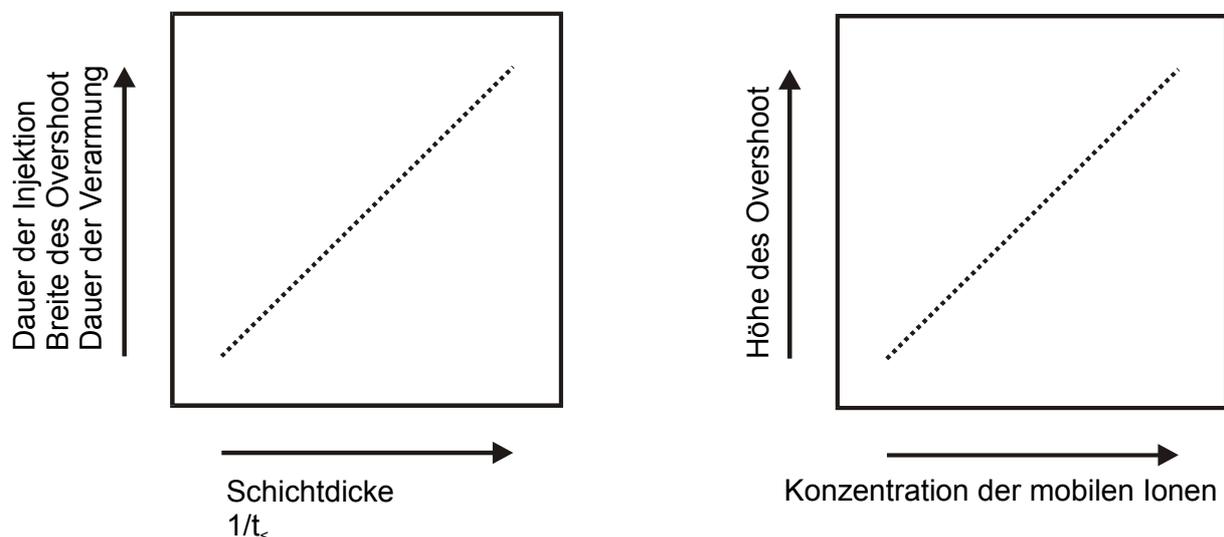


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der aus Simulation und Experiment gefundenen Ergebnisse zum Prozess der Ladungsträgerinjektion im Zyklovolumogramm

Korrosion wurde in die Simulation als einfache Auflösung des Oxids interpretiert. Die Resultate entsprechen gut dem Experiment. Selbst der Oxidwiderstand am stationären System konnte simuliert werden und zeigt den experimentellen Verlauf. Experimente der Korrosion bei verschiedenen Potentialen zeigten keine Potentialabhängigkeit, wohl aber eine pH-Abhängigkeit besitzt.

5 Untersuchungen zur orientierungsabhängigen Oxidbildung von polykristallinen Ventilmetallen

5.1 Einleitung

Technische Metallelektroden bestehen meist aus polykristallinen Materialien, also vielen Einzelkörnern unterschiedlicher Orientierungen. Korngröße und Orientungsverteilung hängen vom Herstellungsprozess des Metalls ab. Wenn die Kornorientierung das elektrochemische Verhalten bestimmt, dann reagieren polykristalline Oberflächen inhomogen und konventionelle Experimente mit polykristallinen Proben ergeben einen Mittelwert über alle beteiligten Kristallflächen. Daher haben Experimente mit polykristallinen Proben oft eine geringe Reproduzierbarkeit.

Experimente an definierten Einkristallflächen sind eine Möglichkeit orientierungs-abhängige Effekte zu untersuchen. Einkristall-Experimente werden in der Regel an niedrig indizierten (z.B. (001)), makroskopischen und klar definierten Oberflächen durchgeführt.

Im Gegensatz dazu bilden polykristalline Metalloberflächen ein Ensemble aus vielen zufällig orientierten Einkristallen mit von den Präparationsbedingungen abhängiger Verteilung von Orientierung und Korngröße. Die elektrochemischen Präparationsbedingungen (z.B. Elektropolieren) sind für alle enthaltenen Orientierungen exakt gleich. Ortsaufgelöste Elektrochemie auf polykristallinen Proben erfordert jedoch ein Verfahren zur Bestimmung der Substratorientierung, wofür EBSD hervorragend geeignet ist. Die Verwendung polykristalliner Metallproben hat zwar gegenüber Einkristallmessungen den Nachteil, dass durch die zufällige Verteilung der Kristallorientierungen niedrig indizierte Orientierungen (z.B. (100)) selten auftreten, jedoch wird dieser Nachteil dadurch aufgewogen, dass die ganze Probe mit ihren verschiedenen Kristallflächen exakt den gleichen Präparationsbedingungen unterlag und eine große Zahl verschiedenster Orientierungen enthält, von denen ein Teil den niedrig indizierten Orientierungen sehr nahe kommt. Zudem liefert die große Zahl von unterschiedlichen Kristallorientierungen einen umfassenderen Überblick über die Orientierungsabhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften. Messungen auf der polykristallinen Oberfläche können mit der Tropfenzelle schnell hintereinander auf verschiedenen Orientierungen durchgeführt werden, ohne dass die Probe gewechselt werden muss.

5.1.1 Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung auf Einkristallflächen

Sehr gut bekannt sind von fast allen Metallen die Austrittsarbeiten verschiedener Kristalloberflächen, die zwischen (111) und (100) um einige 100 mV differieren, z.B. sind die Austrittsarbeiten auf Ta-(110)-Flächen sogar um 0.8 V höher als auf (111)-Flächen (s. Tabelle 5-1). TRASATTI konnte zeigen, dass die PAULING'sche Elektronegativität linear mit der Austrittsarbeit von Metallen korreliert, besonders wenn man die Metalle in zwei Gruppen, sp- und Übergangsmetalle unterteilt [TRA71]. Für Übergangsmetalle (ohne Platinmetalle Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) einschließlich Al und Ga gilt demnach die empirische Beziehung:

$$\chi_M [eV] = 0.5\Phi - 0.55 \quad (5-1)$$

Die Austrittsarbeit kann zwar keinen Einfluss auf das Standardpotential einer Kristallorientierung haben, sie bestimmt jedoch den Potentialabfall an der Phasengrenze zwischen Metall und Lösung.

Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften verschiedener kristallographischer Orientierungen eines Metalls können sowohl kinetische als auch thermodynamische Ursachen haben. Zu den thermodynamischen Unterschieden zählen z.B. die verschiedenen Austrittsarbeiten oder Adsorptionsenthalpien. Das Elektrodenpotential jedoch sollte nicht von der Kristallorientierung abhängen. Kinetische Unterschiede zwischen Kristallflächen sind Folge der unterschiedlichen Struktur von Oxid oder Phasengrenze.

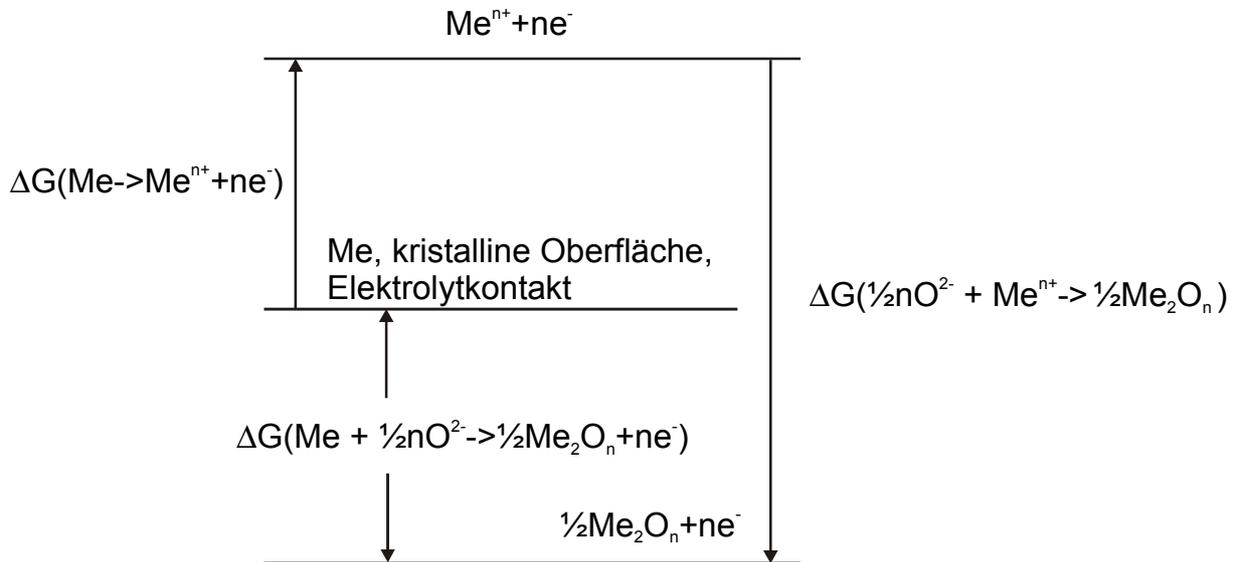


Abbildung 5-1: Kreisprozess der Oxidbildung an einem Ventilmetal

Bei einer oxidbedeckten, passiven Metalloberfläche einer bestimmten Orientierung ist anzunehmen, dass die Oberflächenenergie $\Delta G_{\text{Oberfl.}}$ beider Grenzflächen bei der Oxidbildung konstant bleibt, da kein Flächenzuwachs stattfindet. Folglich ist die Gesamtenthalpie der Oxidbildung nicht abhängig von der Oberflächenenergie und damit auch nicht von der Kristallorientierung (s. Abbildung 5-1).

Dennoch kann sich die Kinetik der Oxidbildung an verschiedenen Phasengrenzen unterscheiden. Insgesamt sind beim Schichtsystem Metall/Oxid/Elektrolyt drei Potentialabfälle zu berücksichtigen:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{Me/Oxid}} + \Delta\varphi_{\text{Oxid}} + \Delta\varphi_{\text{Ox/El}} = \Delta\varphi_{\text{Me/Oxid}} + E \cdot d + \Delta\varphi_{\text{Ox/El}} \quad (5-2)$$

Die Potentialabfälle an den Grenzflächen sind gegeben durch:

$$\Delta\varphi_{\text{Me/Ox}} = \frac{2.3RT}{\alpha_{\text{Me}} zF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-3)$$

$$\text{und } \Delta\varphi_{\text{Ox/El}} = \frac{2.3RT}{\alpha_{\text{El}} zF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-4)$$

mit dem Durchtrittsfaktor α , der Ladungszahl z und der FARADAY-Konstante F . Auch die Hochfeldgleichung lässt sich in ähnlicher Form schreiben:

$$E = \frac{\Delta\varphi_{\text{Ox}}}{d} = \frac{2.3}{\beta} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-5)$$

Die entsprechenden Stromdichten müssen gleich sein:

$$i_{\text{Me/Ox}} = i_{\text{Ox}} = i_{\text{Ox/El}} \quad (5-6)$$

Eine Trennung ist schwierig, da Gl. 5-3 – 5-5 die gleiche Form haben. Dennoch zeigen Pulseexperimente, wie auch die Simulationen in Kap. 4, dass Variationen des angelegten Potentials U hauptsächlich $\Delta\varphi_{Ox}$ verändern. Daher sollten die Austauschstromdichten i_0 der Grenzflächen größer als die experimentellen Ströme i sein oder die Faktoren

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha z F} \quad (5-7)$$

in Gl. 5-3 und 5-4 sind relativ klein, also $<60\text{mV/Dekade}$.

Dem klassischen Hochfeldmodell gemäß ist der geschwindigkeits-bestimmende Schritt bei der Oxidbildung auf Ventilmetallen der feldunterstützte Ionensprung im Oxid. Ein Einfluss der Potentialabfälle an den Phasengrenzen Metall/Oxid und Oxid/Elektrolyt wird nicht angenommen und lässt sich auch schwer nachweisen. Die Phasengrenze Metall/Oxid ist jedoch der Ort, an dem sich die Kristallorientierung der Unterlage am stärksten auswirken sollte und zwar entweder durch Beeinflussung der Oxidstruktur (Epitaxie) oder durch die Struktur der Phasengrenze selbst (z.B. Oberflächen-Packungsdichte). Ventilmetalle wie Al, Ta, Nb bilden jedoch amorphe Oxidschichten, die aus diesem Grund auch keine Epitaxie besitzen können.

5.2 Literaturübersicht

Letztlich sind Messungen vom elektrochemischen Verhalten von einkristallinen Oberflächen meist auf Edelmetalle und rasternde Sonden-Methoden beschränkt und sonst in der Literatur eher selten. Die elektrochemische Oxidbildungskinetik von Edelmetallen wie Kupfer [KUN01], Platin und Gold [DIC74] ist gut erforscht.

Eine Arbeit zur Gasphasenoxidation auf sphärischen Kupfer-Einkristallen bei Temperaturen zwischen 70 und 250°C zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Oxidbildungsraten von der Kristallorientierung [YOU56]. Auf der (100)-Fläche erfolgt das Schichtwachstum deutlich (ca. 40%) schneller als auf der dichtest gepackten (111)-Fläche. Die (110)-Fläche fällt jedoch durch besonders geringe Oxidbildungsraten auf, was mit ihrer besonderen Struktur erklärt werden kann.

Mit potentiodynamischen Experimenten [DIC74] wurde gezeigt, dass die Oxidbildung auf Gold (111) Einkristallflächen erst beim um 200 mV höheren Potentialen beginnt als auf (100), die Lage des Reduktionspeaks jedoch auf beiden Kristallorientierungen gleich ist. Dieses Verhalten wurde als die Bildung eines amorphen Oxides gedeutet; wobei die Entstehung der ersten Monolage Oxid auf (111) gegenüber (100) kinetisch (durch größere Packungsdichte der Oberfläche) und thermodynamisch (höhere Austrittsarbeit, bzw. Null-Ladungs-Potential) behindert sein soll.

Bei Pt erscheinen im Zyklovoltamogramm für die jeweiligen Einkristalllagen typische Oxidationspeaks bei bestimmten Potentialen, z.B. der Wasserstoffdesorption von Pt. In diesen Fällen ergeben sich die individuellen Potentiale der einzelnen Peaks aus den unterschiedlichen freien Bindungsenthalpien bestimmter Bindungszustände (z.B. H einfach zu H-Brücke), sie sind also rein thermodynamischer Natur.

Für die Oxidbildung auf Silizium konnte von MUNOZ [MUN00] bei Kapazitätsmessungen in Acetapuffer pH 6 ein Unterschied in der Dielektrizitätszahl des Hochfeldoxids zwischen (111)- und (100)-Flächen festgestellt werden. Die Dielektrizitätszahl von (111) Oxid lag mit 7.6 deutlich über dem Wert von 6.5 für die (100)-Fläche. Coulometrisch und ellipsometrisch verhielten sich beide Orientierungen im Hochfeldbereich fast gleich, die Wasserstoffdesorption zeigte jedoch große Unterschiede.

Eine Untersuchung der kornabhängigen Kinetik der Oxidbildung auf Zr [SCH97] und Ti [MIC93] mit ortsaufgelöster Elektrochemie (Photolackmethode) und Ellipsometrie zeigte, dass auf bestimmten Körnern von Zr eine feste kristallographische Beziehung zwischen der Kristallstruktur des Metalls und der Oxidschicht besteht. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn die Oxidschichten zumindest mikro- oder nanokristallin sind.

Trotz der unterschiedlichen Epitaxie der Oxidschichten blieben die Oxidbildungskonstanten aus coulometrischen Messungen nur wenig abhängig von der kristallographischen Orientierung. Auf den Ventilmetallen Nb, Ta, Al bildet sich jedoch ein amorphes Oxid, was demnach auch keine weitreichende epitaktische Beziehung zur Kristallstruktur der Unterlage haben kann. Ellipsometrische und zykelvoltammetrische Messungen an Nb-Einkristallen der Orientierungen (111) und (100) zeigten keinen signifikanten Einfluss der Orientierung auf die Oxidbildungskinetik [PAT93]. Beim System Ti/TiO₂ sind die Photoströme tatsächlich sehr stark von der Kristallorientierung abhängig [KUD96]. In seiner Arbeit konnte er diesen starken Effekt des Photostromes nutzen, um die Oberfläche abzurastern und den lokalen Photostromes mit der Kornstruktur korrelieren.

Schließlich wurde die Abhängigkeit des Korrosions- bzw. Ruhepotentials von Mo-Elektroden in Abhängigkeit der Orientierung untersucht [ATA79]. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Kristallflächen (111), (110) und (100).

5.2.1 Kristalline und amorphe Oxide

Die Kristallinität der Oxide nimmt etwa in der Reihe Al (amorph) < Ta < Nb < Ti < Zr, Hf (kristallin) zu. Ta und Nb zeigen keine Unterschiede in den Interferenzfarben beim Anodisieren [VER56], wohingegen bei Ti, Zr und Hf die Interferenzfarben des Oxids deutlich von der Kornorientierung abhängig sind. Gleichzeitig sind die Oxidschichten auf Nb, Ta, Al und W nach Bildung bei Raumtemperatur weitgehend amorph [YAH70] dagegen auf Zr und Hf kristallin.

Die Oxidbildung auf Al verläuft zwar grundsätzlich unabhängig von der Orientierung [CRE87], die Zahl der Kristallisationskeime hängt jedoch von der Kornorientierung ab [HUT86]. Auch auf Zr hat die Kristallorientierung des Metalls einen Einfluss auf die Kristallinität des Oxides [SCH97], denn ellipsometrischen Messungen zufolge bleibt das Oxid auf der dichtest gepackten (0001)-Ebene amorph, während es auf der weniger dicht gepackten (10-10) und (11-20)-Ebene kristallin ist. Es besteht also eine Beziehung zwischen der Kristallstruktur des Oxides und der Kristallstruktur der Unterlage. Es liegt daher nahe, einen Zusammenhang zwischen Kristallinität und Packungsdichte der Oberfläche anzunehmen. Eine Epitaxie zwischen Metalloberfläche kann nur existieren, wenn die Abstände der Lücken in der Struktur der Metalloberfläche zur Größe der Sauerstoffatome passen.

Tabelle 5-1: Vergleich verschiedener elementspezifischer Größen mit der Kristallstruktur des Oxides aus [LOH93]

Element	Al	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	W
Oxidstruktur	amorph	amorph oder kristallin	kristallin außer auf (0001)	kristallin	amorph	amorph	amorph
Oxid	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	WO ₃
Dichte / gcm ⁻³	3.1	3.9	5.7	9.68	4.47	8.04	6.5
Bandlücke / eV	8.4	3.4	8	5.1	3	4.5	3.1
Kristallstruktur	fcc	hcp	hcp	hcp	bcc	bcc	bcc
Molvolumen / cm ³ mol ⁻¹	10	10.6	14	13.4	10.9	10.9	9.6
Packungsdichte dichtest gepackte Fläche / 10 ¹⁵ Atome cm ⁻²	1.41 (111)	1.33	1.1	1.1	1.35	1.35	1.49
Packungsdichte am wenigsten dicht gepackte Fläche / 10 ¹⁵ Atome cm ⁻²	1.22 (100) 0.70 (110)	0.72	0.6	0.6	0.88	0.88	0.97
Atomradius Metall / pm	143	147	160	159	146	146	139
Ionenradius höchste Ox.-Stufe / pm	52.5 (3+)	61 (4+)	72 (4+)	71 (4+)	64 (5+)	64 (5+)	60(6+)
Überföhrungszahl Kationen t ₊	≈0.5	≈0.4	≈0	≈0	≈0.3	≈0.5	≈0.4

Es fällt auf, dass besonders die Metalle Zr und Hf mit niedriger kristallographischer Packungsdichte und geringerem Molvolumen zur Bildung von kristallinen Oxiden neigen, während die Oxide von der Metalle mit hoher Packungsdichte eher Al, Nb, W und Ta. amorph sind. Ti zeigt eine geringere Tendenz zur Kristallisation als die beiden höheren Vertreter der IV. Nebengruppe weist aber auch höhere Packungsdichten auf. Zusätzlich treten beim hexagonalen Kristallsystem die weniger dicht gepackten Orientierungen sechsmal häufiger auf als die dichtest gepackte, wohingegen beim kubisch innen-zentrierten Kristallsystem die dichter gepackten Ebenen häufiger sind. Dies wirkt sich auf die durchschnittliche Oberflächenpackungsdichte von polykristallinen Proben aus.

Das Beispiel des sechswertigen W belegt, dass die Regel, Oxide von Elementen mit ungerader Ordnungszahl wären amorph und die geradzahligere Elemente kristallin, nicht gültig ist.

5.2.2 Auswertung von Zyklovoltamogrammen

Zur genaueren Quantifizierung von kornabhängigen Effekten wurden folgende Größen aus den lokalen Zyklovoltamogrammen berechnet und verglichen:

- Halbstufenpotential $U_{1/2}$
- Potential des Overshoot U_{max}
- Strom im Overshoot i_{max}

- Plateaustrom i_p
- Ladung q
- potentiodynamischer Oxidbildungsfaktor k_{ox} (coulometrisch)
- maximale Kapazität C_{max} (vor der Oxidbildung)
- minimale Kapazität C_{min} (Kapazität am Umkehrpotential)
- Dielektrizitätszahl ϵ
- Oxidbildungsfaktor k_{ox} (kapazitiv gemessen)
- Oxidbildungspotential U_0 (extrapoliert)

Zunächst werden mit der automatisierten Auswertesoftware die primären Größen $U_{1/2}, U_{max}, i_p, i_{max}, C_{max}, C_{min}$ durch Analyse der Messdatei und q durch numerische Integration ermittelt. Zunächst wird mit Hilfe des FARADAY'schen Faktors f z.B. für Nb_2O_5 von 662 nm/C ($M_{Nb_2O_5} = 265.8098 \text{ g mol}^{-1}$; $z = 10$; $\gamma = 4.47 \text{ g cm}^{-3}$) aus der Ladung der coulometrische

Schichtbildungsfaktor $k_{ox} = \frac{q \left[\frac{C}{\text{cm}^2} \right] \cdot f \left[\frac{\text{cm}}{C} \right]}{U_{Umkehr} - U_{\frac{1}{2}}}$ berechnet. Die Dielektrizitätszahl ϵ lässt sich

unter Verwendung der Kondensatorgleichung wie folgt aus coulometrisch bestimmter Schichtdickenänderung $\Delta d = q \cdot f$ und Änderung der reziproken, flächennormierten Kapazität $\Delta \frac{1}{C} = \frac{1}{C_{min}} - \frac{1}{C_{max}}$ berechnen:

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{\Delta \frac{1}{C} \cdot \epsilon_0} \quad (5-1)$$

Die Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass der coulometrische Oxidbildungsfaktor für alle zu vergleichenden Oxide dem konstanten, oben angegebenen Wert entspricht. Schließlich wird mit Hilfe des Auswerteprogrammes eine lineare Regression von $\frac{1}{C}$ gegen U zwischen einem Potential 0.5 V anodisch zu U_{max} und dem Umkehrpotential durchgeführt. Der Schnittpunkt dieser Regressionsgerade mit der x-Achse liefert U_0 . Der

Oxidbildungsfaktor k_{ox} lässt sich aus der Steigung $\frac{d \frac{1}{C}}{dU}$ unter Verwendung der Dielektrizitätszahl ϵ des Oxids berechnen:

$$k_{ox} = \frac{d \frac{1}{C}}{dU} \epsilon \epsilon_0 \quad (5-2)$$

Hierbei kann entweder eine lokale Dielektrizitätszahl, wie sie vorher coulometrisch bestimmt worden ist, oder für alle Kurven ein einheitliches ϵ verwendet werden.

5.2.3 Vorgehensweise

Diese Arbeit vergleicht Parameter der anodischen Oxidbildung in Abhängigkeit von der Kristallorientierung der Metallelektrode. Außerdem sollen verschiedene Metalle hinsichtlich ihrer Oxidbildung verglichen werden. Polykristallines Nb und Ta wurden als Vertreter der kubisch-raumzentrierten Metalle der V. Nebengruppe mit amorphen Oxiden ausgewählt.

Polykristallines Zr und Hf dagegen repräsentiert den hexagonal dicht gepackten Strukturtyp mit überwiegend kristallinen Oxiden.

Grundsätzlich soll nach Korrelationen zwischen elektrochemischen Größen und der Kristallorientierung gesucht werden. Da die Kristallorientierung durch zwei Winkel definiert wird, resultiert ein zweidimensionales Problem, was entweder eine Auftragung gegen beide Winkel oder das Konstanthalten eines Winkels erfordert. Als besonders wichtiger Parameter erscheint die Packungsdichte der Metalloberfläche, die naturgemäß eine Funktion der Kristallorientierung ist. Es sind aber noch andere Einflüsse denkbar, die das Verhalten komplizieren, wie Orientierung von Metallorbitalen in Bezug zur Oberfläche oder die Epitaxie zwischen Metall und Oxid, z.B. bei Zr.

5.3 Ventilmetalle mit amorpher Oxidschicht Nb, Ta

5.3.1 Das kubisch innenzentrierte Kristallsystem

Im kubischen Kristallsystem entspricht der Unterschied zwischen der Packungsdichte der dichtest und der am wenigsten dicht gepackten Fläche einem Faktor von 1.5 und ist damit deutlich kleiner als im hexagonalen Kristallsystem. Die Häufigkeitsverteilung (111):(110):(100) beträgt aus geometrischen Überlegungen 4:6:3 (1 Würfel (Elementarzelle) = 8 Ecken (111), 12 Kanten (110) und 6 Flächen (100)), es existiert also ein deutliches Übergewicht der beiden relativ dicht gepackten Orientierungen (111) und (110), die sich nur um 8% in der Packungsdichte unterscheiden.

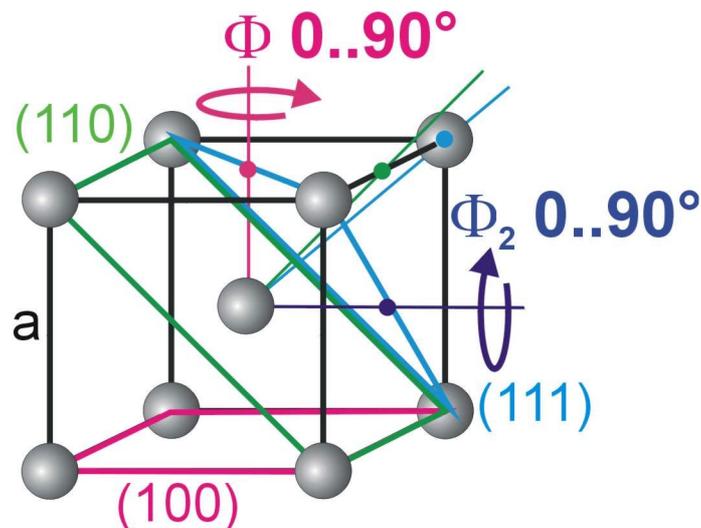
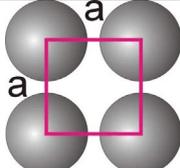
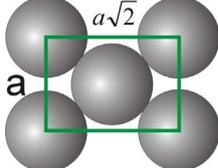
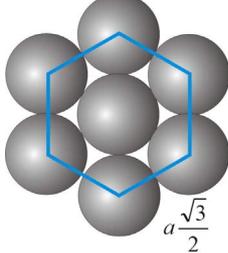


Abbildung 5-1: Kubische Elementarzelle mit kristallographischen Achsen und Oberflächen

Tabelle 5-1: Eigenschaften verschiedener Kristallflächen von Nb und Ta

Orientierung	Oberflächenstruktur	Packungsdichte / Atome cm ⁻²	Φ / eV [LAB94]
(100) $\Phi = 0^\circ$ $\Phi_2 = 0^\circ$		Ta: $0.88 \cdot 10^{15}$ Nb:	Ta: 4.15 Nb: 4.02
(110) $\Phi = 45^\circ, \Phi_2 = 0^\circ$ oder $\Phi = 0^\circ, \Phi_2 = 45^\circ$		Ta: $1.24 \cdot 10^{15}$	Ta: 4.80 Nb: 4.87
(111) $\Phi = 45^\circ$ $\Phi_2 = 45^\circ$		Ta: $1.34 \cdot 10^{15}$	Ta: 4.00 Nb: 4.36

Die Packungsdichte einer Kristallfläche hängt weitgehend von ihrem Winkel zur dichtest gepackten (111)-Ebene ab. Die Häufigkeit dieser Winkel zu (111) ist jedoch nicht gleichmäßig verteilt mit einem Maximum bei (110)-nahen Orientierungen. Die Orientierungsverteilung technischer Proben sollte die Verteilung in Abbildung 5-2 widerspiegeln

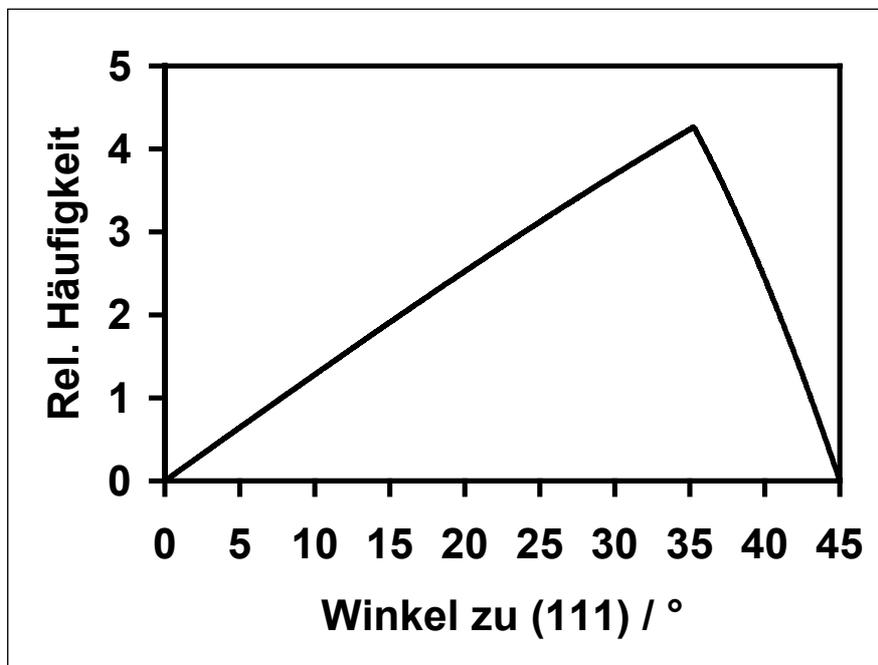


Abbildung 5-2: Theoretische Häufigkeitsverteilung der kristallographischen Winkelverteilung relativ zur (111)-Ebene.

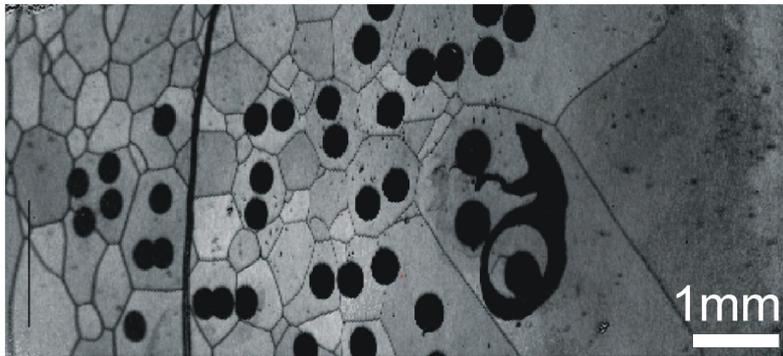
5.3.2 Das System Niob/Nioboxid

Grobkornproben der Metalle Nb und Ta wurden durch Schmelzen hergestellt und elektropoliert. Auf den frisch elektropolierten Proben wurden Zyklovoltamogramme mit Kapazität gemessen. Nach dem Elektropolieren sind auf den Proben deutlich Korngrenzen zu erkennen, was auf unterschiedlichen Elektropolieraten der Körner beruht. Mit Hilfe des Videomikroskop ist daher das Positionieren von Messpunkten auf bestimmten Körnern möglich. Da die Interferenzfarben dickerer Oxidschichten (10-20V) zu einer gleichmäßigen, kontraststarken Färbung der Oberfläche führen (Nb, Ta 20V: blau; 10 V braun), können diese Flecken fotografiert und zum Ausmessen der aktiven Fläche genutzt werden [MOE98]. Zudem ist an den so hergestellten Markierungen auch später die Lage der bisherigen Messungen gut erkennbar und es kann z.B. festgestellt werden, ob diese sich nicht auf Korngrenzen oder Verunreinigungen befinden. Nachdem alle Messungen auf einer Grobkornprobe durchgeführt sind, wird die Orientierung mittels EBSD bestimmt.

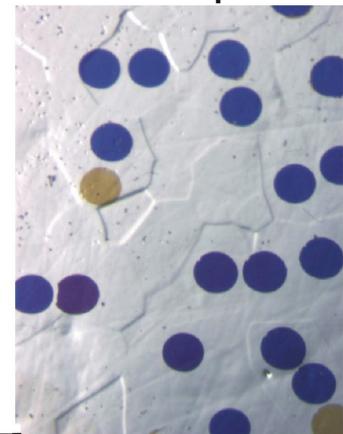
5.3.2.1 EBSD-Ergebnisse für Nb

Auf der EBSD-Karte sind ebenfalls die anodisierten Bereiche deutlich erkennbar, da der Elektronenstrahl von der größeren Oxiddicke stark abgeschwächt wird und sich deshalb dort keine Orientierung ermitteln lässt. Um statistische Ungenauigkeiten von tatsächlichen Effekten der Kornorientierung trennen zu können, wurde immer versucht mehrere Messungen auf einem Korn zu platzieren. Ausgewertet wurde nur wenn sich auf einem Korn mindestens zwei Messflecken befanden.

EBSD-Pattern-Qualität



Mikroskop. Bild



EBSD-Orientierungskarte

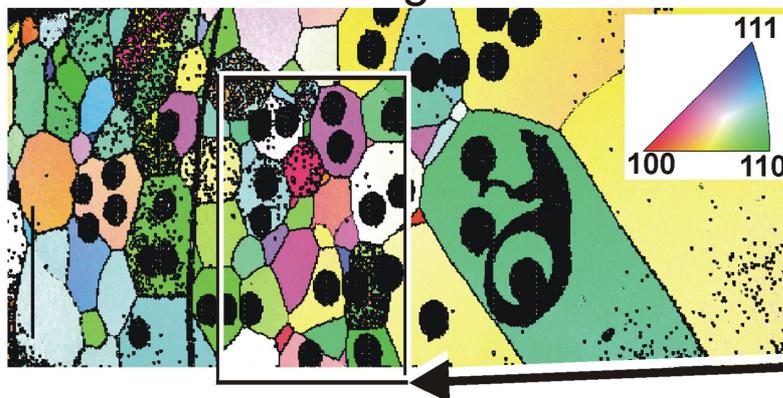


Abbildung 5-1: EBSD-Orientierungskarte einer elektropolierten Nb-Probe mit den sichtbaren Bereichen elektrochemischer Messungen

Die Karte der EBSD-Pattern-Qualität (Abbildung 5-1) zeigt leichte Variationen der Graustufen zwischen den einzelnen Körnern. Da die Pattern-Qualität mit zunehmender

Oxiddicke aufgrund der Intensitätsminderung des gebeugten Elektronenstrahls sinkt, sprechen dunklere Farben (schlechtere Patternqualität) für eine größere Oxiddicke. Die abschwächende Wirkung der Oxidschicht auf den Elektronenstrahl zeigt sich besonders deutlich in den dunklen Flecken, welche die Oxidmarkierung der elektrochemisch untersuchten Bereiche auf der Pattern-Qualitäts-Karte hinterlässt. In Abbildung 5-2 wurde die Pattern-Qualität für individuelle Körner gemittelt mit dem Halbstufen-Potential von Zyklovoltamogrammen auf Körnern korreliert. Dabei zeigt sich, dass tatsächlich die Pattern-Qualität mit zunehmendem Halbstufenpotential, also zunehmender Schichtdicke abnimmt.

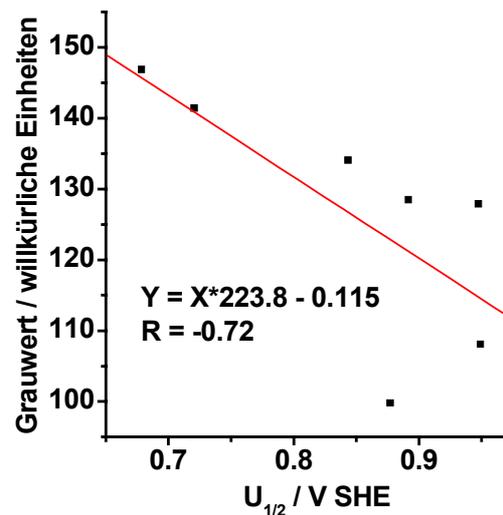


Abbildung 5-2: Korrelation zwischen für ein Korn gemitteltem Grauwert und elektrochemisch (Zyklovoltamogramm) gemessenem Halbstufenpotential für Nb in Acetatpuffer

5.3.2.2 Zyklovoltamogramme von Nb

Die EBSD-Karte Abbildung 5-1 gibt einen Überblick über Korngröße, die Kornverteilung und Anordnung der Messflecken auf einer Nb-Grobkornprobe. Bei einigen Messungen wurde die Kapillare auf einer Korngrenze aufgesetzt. Abbildung 5-1 zeigt drei Zyklovoltamogramme, die an unterschiedlichen Orten auf Korn A und Korn B aufgenommen wurden. Messung 2 und 3, die beide von Korn B stammen und die Korngrenze nicht berühren, zeigen einen fast identischen Verlauf mit fast gleichem Overshoot und gleichem Plateaustrom. Messung 1 dagegen befindet sich auf der Korngrenze zwischen Korn A / B und fällt durch ein um ca. 200 mV kleineres Halbstufenpotential sowie zwei flachere Strompeaks auf. Das erste der beiden Strommaxima tritt ebenfalls um ca. -200 mV gegenüber dem Maximum von Zyklovoltamogramm 2 und 3 verschoben auf, das zweite Maximum jedoch liegt fast auf dem Potential wie bei Zyklovoltamogramm 2 und 3. Daraus folgt, dass Zyklovoltamogramm 1 eine Überlagerung der Kurven von Korn A und B ist. Als Voraussetzung dafür müssen die Körner A und B auf ihrer Oberfläche eine homogene Schichtdickenverteilung besitzen. Die unterschiedlichen Halbstufenpotentiale und Overshoot in Zyklovoltamogramm 1 und 2 zeigen unterschiedliche Schichtdicken an. Offensichtlich ist die anfängliche Oxiddicke nach dem Elektropolieren auf Korn A geringer als auf Korn B. Da der Unterschied der Halbstufenpotentiale etwa 0.2 V beträgt, lässt sich mit dem Schichtbildungsfaktor von Nb ($k=2.1 \text{ nm/V}$) ein Schichtdickenunterschied von 0.4 nm berechnen, was etwa 1-2 Monolagen Oxid bzw. 10% der gesamten Start-Schichtdicke von 4 nm entspricht.

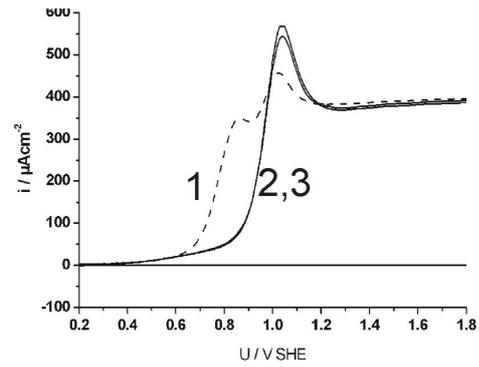
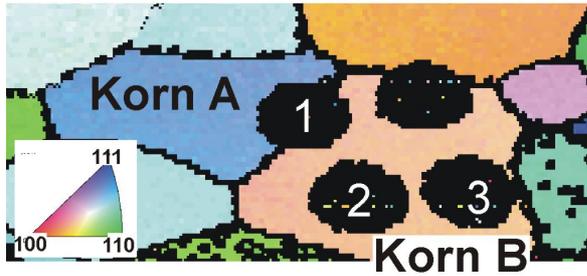


Abbildung 5-1: Ausschnitt aus Abbildung 5-1, Exemplarische Zyklovoltamogramme auf Korn A und der Korngrenze zwischen Korn A und B (Nb Grobkorn, 0.1 V/s, Acetatpuffer pH 6)

Zur systematischen Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften wurden auf verschiedenen Körnern der elektropolierten Nb-Probe (s. Abbildung 5-1) Zyklovoltamogramme gemessen (s. Abbildung 5-2). Es tritt eine Verschiebung des Halbstufenpotentials in positiver Richtung auf (s. Abbildung 5-3). Dies entspricht einer geringeren Anfangsschichtdicke auf Oberflächen mit hoher Packungsdichte und spricht somit für eine Hemmung der Oxidbildung auf diesen Oberflächen. Plateauströme, Oxidbildungsfaktoren und Oxidbildungspotentiale sind jedoch fast gleich.

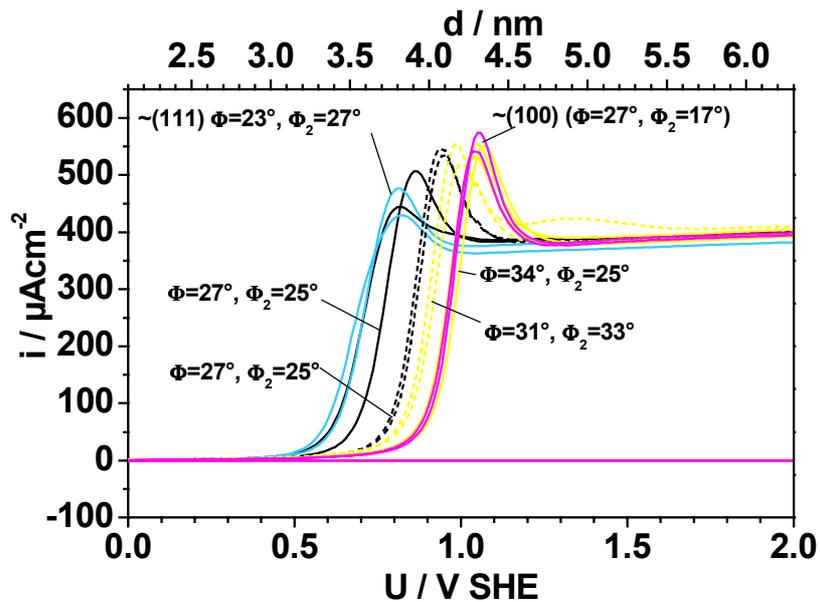


Abbildung 5-2: Erste Zyklovoltamogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s) nach dem Elektropolieren auf einzelnen Körnern einer Nb-Grobkornprobe Farbkodierung aus EBSD-Bild (s. Abbildung 5-1) wurde weitgehend übernommen, weiß wurde durch Schwarz ersetzt

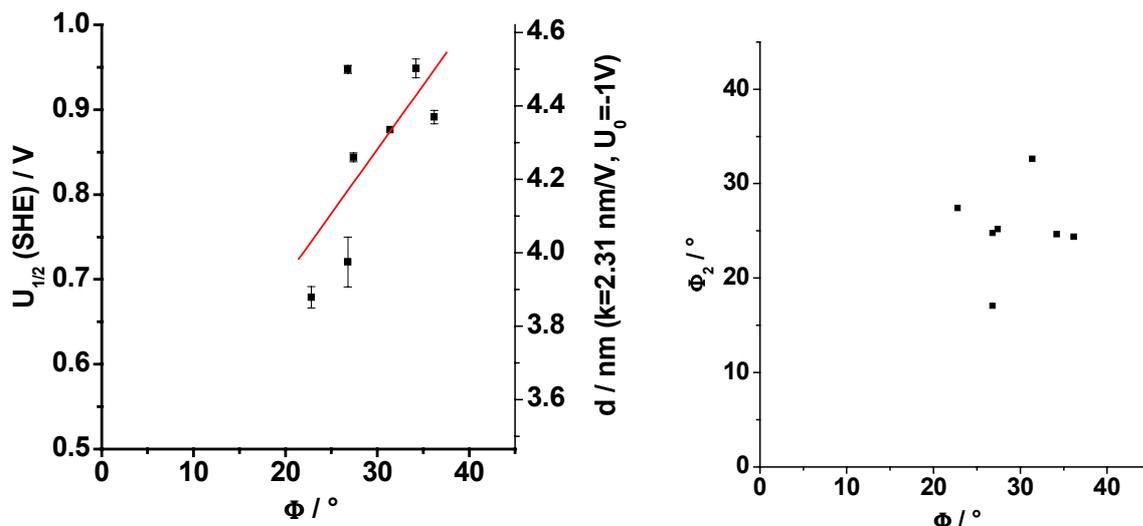


Abbildung 5-3: Korrelation zwischen Halbstufenpotential der Zyklovoltamogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s) auf Nb (s. Abbildung 5-2) und Φ (links) und Verteilung der kristallographischen Orientierungen der untersuchten Körner (rechts)

Der Mittelwert des Halbstufenpotential liegt bei 0.92 V SHE, was nach den hier ermittelten Oxidbildungskonstanten (2.3-2.4 nm/V, $U_0 = -1.012$ V) einer Schichtdicke von 4.4 nm entspricht und im Bereich der Literaturwerte 3-7 [PAT93], 6.7 [KLU93] und 3.6 [PIA90] liegt. Die Auftragung von Halbstufenpotential gegen den kristallographischen Winkel Φ zeigt eine deutliche Korrelation (s. Abbildung 5-3). Das Halbstufenpotential steigt mit zunehmendem Φ ($R=0.67$, $Y=15.15X + 398.1$) um durchschnittlich 15 mV (0.032 nm) pro Grad an.

Der maximale Unterschied der Halbstufenpotentiale beträgt hier 0.3V oder 0.6 nm, also 2-3 Monolagen Oxid. Durch eine gewagte Extrapolation lässt sich $U_{1/2}$ für den gesamten Winkelbereich von 0 bis 45° extrapolieren und entspricht 675 mV bzw. 1.42 nm Oxid. Ein

Messpunkt mit $\Phi = 26.8^\circ$ weicht besonders deutlich von der Gerade ab (s. Abbildung 5-3, links). Dieser Messpunkt weist aber auch mit Abstand den kleinsten Φ_2 auf und unterscheidet sich so signifikant von allen anderen Messpunkten. Diese Beobachtung legt nahe, dass ebenfalls eine Korrelation des Halbstufenpotentials mit Φ_2 existiert. Um diese Korrelation neben dem Einfluss von Φ zu finden, wurden Werte für $U_{1/2}$ aus der Regressions-Geradengleichung von den gemessenen $U_{1/2}$ -Werten subtrahiert und die Differenz gegen den (100)-Winkel aufgetragen. Die Steigung dieser Regressionsgerade (s. Abbildung 5-4) beträgt $-3.9\text{mV}/^\circ$ (0.008 nm Oxid) und ist damit um den Faktor 3.9 schwächer als die Korrelation mit Φ . In beiden Korrelationen (Abbildung 5-8 und 5-9) sinkt die Oxiddicke mit steigender Packungsdichte der Metalloberfläche. Offensichtlich hat also die Packungsdichte der Oxidoberfläche einen leicht hemmenden Einfluss auf die Bildung der anfänglichen Oxidschicht nach dem Elektropolieren.

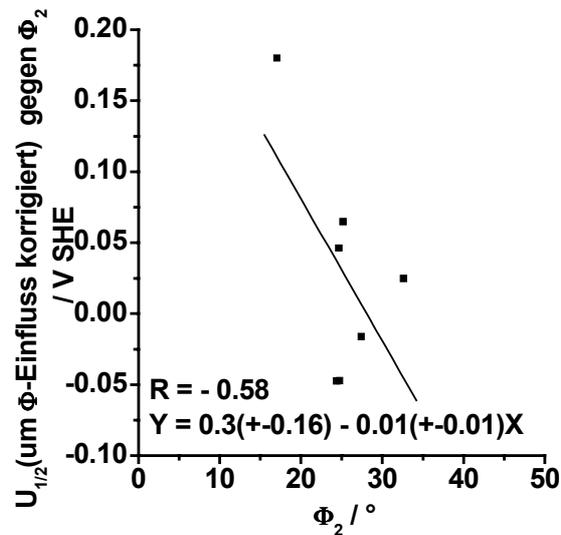


Abbildung 5-4: Fehler der linearen Regression in Abbildung 5-3 (links) gegen 100-Winkel

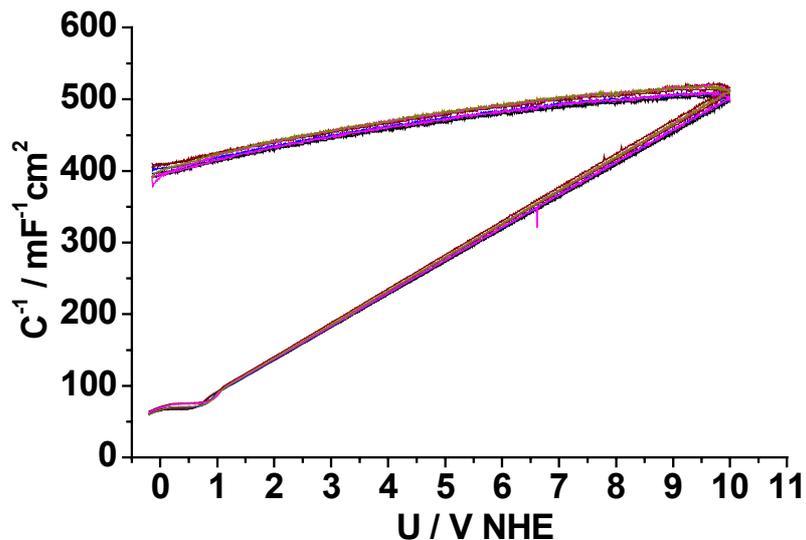


Abbildung 5-5: Verlauf der reziproken Kapazität aus Lock-In Kapazitätsmessungen während eines Zyklovoltamogramms (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Körnern einer Nb Grobkornprobe

Der Verlauf der $\frac{1}{C}$ - U -Kurven zeigt für alle Körner ein dielektrisches Verhalten und ergibt dementsprechend eine lineare Steigung, von der aus man auf das anfängliche Oxidbildungspotential U_0 extrapolieren kann (Abbildung 5-5). Dies bedeutet einen linearen Schichtbildungsfaktor und eine lineare Kapazität. Lediglich bei niedrigen Potentialen im anodischen Sweep, sowie im kathodischen Sweep zeigt sich der Aufbau einer Raumladung-Randschicht aufgrund der für Nioboxid typischen leichten n-Dotierung durch Nb^{4+} , besonders in der anfänglich gebildeten Oxidschicht [PIA90]. Die lineare Regression von $\frac{1}{C}$ gegen U wurde zwischen 1.5 und 10 V durchgeführt und lieferte Korrelationskoeffizienten zwischen 0.9995 und 0.99998. Die Auswertung aller Kapazitätskurven ergab gemäß Gleichung 5-9 eine mittlere Dielektrizitätszahl von 56.4, einen Oxidbildungsfaktor von 2.31 nmV^{-1} und ein Oxidbildungspotential von -1.012V SHE (-0.758 V HESS). Die gefundene Dielektrizitätszahl liegt etwas höher als der Wertebereich der Literatur ($\epsilon=41$ [WIT79], 41.4 [DIG73] [Woo67], 42 [RAN65], 46 [WIL87]), was aber auch auf eine zu niedrig angenommene Dichte (hier 4.47) zurückzuführen sein kann. Der kapazitiv ermittelte Oxidbildungsfaktor (s. Gleichung 5-5) entspricht mit 2.31nm/V den Literaturwerten (2.1 [VER63], 2.2 [JUL91], 2.3 [HAN61], 2.8 [PAT93], 2.6 [KLU93], 3.7 nm/V [WIL87]). Berechnet man den Oxidbildungsfaktor nur aus der Ladung der potentiodynamischen Oxidbildung, so resultiert ein etwas höherer Wert von 2.44 nm/V. Der coulometrische Oxidbildungsfaktor korreliert ($R=0.57$) mit Φ . Das mittlere Oxidbildungspotential U_0 von -0.758 V HESS weicht um 100mV vom aus thermodynamischen Daten berechneten Wert -0.65V [VET61] ab. Die extrapolierten Oxidbildungspotentiale stimmen bis auf ± 20 mV mit einem gemeinsamen Mittelwert von -1.012V SHE (-0.758 V HESS) überein und korrelieren weder mit kristallographischen Winkeln, noch mit den tabellierten Austrittsarbeiten für die metallischen Oberflächen.

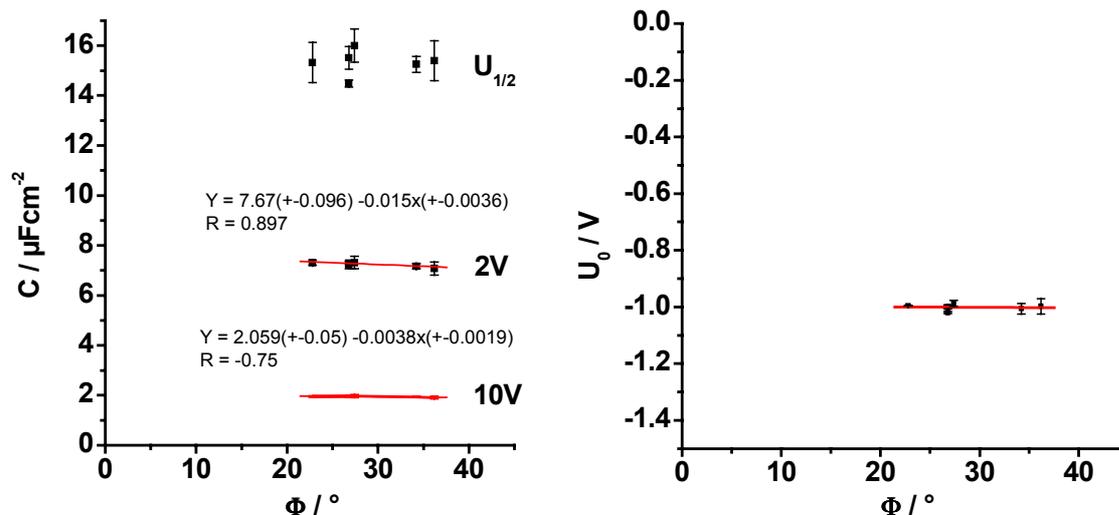


Abbildung 5-6: Kapazität an bestimmten Punkten der Zyklovoltamogramme auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Nb (s. Abbildung 5-5, links) und aus der Auftragung der reziproken Kapazität extrapoliertes Oxidbildungspotential U_0 (rechts)

Wegen der verschiedenen Startschichtdicken (ermittelt aus $U_{1/2}$) war eigentlich mit einer Korrelation zwischen der anfänglichen Kapazität C_{max} und Φ zu rechnen, was sich jedoch nicht bestätigt. Daraus folgt, dass sich neben der anfänglichen Schichtdicke die dielektrischen Eigenschaften doch leicht unterscheiden. Anodisiert man auf 10V, so gleichen sich die Kapazitäten der Oxidschicht an und die Standardabweichung sinkt von 9% auf 4%. Im Potentialbereich 2V und 10V ist $C(\Phi)$ etwa konstant. Bei 2V ist jedoch eine leichte Korrelation zwischen F und C zu erkennen, die etwa 5 % ausmacht. Das heißt, bei 2V ist die Kapazität der Oxidschicht auf der dichtest gepackten Fläche (111) ist um 5% höher als auf am wenigsten dicht gepackten Fläche (100), was sich entweder durch eine geringere Schichtdicke oder durch eine höhere Dielektrizitätszahl auf der dichtest gepackten Fläche erklären lässt. Bei der kapazitiv ermittelten Dielektrizitätszahl wurde jedoch keine ausgeprägte Korrelation mit Φ gefunden.

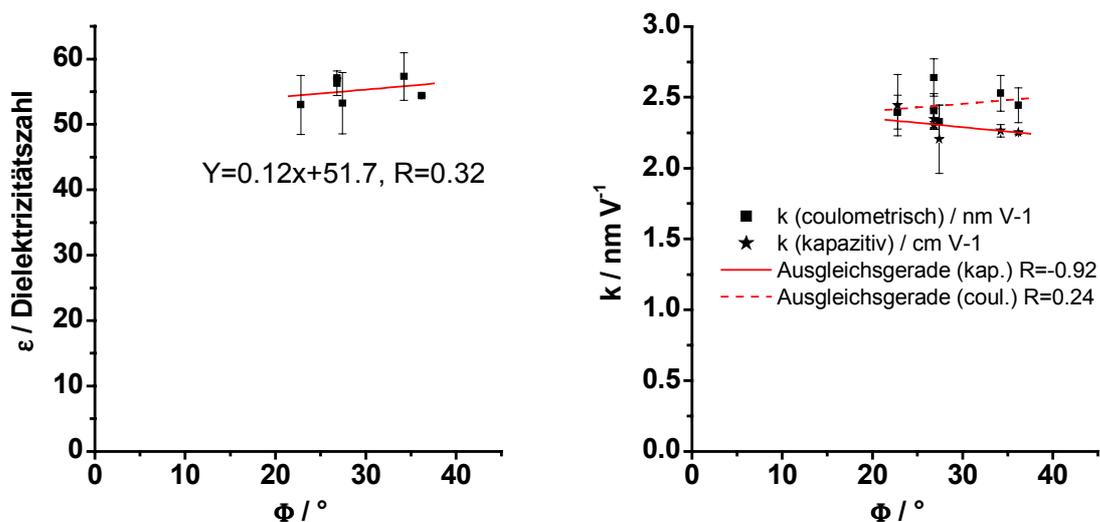


Abbildung 5-7: Aus Kapazitätsmessungen bestimmte Dielektrizitätszahlen (links) und kapazitiv sowie coulometrisch bestimmte Schichtbildungsfaktoren (rechts) von Oxidschichten auf Niob in Acetatpuffer pH6, 0.1 V/s

Tabelle 5-1: Ergebnisse von insgesamt 40 Zyklovoltamogrammen zur elektrochemischen Anisotropie auf Grobkorn-Niob in Acetatpuffer pH 6, 20°C, 0.1 V/s

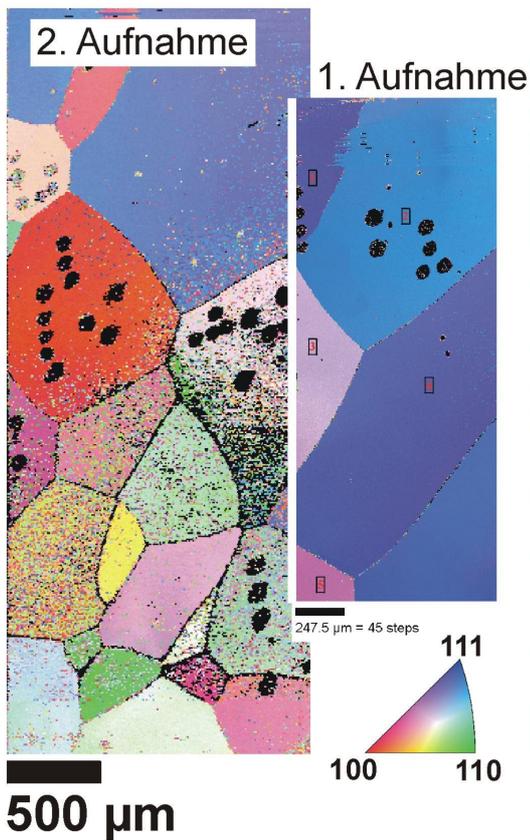
Größe	Mittelwert	Standardabw. für alle Orient.	Korrelation mit Φ	Korrelation mit Φ_2
$U_{1/2} / \text{mV}$	920	115	$18x + 313, R=0.68$	$y = -3.9x + 123$ $R = 0.52$
d_0 / nm	4.36	0.37		
$U_{\text{max}} / \text{mV}$	794	133	$14x + 559, R=0.76$	
$i_{\text{max}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	511	51	$5.2x + 378,$ $R=0.67$	
$i_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	408.7	20.6	$1.1x + 377, R=0.50$	
$q(10\text{V}) / \text{mCcm}^{-2}$	36.4	2.1	$0.05x+34.5, R=0.30$	
$k_{\text{ox}} (\text{coulometr.}) / \text{nm V}^{-1}$	2.44	0.13	$0.0076x + 2.206,$ $R=0.57$	
$C_{\text{max}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	15.8	1.3	-	
$C(2\text{V}) / \mu\text{F cm}^{-2}$	7.17	0.38	$-0.0145x + 7.674,$ $R=0.90$	
$C_{\text{min}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1.94	0.082	$-0.0038 + 2.06,$ $R=0.75$	
ϵ	56.4	4.6	$0.12x+51.7, R=0.32$	
$U_0 / \text{mV (SHE)}$	-1012	20	$-0.12-997.4, R=0.06$	
$k_{\text{ox}} (\text{kapazitiv}) / \text{nm V}^{-1}$	2.31	0.19	$-0.01+2.616, R=0.65$	

5.3.3 Das System Tantal/Tantaloxid

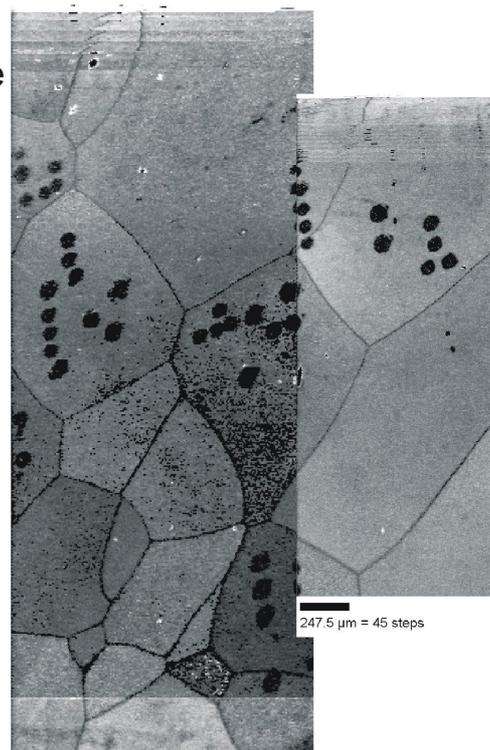
5.3.3.1 EBSD-Ergebnisse für Ta

Abbildung 5-1 zeigt die Oberfläche einer durch Schmelzen hergestellten Grobkorn-Tantalprobe in EBSD und Lichtmikroskopie. Die Probenoberfläche weist eine breite Orientungsverteilung auf, bei der sowohl (111)-nahe als auch (100)-nahe Orientierungen auftreten, die (110)-nahen Orientierungen aber etwas seltener sind. Wie auf Nb ist auch hier eine unterschiedliche Pattern-Qualität auf den verschiedenen Körnern zu beobachten. Allerdings schwankt die Pattern-Qualität zum Teil auch innerhalb der Körner. Tendenziell zeigen allerdings auch hier (100)-nähere (in Orientierungskarte rötlich) Orientierungen einen dunkleren Grauton, bzw. eine niedrigere Pattern-Qualität, was für eine größere Startschichtdicke spricht. Die Korngröße von durchschnittlich über 500 μm ermöglichte es, mehrere Messpunkte auf einem Korn zu platzieren. Es wurden zwei Messreihen im Abstand von zwei Tagen durchgeführt und die Probe zwischenzeitlich im Exsikkator aufbewahrt. Bei der ersten Messreihe an der frisch elektropolierten Probe wurden fünf verschiedene Körner mit einer 64 μm Kapillare adressiert. Für die zweite Messreihe wurde eine 39 μm Kapillare für Zyklovoltamogramme auf sieben verschiedenen Körnern verwendet.

Orientierungskarte



EBSD-Pattern-Qualität



Mikroskop. Bild

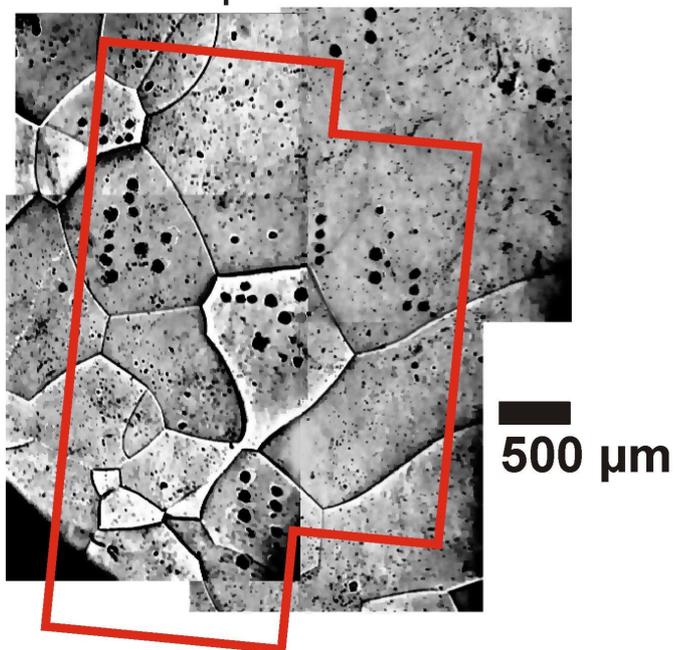


Abbildung 5-1: EBSD-Orientierungskarte (links oben), Pattern-Qualität (oben rechts) und kontrastverstärktes mikroskopisches Bild einer grobkristallinen Ta-Probe. Die Messpunkte sind als schwarze Flecken sowohl auf dem mikroskopischen Bild als auch auf den EBSD-Karten erkennbar. Die Probe wurde zwischen 1. und zweiter Aufnahme für eine Woche an trockener Luft gelagert und zeigt deshalb in der 2. Aufn. geringere Pattern-Qualität wegen Luft-Oxidbildung.

5.3.3.2 Zyklovoltamogramme von Ta

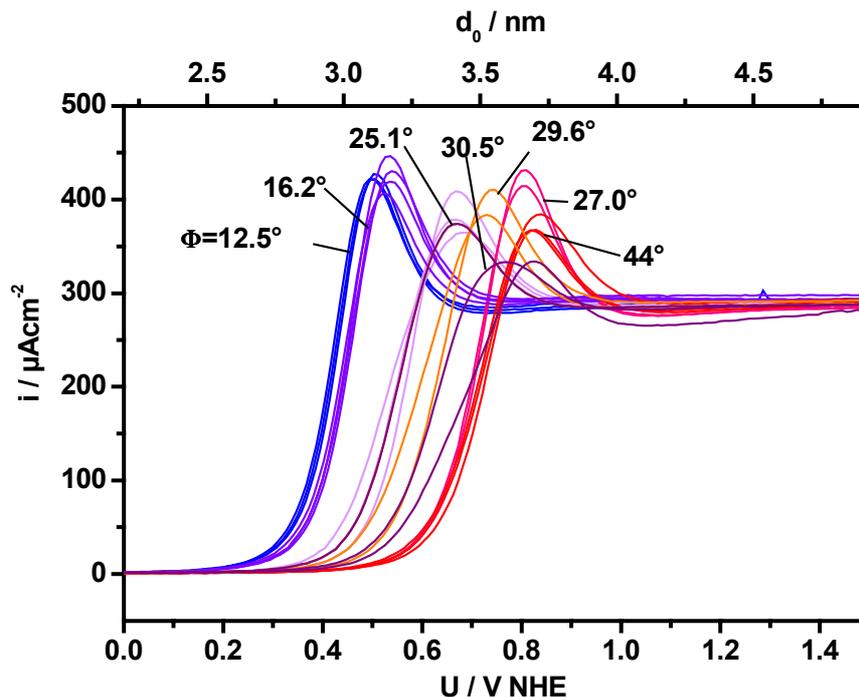


Abbildung 5-1: Erstes Zyklovoltamogramm nach dem Elektropolieren von verschiedenen Körnern auf grobkristallinem Ta (0.1 V/s, Acetatpuffer pH 6). Die Farben entsprechen Orientierung des jeweiligen Kornes nach der EBSD-Farbskala (s. Abbildung 5-1, blau=(111), rot=(100))

Die Auswertung der Zyklovoltamogramme mit Kapazitätskurven erfolgte durch Korrelation von coulometrischen und kapazitiven Daten wie die Auswertung der Nb-Zyklovoltamogramme (S. 66). Die ersten Zyklovoltamogramme nach dem Elektropolieren auf verschiedenen Körnern weisen einen definierten Overshoot und einen darauf folgenden Plateaustrom auf. Der relativ schmale Overshoot (Halbwertsbreite ca. 100 mV) spricht für eine homogene Schichtdickenverteilung auf der Probenoberfläche. Der Beginn der Oxidbildung ($U_{1/2}$) liegt in den Zyklovoltamogrammen von Abbildung 5-1 zwischen 390 und 700 mV (SHE), was Startschichtdicken von 2.8 bis 3.5 nm entspricht. Das Halbstufenpotential ist auf den einzelnen Körnern in verschiedenen Messungen fast gleich, unterscheidet sich aber von Korn zu Korn um mehrere 100mV, was die größere Standardabweichung des Halbstufenpotentials von 100mV erklärt. Es ist auffällig, dass Körner mit einem besonders kleinen Φ (blau) ein niedrigeres Halbstufenpotential als solche mit einem großen Φ (rot). Es besteht eine lineare Korrelation zwischen dem Halbstufenpotential, bzw. dem Potential des Overshoot und dem kristallographischen Winkel Φ (s. Abbildung 5-2). Die Unterschiede im Halbstufenpotential sind mit Unterschieden in der Schichtdicke gleichzusetzen, da das Halbstufenpotential ein gutes Maß für die Schichtdicke darstellt. Für die These, dass diese lineare Korrelation tatsächlich auf Unterschiede in der Schichtdicke zurückzuführen ist, spricht außerdem die Zunahme der maximalen Kapazität (Kapazität der Startschicht) C_{max} mit Φ (s. Abbildung 5-4). Die lineare Korrelation zwischen d und Φ macht bei Extrapolation auf den vollen Winkelbereich von 0 bis 45° einen Schichtdickenunterschied von 0.8 nm aus, was bei einer mittleren Startschichtdicke von 2.9 nm bereits 30% ausmacht.

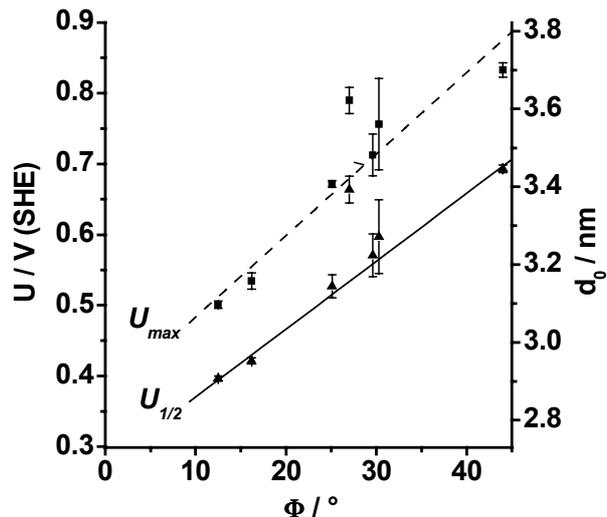


Abbildung 5-2: Halbstufenpotential und Potential des Overshoot des ersten Zyklovoltamogramms (bei 100 mV/s) nach dem Elektropolieren sowie daraus berechnete Startschichtdicken (vorausgesetzt U_0 : -1.2 V, k_{ox} =1.82 nm/V)

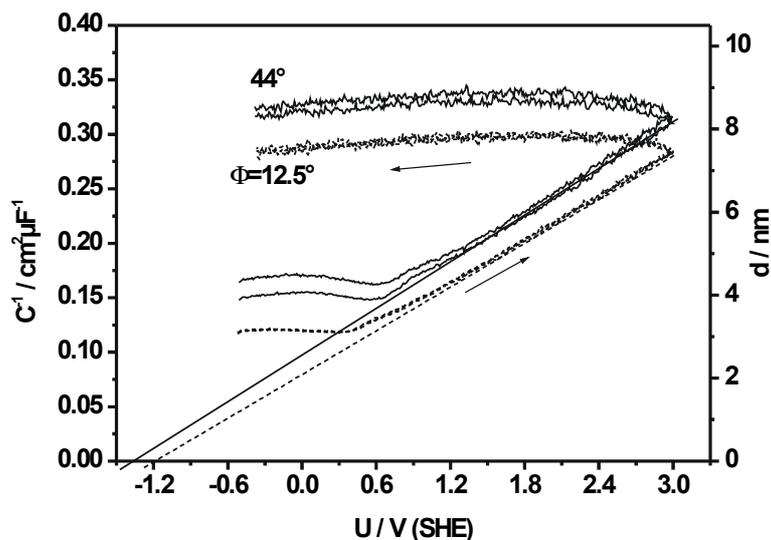


Abbildung 5-3: Reziproke Kapazität von Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf zwei verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Ta mit Extrapolation auf U_0 . Die Schichtdicken wurden für ϵ_{Ta} =29.5 angegeben

Der Verlauf der Kapazitätskurven Abbildung 5-3 zeigt wie erwartet das beinahe ideale dielektrische Verhalten des Oxids. Halbleitereffekte, wie sie bei Nb beobachtet wurden, sind hier nur andeutungsweise in einer leichten Krümmung der Kapazitätskurve bei niedrigeren Potentialen festzustellen.

Sowohl die maximale als auch die Kapazität bei 3V nehmen annähernd linear mit Φ ab. Für C_{max} konnte dieser Effekt mit Unterschieden im Halbstufenpotential in Verbindung gebracht und mit Schichtdickenvariation von 30% erklärt werden. Die systematische Abnahme der Kapazität bei 3V beträgt im Gegensatz zu den 40% (über den gesamten Winkelbereich von 45° extrapoliert) bei C_{max} immer noch 17%. Dieser Effekt lässt sich entweder ebenfalls durch eine mit zunehmender Packungsdichte (bzw. abnehmendem Φ) abnehmende Oxidbildungskonstante oder durch eine Zunahme der Dielektrizitätszahl des Oxides erklären.

Aus der reziproken Auftragung der Kapazität gegen das Potential lassen sich ein mittlere Oxidbildungsfaktor von 1.82 nm/V (+0.05), ein Oxidbildungspotential von -1.25 ± 0.07 V (SHE) bzw. -0.85 V (HESS), sowie eine Dielektrizitätszahl von 29.5 ± 2.1 berechnen. In der Literatur wurden für anodisch gebildetes Ta₂O₅ niedrigere Dielektrizitätszahlen zwischen 21 und 28 angegeben. Der Mittelwert von U_0 unterscheidet sich nur um 50 mV vom Literaturwert -0.80 V [MAC84] für polykristallines Ta. Auch der Oxidbildungsfaktor liegt im Wertebereich der Literatur ($k=1.29 - 2.38$ nm/V), wovon der von KLUGER [KLU93] mit der gleichen Methode gemessene Wert 1.8 nm/V dem gemessenen Mittelwert am nächsten kommt. Die große Variation der Literaturwerte für den Oxidbildungsfaktor lässt sich durch die sehr unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erklären unter denen gemessen wurden. So wirkt sich beispielsweise die Vorschubgeschwindigkeit stark auf den potentiodynamischen Oxidbildungsfaktor aus [PIL98]. Die mittlere Startschichtdicke von 2.9 nm liegt über dem Literaturwert von 2 nm [MAC84], was entweder auf die andere Zusammensetzung der Elektropolierlösung aber auch grundsätzlich andere Elektrolyten zurückzuführen sein kann. Hier wurde Acetatpuffer des pH 6 mit der Absicht verwendet, Korrosion, wie sie z.B. in der von anderen Autoren häufig verwendeten Schwefelsäure oder Perchlorsäure auftreten kann zu unterdrücken.

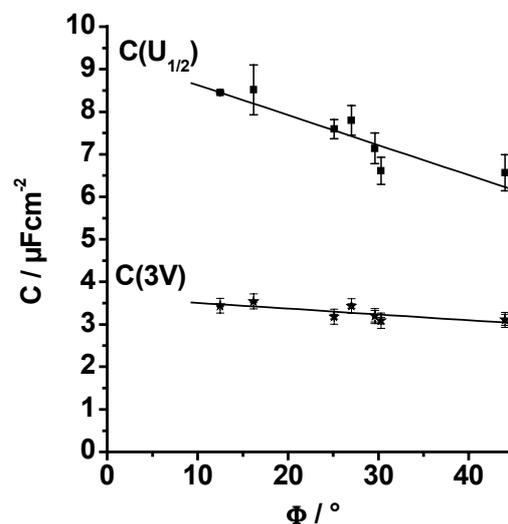


Abbildung 5-4: Kapazität vor der Oxidbildung $C_{(U_{1/2})}=C_{\max}$ und Kapazität am Umkehrpotential C_{\min} in Korrelation zu Φ_{111} . Aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH6, 0.1 V/s, 1kHz) auf Grobkorn-Ta

Bei einer statistischen Analyse zeigte sich, dass Oxidbildungsfaktoren und Dielektrizitätszahlen, von Körnern mit Φ oder der berechneten Oberflächenpackungsdichte korrelieren (s. Abbildung 5-5). Die Oxidbildungspotentiale (Abbildung 5-6) zeigen keine einfache Abhängigkeit von Φ , dennoch ist U_0 auf (111) an kleinsten und um 130 mV kleiner als auf (100). Bereits aus Abbildung 5-3 ist ersichtlich, dass (111)-nahe (blau) Körner nicht nur anfänglich eine niedrigere Schichtdicke besitzen, sondern dass diese auch langsamer ansteigt und zu einer geringeren Endschichtdicke führt. Dieser Effekt macht schließlich etwa 17% der Schichtdicke von 8 nm bei 3V aus. Alternativ lässt sich die Variation der Kapazität bei 3V bzw. die Variation des daraus berechneten Schichtbildungsfaktors mit einer Korrelation der Dielektrizitätszahl mit der Oberflächenpackungsdichte erklären (Abbildung 5-6). Dieses Ergebnis ist überraschend, da Tantal keine unterschiedlichen Interferenzfarben auf verschiedenen Körnern aufweist, die auf Unterschiede in der Oxiddicke schließen lassen würden. Letztlich kann diese Frage nur durch ellipsometrische Untersuchungen beantwortet werden, da mit diesem Verfahren Schichtdicken ohne zusätzliche Informationen zuverlässig und genau bestimmt werden können. Es bleibt aber das Ergebnis, dass erstens die

Startschichtdicke des Oxides auf dichter gepackten Kristallflächen geringer ist und dass ein Teil dieses Effektes bis zu höheren Schichtdicken erhalten bleibt.

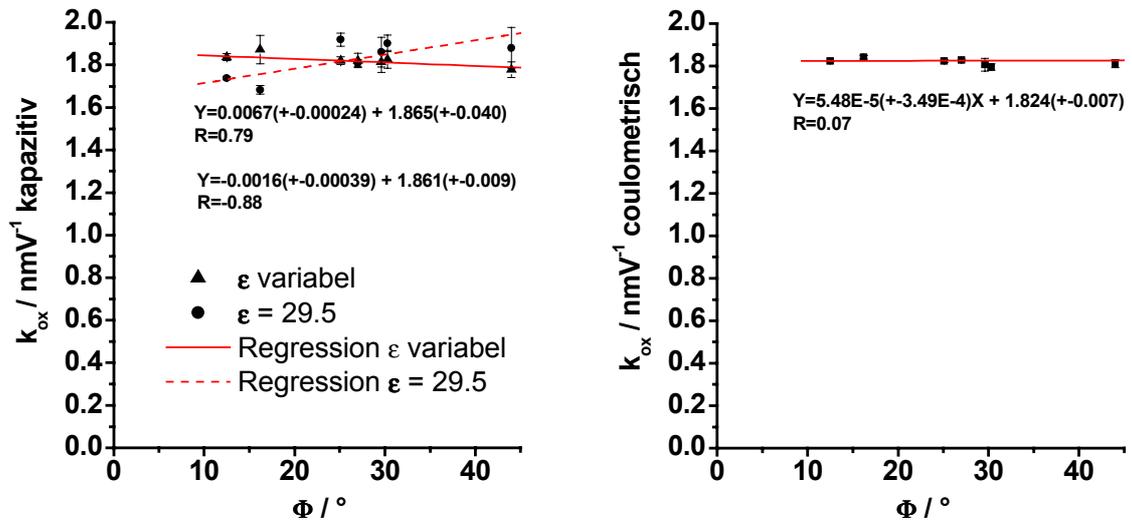


Abbildung 5-5: Aus der Kapazitätskurve (links) und der Ladung (rechts) berechnete Schichtbildungsfaktoren für Zyklovoltammogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Ta

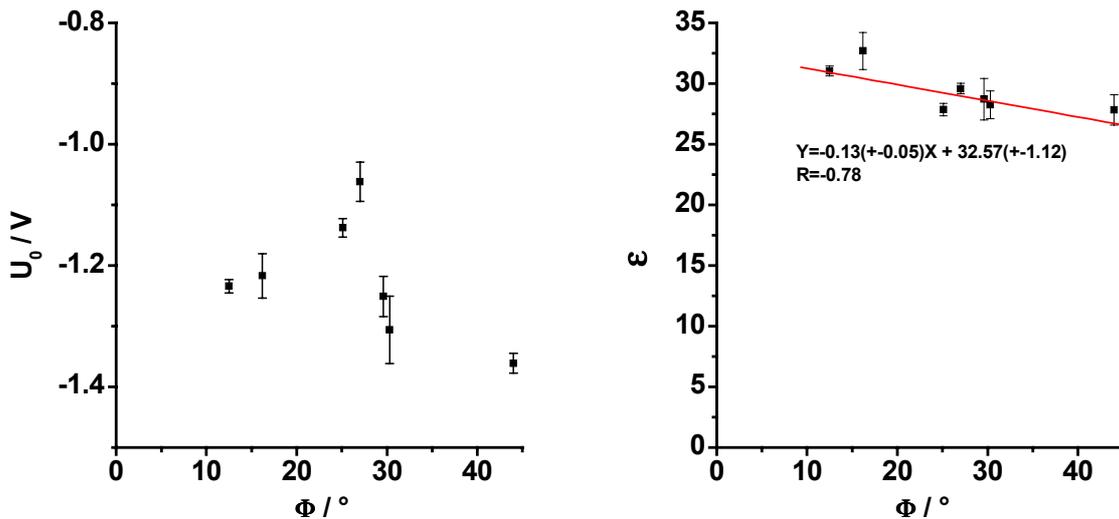


Abbildung 5-6: Extrapolierte Oxidbildungspotentiale (links) und aus Kapazitätskurven berechnete Dielektrizitätszahlen für Zyklovoltammogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Ta

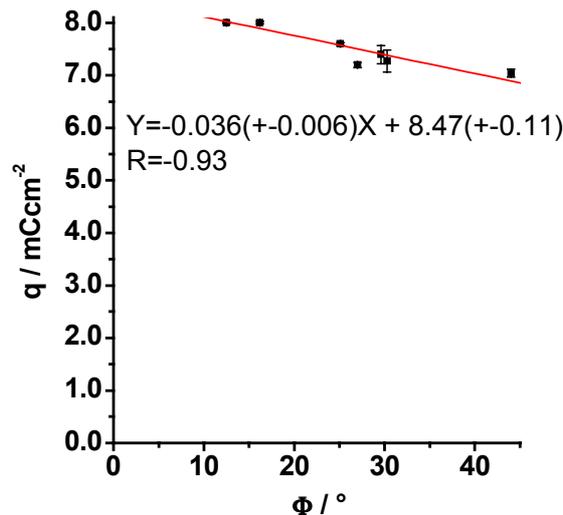


Abbildung 5-7: Gesamtladung von Zyklovoltammogrammen von -0.5 bis 3V für Zyklovoltammogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s , 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Ta

Tabelle 5-1: Ergebnisse von insgesamt 40 Zyklovoltammogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s , 1kHz) zur elektrochemischen Anisotropie auf Grobkorn-Ta, Geradengleichungen für Abhängigkeit vom Winkel x / Grad

Größe	Mittelwert	Standardabw. für alle Orient.	Korrelation mit ϕ
$U_{1/2} / \text{mV}$	555	106	$y = 11.5x + 368, R=0.97$
d_0 / nm	2.91	0.2	$y = 0.0175x + 2.685, R=0.97$
$U_{\text{max}} / \text{mV}$	687	116	$y = 9.6x + 274, R=0.989$
$i_{\text{max}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	390	29	
$i_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	301	11	
$q(3\text{V}) / \text{mCcm}^{-2}$	7.50	0.36	$y = 0.036x + 8.47, R=-0.93$
$k_{\text{ox}} (\text{coulometr.}) / \text{nm V}^{-1}$	1.82	0.02	$y = 5.48 \cdot 10^{-5}x + 1.824, R = 0.07$
$C_{\text{max}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	7.53	0.78	$y = -0.071x + 9.33, R=-0.96$
$C(2.5\text{V}) / \mu\text{F cm}^{-2}$	3.38	0.25	
$C_{\text{min}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	3.29	0.18	$y = -0.013x + 3.64, R=-0.77$
ϵ	29.5	2.1	$y = -0.13x + 32.57, R = -0.78$
$U_0 / \text{V (SHE)}$	-1.206	0.086	-
$k_{\text{ox}} (\text{kapazitiv, } \epsilon \text{ variabel}) / \text{nm V}^{-1}$	1.82	0.05	$y = -0.0016x + 1.861, R = -0.88$
$k_{\text{ox}} (\text{kapazitiv, } \epsilon \text{ konst})$			$y = 0.0067x + 1.865, R = 0.79$

5.4 Anisotrope Metalle Zr, Hf mit kristalliner Oxidschicht

5.4.1 Das hexagonale Kristallsystem

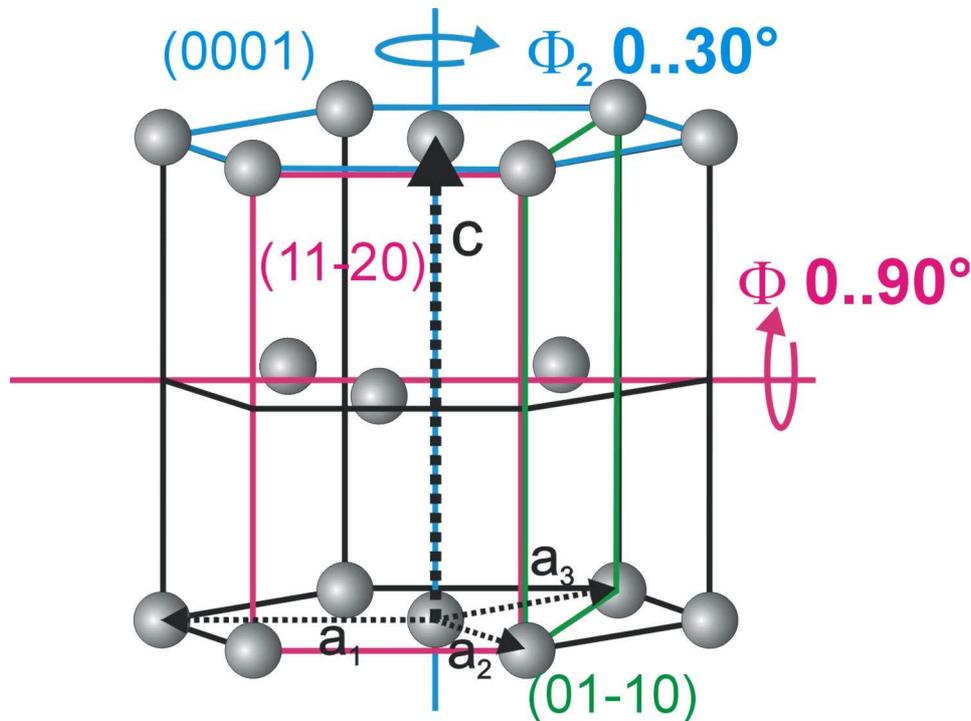
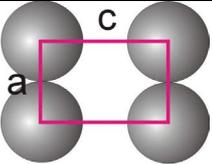
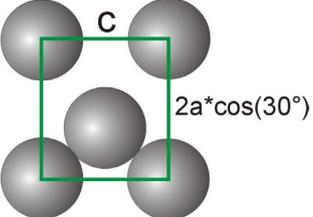
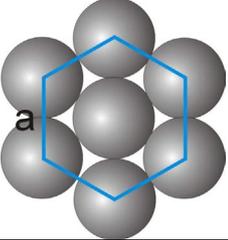


Abbildung 5-1: Ausschnitt aus der hexagonalen Kristallstruktur mit kristallographischen Achsen und Oberflächen

Das hexagonale Kristallsystem ist anisotrop, d. h. die räumliche Verteilung der Atome ist nicht in allen Richtungen gleich. Diese Anisotropie ermöglicht z.B. die Bestimmung des Winkels zur c -Achse einer Oberfläche mittels Ellipsometrie.

Der Unterschied in der Packungsdichte zwischen dichtest gepackter (0001) und am wenigsten dicht gepackter Kristallfläche (10-10) entspricht bei Zr und Hf einem Faktor von 1.8. Die Packungsdichten beider weniger dicht gepackten Orientierungen (10-10) und (11-20) unterscheiden sich dagegen nur um 15%. Die Häufigkeitsverteilung der Flächen (0001):(10-10):(11-20) beträgt 1:3:3, es existiert also ein deutliches Übergewicht der weniger dicht gepackten Flächen.

Tabelle 5-1: Struktur, kristallographische Winkel und Packungsdichte verschiedener Normalflächen von Zr und Hf

Orientierung	Oberflächenstruktur	Packungsdichte / Atome cm^{-2}
(01-10) $\Phi = 90^\circ$ $\Phi_2 = 0^\circ$ EBSD- Farbcode: blau		Zr: $0.60 \cdot 10^{15}$
(11-20) $\Phi = 90^\circ$ $\Phi_2 = 30^\circ$ grün		Zr: $0.69 \cdot 10^{15}$
(0001) $\Phi = 0^\circ$ $\Phi_2 = 0-30^\circ$ (irrelevant) rot		Zr: $1.10 \cdot 10^{15}$

Für die vollständige Indizierung des hexagonalen Kristallsystems reichen eigentlich drei Indizes, da nur zwei a-Achsen benötigt werden (s. Abbildung 5-1), um einen Vektor in der Ebene zu definieren. Die vierfache Indizierung der Kristallflächen im hexagonalen Kristallsystem ist also unnötig, trotzdem soll dieser Brauch hier fortgeführt werden, um den Vergleich mit Literaturwerten zu ermöglichen.

5.4.2 Das System Zirkonium/Zirkoniumoxid

Der starke Einfluss der Substratorientierung auf die Oxidbildung des Zirkonium wurde besonders von [SCH97] mit Hilfe der Photolackmethode in Verbindung mit ellipsometrischen Messungen untersucht. Daher ist dieses System zum einen ein Modellsystem und kann auch zur Überprüfung der eigenen Messgenauigkeit verwendet werden, zum anderen sind auch neue Ergebnisse zu erwarten, da die Anwendung von EBSD die Möglichkeit bietet, nicht nur die Abhängigkeiten vom kristallographischen Winkel Φ , sondern auch Φ_2 zu untersuchen, auf den [SCH97] nicht näher eingegangen ist. Außerdem bedingt die Fotolackmethode die Behandlung des Lackes mit einem alkalischen Entwickler, der zu einer Korrosion der anfänglichen Oxidschicht führen kann. Zudem neigt ZrO_2 laut POURBAIX-Diagramm unterhalb von pH 4 und oberhalb von pH 13 zur Korrosion, was eine Verwendung eines neutraleren Elektrolyten sinnvoll erscheinen lässt. Zur Vermeidung von Korrosion wurden die Zyklovoltamogramme daher weiterhin in Acetatpufferlösung pH 6 durchgeführt.

5.4.2.1 EBSD-Ergebnisse

Abbildung 4-6 zeigt eine EBSD-Karte einer elektrolytierten Zr-Grobkornprobe, die durch Schmelzen und anschließendes Tempern hergestellt wurde. Die Kornstruktur zeigt als deutliches Merkmal der Rekristallisation große, runde Korngrenzen in die parallele Bänder von zwillingsähnlichen Strukturen eingebettet sind. Innerhalb eines Kornes verlaufen die Subkörner oder Bänder einer Orientierung, z.B. rot = (0001) parallel. Diese besondere

Kornstruktur liegt in dem Herstellungsverfahren und den verschiedenen Modifikationen von Zr begründet. Beim Erstarren einer Schmelze von Zr entstehen zunächst relativ große Körner der oberhalb von 870°C stabilen kubischen Struktur. Beim Abkühlen unterhalb der Umwandlungstemperatur deformiert sich die kubische Elementarzelle und wandelt sich in die hexagonale Elementarzelle um. Dabei wird zwar ein Teil der Symmetrie des kubischen Gitters gebrochen, die Deformation kann aber nur in ganz bestimmter Richtung des Kristallgitters erfolgen, wodurch wenige verschiedene Orientierungen entstehen, die zufällig vermischt sind. Nach dem plötzlichen Abkühlen entsteht so eine Streifenstruktur, die durch Tempern unterhalb der Rekristallisationstemperatur zur Ausbildung von größeren, zwillingsähnlichen Kristalliten gebracht werden kann, wie sie hier vorgefunden wurden [GMEZR].

EBSD Orientierung

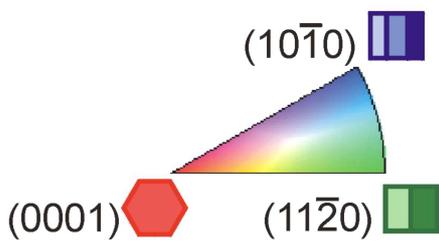


1mm

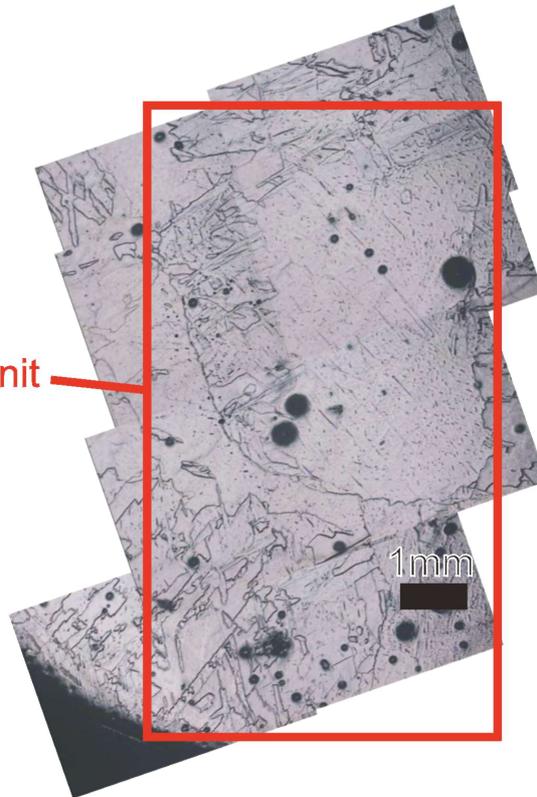
EBSD Patternqualität



1035.0 μm = 45 steps



lichtmikroskopisches Bild



EBSD-Ausschnitt

Abbildung 5-1: EBSD-Orientierungskarte und Patternqualität einer geschmolzenen und dann nachgetemperten Zr-Probe. (Beschleunigungsspannung 23 kV / Spotsize 4.6/ Strahlstrom 30 μA / 70° Probentisch / 10° Kamera)

Besonders vorteilhaft an der zufälligen Orientierungsverteilung dieser Probe ist, dass einige Kornorientierungen den hexagonalen Elementarflächen (0001) „rot“, $(11\bar{2}0)$ „grün“ und $(10\bar{1}0)$ „blau“ sehr nahe kommen. Qualitativ betrachtet ist die Pattern-Qualität auf roten (0001)-nahen Körnern deutlich besser als auf grünen $(11\bar{2}0)$ -nahen Körnern. Dies steht im Einklang mit der schon auf Nb und Ta gefundenen Regel, dass die Startoxidschicht auf weniger dicht gepackten Kristallflächen wie hier $(11\bar{2}0)$ - dicker ist als auf dichter gepackten Flächen wie hier (0001).

Tatsächlich lassen sich diese qualitativen Beobachtungen auch quantitativ belegen. Hierzu wurde die Pattern-Qualität des EBSD-Bildes für einzelne Körner gemittelt und als Funktion des Winkels Φ in Abbildung 5-2 aufgetragen. Es zeigt sich ein deutliches Maximum der Patternqualität etwa bei $\Phi=30^\circ$. Kristallographische Winkel um 80° weisen eine um 70% niedrigere Pattern-Qualität auf, als im Maximum. Für $\Phi<30^\circ$ ist wieder eine deutliche Abnahme der Pattern-Qualität von 15% gegenüber dem Maximum zu beobachten.

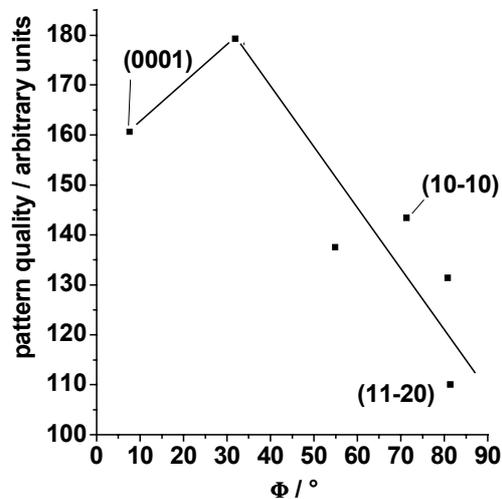


Abbildung 5-2: Gemittelte EBSD-Pattern-Qualität als Funktion des kristallographischen Winkels Φ für verschieden orientierte Körner auf Grobkorn-Zr

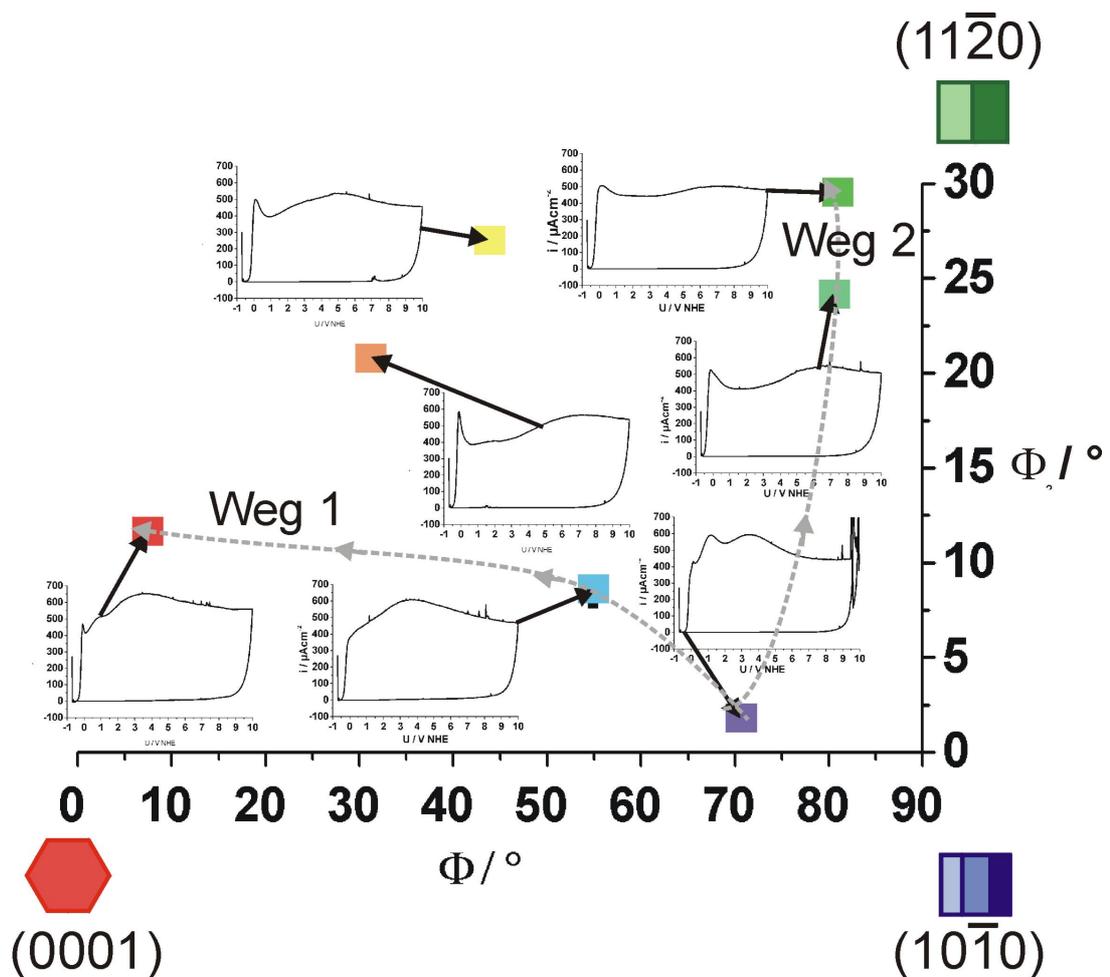


Abbildung 5-3: Zuordnung verschiedener Zyklovoltamogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s) auf verschiedenen Körnern von Grobkorn-Zr zu ihren Kristallorientierungen

Da es sich bei der Oberflächenorientierung auch hier um ein zweidimensionales Problem handelt, sind die Zyklovoltamogramme auf verschiedenen Kristallorientierungen entsprechend der Winkel Φ und Φ_2 in ein inverses Poldiagramm eingeordnet. Man erkennt anhand von Abbildung 5-1, dass der Verlauf der Zyklovoltamogramme von der Substratorientierung abhängt. Um den Einfluss eines kristallographischen Winkels unabhängig vom zweiten kristallographischen Winkel zu untersuchen, sollte man Zyklovoltamogramme vergleichen, die sich in einem Winkels zwar unterscheiden, aber hinsichtlich des zweiten Winkels möglichst gleich sind. Bei dieser Orientierungsverteilung der Messungen wurden daher zwei Gruppen von jeweils drei Zyklovoltamogrammen verglichen:

- Weg 1 zeigt den Weg von großem Φ (71°) zu kleinem Φ von (7°), also von niedriger zu hoher Packungsdichte, während sich die drei Messungen hinsichtlich Φ_2 nur um 10° unterscheiden.
- Entlang von Weg 2 ändert sich Φ nur von 71° zu 81° während Φ_2 von 1.5° bis 29° variiert, so dass die sichtbaren Unterschiede auf den Einfluss von Φ_2 zurückzuführen sind.

Alle hier dargestellten Zyklovoltamogramme zeigen als gemeinsames Merkmal ein breites Maximum des Stromes bei Potentialen zwischen 3 und 7 V. Außerdem ist bei einigen Zyklovoltamogrammen ein zweites Maximum bei etwa 1.5 V und in manchen Fällen auch ein Overshoot, sowie ein Plateaubereich zu erkennen. Im Wesentlichen lässt sich der Strom als

Hochfeld-Oxidbildungs-Strom auffassen, da die $1/C$ -Kurven mit den Ladungskurven linear übereinstimmen (Abbildung 5-2, Abbildung 5-3). Nebenreaktionen wie z.B. O_2 -Entwicklung als Ursache für die Strompeaks sind also auszuschließen.

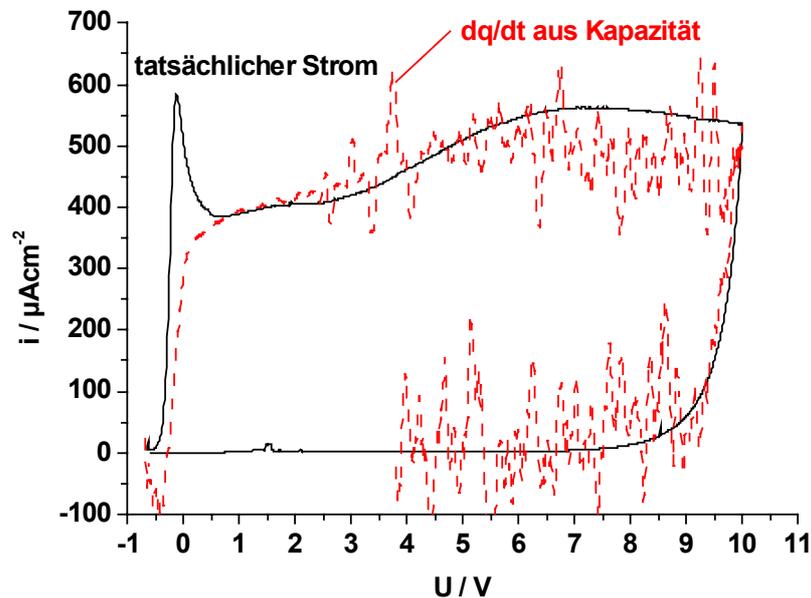


Abbildung 5-4: Vergleich von kapazitivem Strom und aus der Kapazität von Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf Zr mittels Schichtbildungsfaktor und angepasster Dielektrizitätszahl berechnetem Oxidbildungsstrom (vgl. Kap. 4.2 S.32))

5.4.2.2 Der Einfluss von Φ

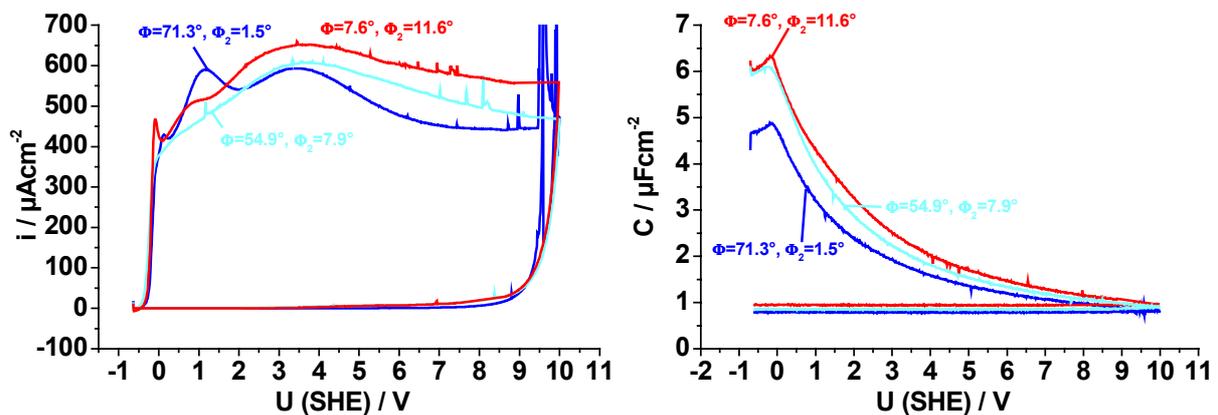


Abbildung 5-1: Vergleich von Zyklovoltamogrammen und Kapazitätskurven (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr bei Variation von Φ unter annähernd konstantem Φ_2 entlang Weg 1 aus Abbildung 5-3

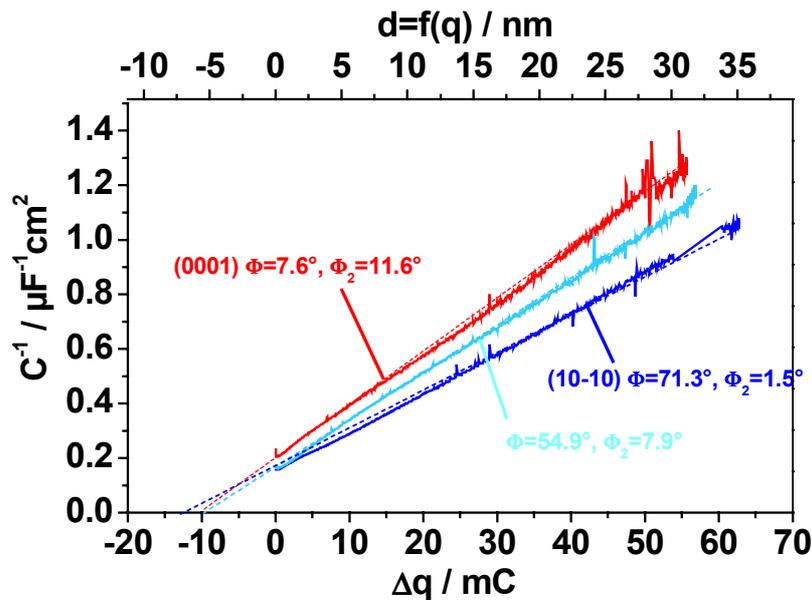


Abbildung 5-2: Aus Zyklovoltammogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr berechnete Auftragung der reziproken Kapazität gegen q für verschiedene Φ

Der Einfluss von Φ sollte den Einfluss der kristallographischen Packungsdichte widerspiegeln, da diese von $1.10 \cdot 10^{15}$ bei (0001), $\Phi=0$ um 45 % zu $0.60 \cdot 10^{15}$ bei $\Phi=90^\circ$ bei (10-10) bzw. $0.69 \cdot 10^{15}$ bei (11-20) abnimmt. [SCH97] hat außerdem gezeigt, dass sehr kleine Winkel Φ eine Kristallisation des Oxids verhindern. Die Zyklovoltammogramme in Abbildung 5-1 zeigen eine deutliche Abnahme des Plateaustromes mit steigendem Φ . Gleichzeitig bleiben sowohl Halbstufenpotential, als auch Lage des breiten Maximums nahezu unverändert. Dennoch ist die anfängliche Kapazität auf dem (0001)-nächsten Korn mit der größten Oberflächenpackungsdichte, um 25% höher als auf dem (10-10)-nahen Korn, was für eine geringere Startschichtdicke oder eine höhere Dielektrizitätszahl spricht. Tatsächlich ist ϵ auf dem (0001)-nahen Korn mit dem Wert 44 von allen Messungen am größten, was sich mit den Ergebnissen von [SCH97] deckt, der in 1N H_2SO_4 auf (0001) den höchsten Wert für ϵ von 60 gefunden hatte. Die Oxidbildungskonstante ist hier erstaunlicherweise auf (0001) mit 3.4 nm/V sogar größer als auf (10-10) mit 3.2 nm/V, stimmt aber nicht mit den Ergebnissen von [SCH97] überein, der erstens insgesamt niedrigere Oxidbildungskonstanten von 1.95-2.8 nm/V und zweitens für (0001) den Wert 2.2 nm/V gefunden hatte. Allerdings war auch nach seinen Messungen der Schichtbildungsfaktor auf (0001) noch immer größer als auf (11-20) mit 1.95 nm/V. Wie aus Abbildung 5-3 hervorgeht, steigt mit sinkendem Φ das aus der Kapazitätskurve extrapolierte U_0 von -2.3 V auf -1.5 V an. Wenn man den Wert von -1.5 V als U_0 für ein amorphes und den Wert von -2.3 bis -2.4 V für ein kristallines Oxid annimmt, so muss bei der Umwandlung von amorphem in kristallines Oxid neues Oxid gebildet werden, um diese Differenz von 0.8-0.9 V auszugleichen. Diese Differenz der U_0 von amorphem und kristallinem Oxid könnte das breite Maximum als Umwandlungspeak zweier Oxidstrukturen mit unterschiedlichen U_0 erklären.

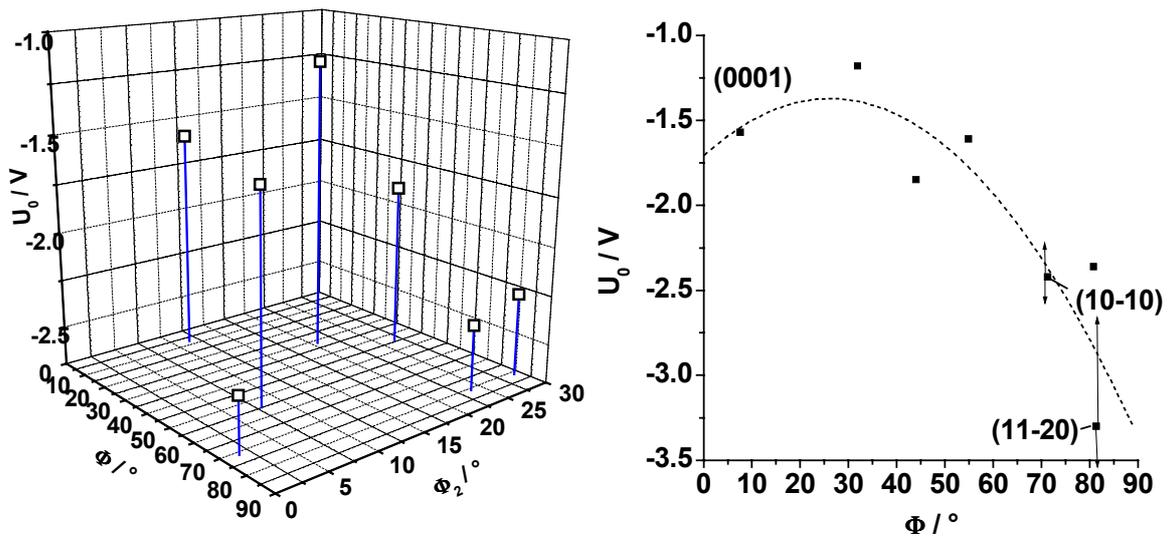


Abbildung 5-3: Aus Kapazitätskurven, z.B. Abbildung 5-3, (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) extrapoliertes U_0 von Zr als Funktion beider kristallographischer Winkel

5.4.2.3 Der Einfluss von Φ_2

Da sich die Kristallflächen (11-20) und (10-10) zwar hinsichtlich ihrer Struktur, doch nur wenig bezüglich ihrer Packungsdichte unterscheiden, sollte der Einfluss von Φ_2 eher Aufschluss über die Bedeutung der Oberflächenstruktur auf die Oxidbildung geben.

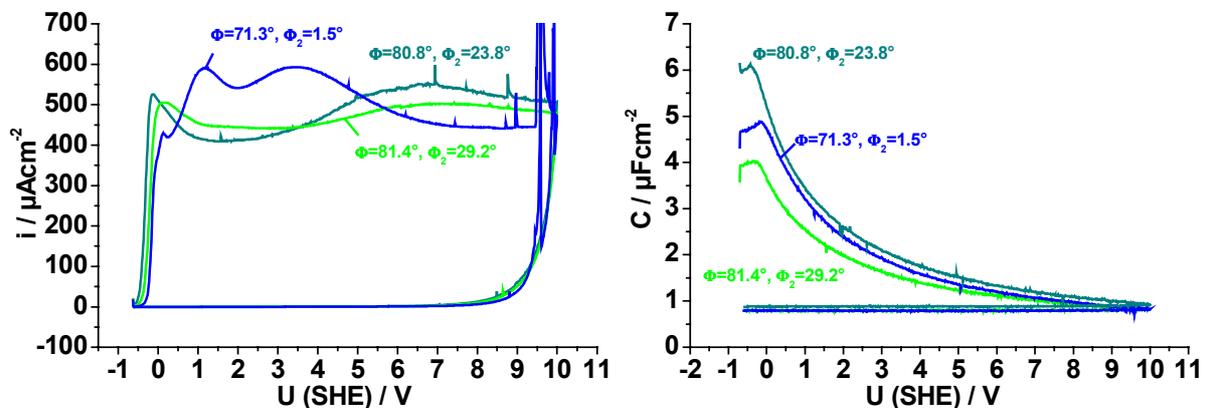


Abbildung 5-1: Vergleich von Zyklovoltamogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) und Kapazitätskurven von verschiedenen Orientierungen auf Grobkorn-Zr bei Variation von Φ bei ähnlichen Φ_2 entlang Weg 1 aus Abbildung 5-3

Das Zyklovoltamogramm in Abbildung 5-1, dessen Orientierung der am wenigsten dicht gepackten (10-10) mit $F=71^\circ$ und $F_2=1.9^\circ$ am nächsten ist weist direkt anodisch vom Overshoot einen breiten Strompeak bei etwa 1V auf, auf den ein zweiter breiterer Strompeak bei 3.5 V folgt, an den sich der für Hochfeldwachstum typische Plateaubereich anschließt. Betrachtet man die Veränderung der Zyklovoltamogramme entlang Weg 2 also bei großen Φ und steigenden Φ_2 so beobachtet man, dass sich das 2. breite Maximum des (10-10)-nahen Zyklovoltamogramme zu höheren Potentialen verschiebt und flacher wird, während das 1. breite Maximum sich entweder weit nach vorne zum Overshoot verlagert oder ganz verschwindet. Die Kapazitätskurven zeigen bei kleinem Φ_2 eine steilere Abnahme und eine

größere Anfangskapazität. Zusammen mit der geflossenen Ladung ergibt sich für kleine Φ_2 eine größere Oxidbildungskonstante von 3.2 nm/V bei $\Phi_2=1.9^\circ$ gegenüber 2.37 nm/V bei $\Phi_2=29.2^\circ$. Außerdem geht die berechnete Dielektrizitätszahl von 38 bei $\Phi_2=1.5^\circ$ auf 25 bei $\Phi_2=29.2^\circ$ zurück. Abbildung 5-2 zeigt, dass die Lage des breiten Maximum hauptsächlich mit Φ_2 korreliert und fast nicht mit Φ . Dies zeigt, dass Φ_2 einen deutlich positiven Einfluss auf die Oxidbildung hat.

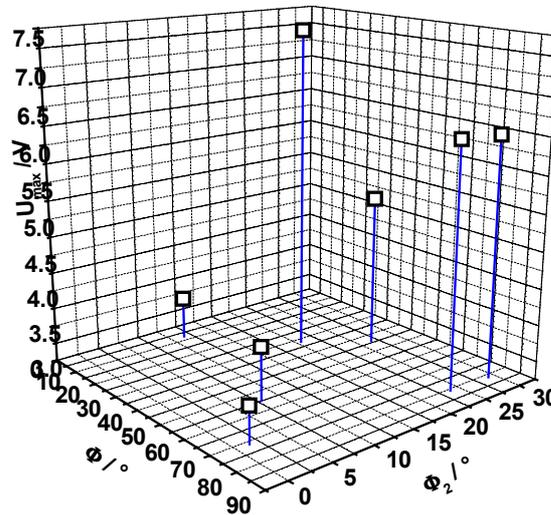


Abbildung 5-2: Potential des breiten Maximum in Zyklovoltamogrammen von Zr (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, -0.5 bis 10 V) als Funktion beider kristallographischer Winkel

Dieser starke Einfluss von Φ_2 auf das elektrochemische Verhalten deckt sich mit dem von DAVEPON gefundenen großen Einfluss von Φ_2 auf die Oxidbildung von Ti. Wegen der geringen Unterschiede in der Oberflächenpackungsdichte von nur 15% ist anzunehmen, dass dieser Einfluss auf strukturelle Wechselwirkungen zwischen Oxid- und Oberflächenstruktur zurückzuführen ist. Das Auftreten von Strommaxima ist ein Zeichen für die plötzliche Überwindung einer kinetischen Hemmung und die Umwandlung des Oxides in eine andere, leichter wachsende Struktur. Bei kristallinen Oxiden wie denen des Zr liegt es nahe, diesen Übergang als den Übergang von amorpher zu epitaktisch kristalliner Oxidstruktur zu sehen.

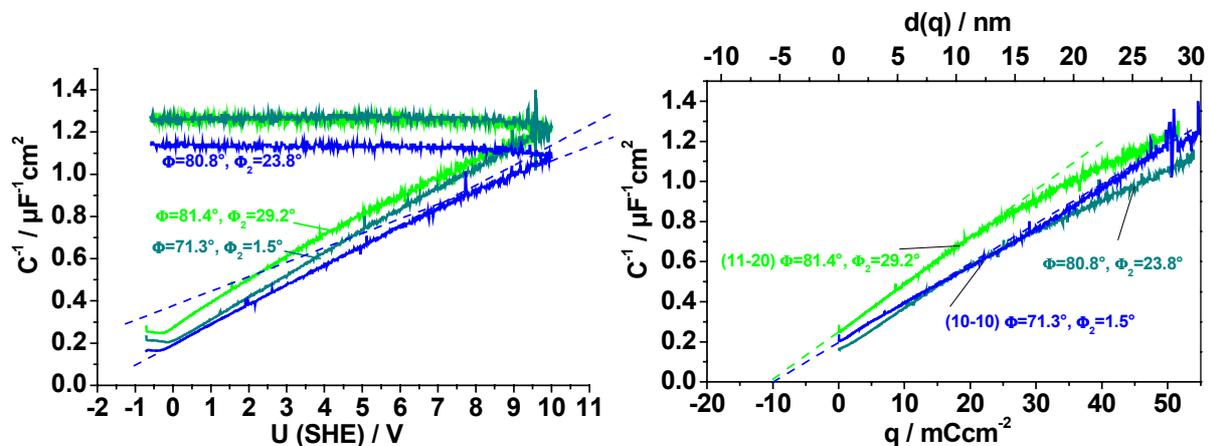


Abbildung 5-3: Auftragung der reziproken Kapazität gegen das Potential (links) und gegen die anodische Ladung q (rechts). Aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr

5.4.2.4 Ergebnisübersicht und Vergleich mit der Literatur

Grundsätzlich sind bei den Eigenschaften der Oxidschicht im Vergleich zu Literaturwerten leichte Unterschiede zu erwarten, da bislang überwiegend, bis auf die Arbeit von MOEHRING, Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet worden war. Tatsächlich fand MOEHRING auf einem einzelnen Korn unter Bedingungen, die bis auf den unterschiedlichen Elektrolyten mit denen von [SCH97] vergleichbar waren, höhere coulometrische Oxidbildungsfaktoren von bis zu 3.3 nm/V statt [SCH97] 2.32 nm/V. Dieser Vergleich zeigt, wie wichtig der Einfluss des Elektrolyten und der Präparation ist. Messungen auf polykristallinen Proben sollten außerdem höchstens mit dem Mittelwert der kornabhängig gemessenen Eigenschaften übereinstimmen, da die Variation der Eigenschaften auf verschiedenen Körnern teilweise sehr groß ist. Auch dann ist wegen der begrenzten Zahl der Körner nicht sichergestellt, dass der Mittelwert aller Orientierungen repräsentativ für eine polykristalline Probe ist.

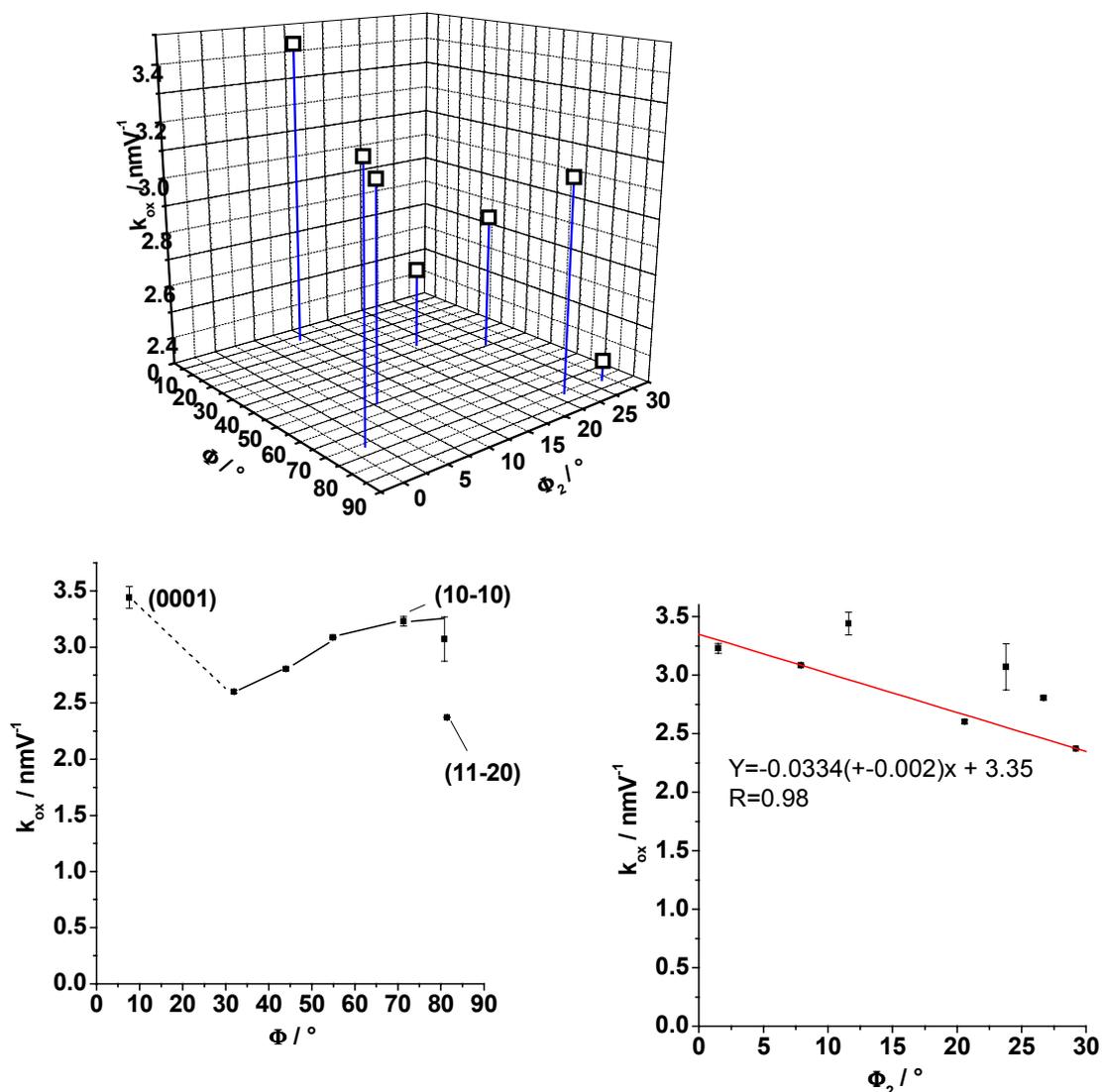


Abbildung 5-1: Oxidbildungsfaktor aus Zyklovoltamogrammen auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) als Funktion beider kristallographischer Winkel in 3D-Darstellung und als 2D-Projektion für jeweils einen Winkel

Besonders aussagekräftig über die Eigenschaften der Oxidschicht sind die Oxidbildungsparameter Oxidbildungsfaktor k_{ox} , Dielektrizitätszahl ϵ und Oxidbildungspotential U_0 . In den kornabhängigen Messungen variierte der Oxidbildungsfaktor bis 10V zwischen 3.5 nm/V und 2.37 nm/V (MOEHRING 2.13-3.30 nm/V (3V); [SCH97] coulometrisch 2.12-2.32nm/V (10V), ellipsometrisch 1.95-2.9 nm/V) und stimmt damit gut mit den Werten von MOEHRING überein, wobei sich seine leicht geringeren Oxidbildungsfaktoren entweder durch andere Kornorientierungen oder das geringere Endpotential erklären lassen. Die signifikant kleineren Werte von [SCH97] könnten auf einen Einfluss des stark sauren Elektrolyten und die damit verbundene Korrosion zurückzuführen sein. Der höchste Schichtbildungsfaktor von 3.4 nm/V wurde auf der (0001)-Orientierung gefunden. Zugleich besitzt diese Orientierung das am weitesten kathodische Halbstufenpotential $U_{1/2}$ mit -120mV , was für eine anfänglich gehemmte, dann aber verstärkte Oxidbildung spricht. Nach [SCH97] war der coulometrische Schichtbildungsfaktor auf (0001) zwar mit auch 2.26 nm/V zwar leicht über dem Wert auf (11-20) von 2.20 nm/V, jedoch auf (01-11) ($\Phi=$) mit 2.32 nm/V an größten. Der Oxidbildungsfaktor korreliert mit Φ_2 , jedoch nur im Bereich zwischen 30 und 70° mit Φ (s. Abbildung 5-1).

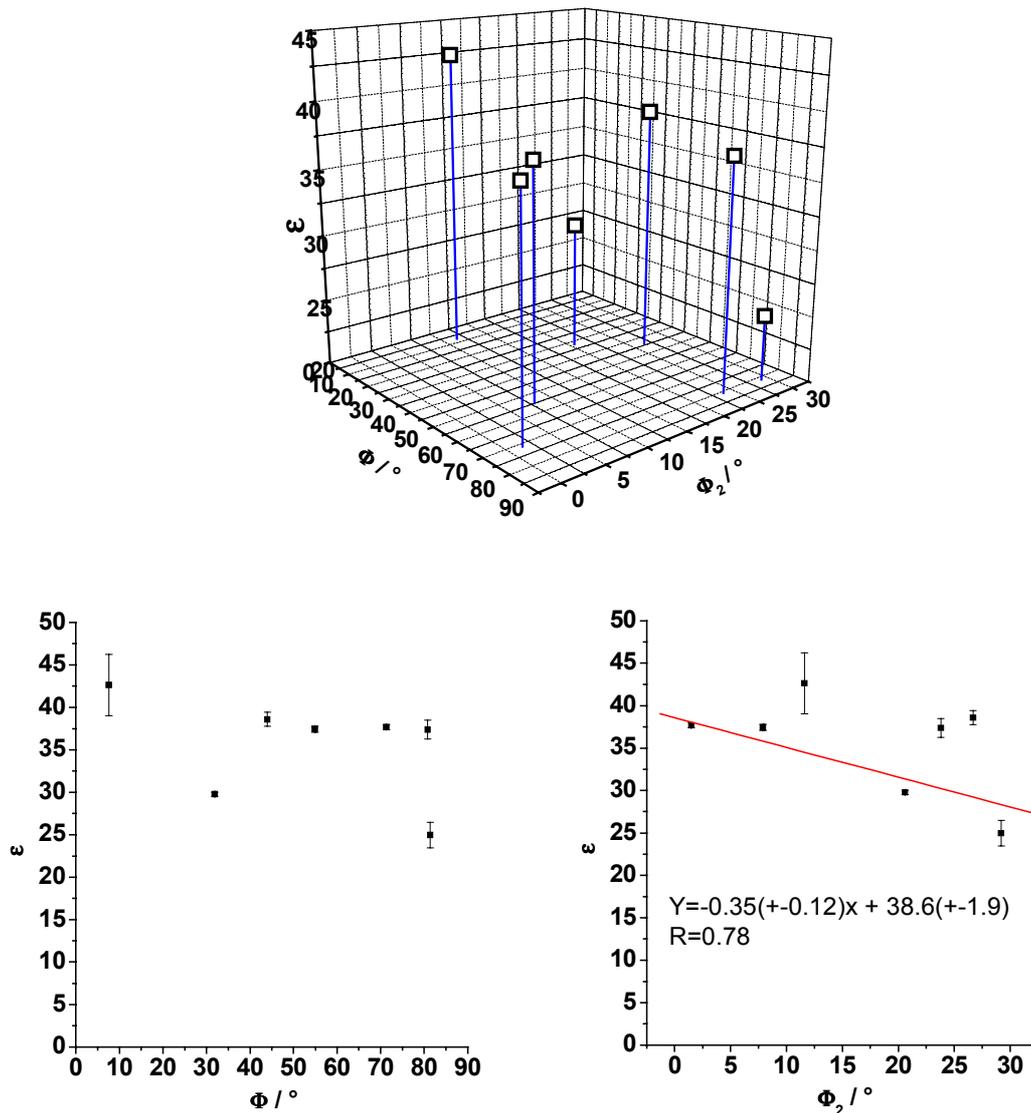


Abbildung 5-2: Dielektrizitätszahl aus Zyklovoltamogrammen auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) als Funktion beider der kristallographischen Winkel (oben) und jeweils nur in Abhängigkeit von einem kristallographischen Winkel (unten)

Die Dielektrizitätszahl der Kornmessungen variiert im Bereich von 25 (10-10) bis 43 (0001). Tatsächlich gab auch [SCH97] für die (0001)-Orientierung die höchste Dielektrizitätszahl von 60 an. Für polykristallines Zr wurden in der Literatur bislang Dielektrizitätskonstanten zwischen 21 und 31 angegeben. Der Durchschnittswert von 36 für alle polykristallinen Messungen spiegelt wahrscheinlich die statistisch nicht repräsentative Orientierungsverteilung. Ein ausgeprägt linearer Zusammenhang zwischen ϵ und Φ oder Φ_2 besteht zwar wie auch bei [SCH97] nicht, dennoch zeigt ϵ die Tendenz, mit steigendem Φ_2 abzunehmen, was insgesamt etwa 30% ausmacht. Dieser Einfluss von Φ_2 auf ϵ ist allerdings nur eine Tendenz und der Zusammenhang scheint insgesamt komplexer zu sein.

Tabelle 5-1: Ergebnisse von Messungen zur elektrochemischen Anisotropie auf Grobkorn-Zirkonium, Geradengleichungen für Abhängigkeit vom Winkel α / Grad

Größe	Mittelwert	Standardabw. für alle Orient.
$U_{1/2}$ (SHE) / V	26	480
d_0 / nm	6.1	2.5
U_{\max} / V	5.4	1.5
i_{\max} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	590	150
i_p / $\mu\text{A cm}^{-2}$	526	153
$q(10\text{V})$ / mCcm^{-2}	5.25	0.60
k_{ox} (coulometr.) / nm V^{-1}	2.95	0.32
C_{\max} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	4.7	1.2
$C(2.5\text{V})$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	2.58	0.52
C_{\min} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	0.87	0.10
ϵ	36.3	6.7
U_0 / V (SHE)	-2.17	0.66
k_{ox} (kapazitiv, ϵ variabel) / nm V^{-1}	2.94	0.32

Tabelle 5-2: Vergleich der elektrochemischen Ergebnisse aus Zyklovoltamogrammen auf verschiedenen Orientierungen von Grobkorn-Zr (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) für drei Orientierungen, die den Kristallflächen (0001), (11-20) und (10-10) nahe kommen

	(0001)-nah	(11-20)-nah	(10-10)-nah
genaue Orientierung / °	$\Phi=7.6, \Phi_2=11.6$	$\Phi=81.4 \Phi_2=29.2$	$\Phi=71.3 \Phi_2=1.5$
Packungsdichte / cm^{-2}	$1.10 \cdot 10^{15}$	$0.69 \cdot 10^{15}$	$0.60 \cdot 10^{15}$
$U_{1/2}$ / mV	-180 +-10	-30 +- 25	-74 +-80
d_0 / nm	4.7+-0.4	5.32 +-0.4	4.86 +-0.1
U_{\max} / V	3.57 +-0.13	6.2 +-0.19	3.49 +-0.05
$q(10\text{V})$ / mCcm^{-2}	62.6 +-1.7	42.5 +-1	55.39 +-0.1
k_{ox} (coulometr.) / nm V^{-1}	3.4 +- 0.1	2.37 +-0.01	3.2 +-0.2
C_{\max} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	5.4+-0.3	4.5 +-0.9	4.4 +-0.5
$C(2.5\text{V})$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	3.0 +-0.2	2.22 +-0.06	2.36 +-0.3
C_{\min} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	0.89 +-0.05	0.77 +-0.5	0.83 +-0.07
ϵ	43 +- 3	25 +- 1	37.7 +-0.3
U_0 (SHE) / V	-1.6 +-0.2	-2.27 +-0.06	-2.4 +-0.3
Korn Nr.	3	2	4

5.4.2.5 Diskussion

Die Auswertung der Messreihen an grobkristallinem Zr führte zu dem Ergebnis, dass Form der Zyklovoltamogramme und Lage der verschiedenen Strommaxima ist eine Funktion der kristallographischen Orientierung ist. Dabei ist aber nicht nur Φ wie bei [SCH97], sondern auch Φ_2 zu berücksichtigen. Es lassen sich ungefähre Orientierungen von Körnern anhand der Lage der Maxima im Zyklovoltamogramm bestimmen Die Lage des breiten Strommaximums korreliert eindeutig mit Φ_2 während das extrapolierte Oxidbildungspotential U_0 mit Φ korreliert. Damit wurde ein von EBSD und Ellipsometrie unabhängiges elektrochemisches Verfahren geschaffen, um beide kristallographischen Winkel einer Zr-Oberfläche zu bestimmen.

Dennoch ist das eigentliche Ziel dieser Arbeit, zu mehr Verständnis über die Oxidbildungskinetik zu gelangen. Für Zr stellt sich die Frage, warum erstens das Oxid auf allen Orientierungen außer (0001) kristallisiert und wie dieser Vorgang der Kristallisation abläuft, der letztlich ein epitaktisches Oxid in einem definierten Winkel zur Oberfläche aufwachsen lässt. Die Tatsache, dass sich auf einigen Orientierungen (0001) ein amorphes Oxid bildet bestätigt, dass die Struktur der Unterlage die Kristallisation fördert. Ein weiterer wichtiger Faktor für das Verständnis dieses Systems sind die stark unsymmetrischen Überföhrungszahlen von Kationen und Anionen. Da ZrO_2 praktisch ein reiner Anionenleiter ist, findet die Bildung von neuem Oxid nur an der Phasengrenze Metall/Oxid statt, wodurch die Schicht von innen nach außen wächst. Im Gegensatz dazu wachsen Oxide bei gleichen Überföhrungszahlen für Kationen und Anionen an beiden Phasengrenzen in gleichem Maße. Daher ist jede neu gebildete Monolage auf ZrO_2 sowohl mit der Metalloberfläche und ihrer Oberflächenstruktur, als auch mit der Struktur des bereits vorhandenen Oxids in direktem Kontakt.

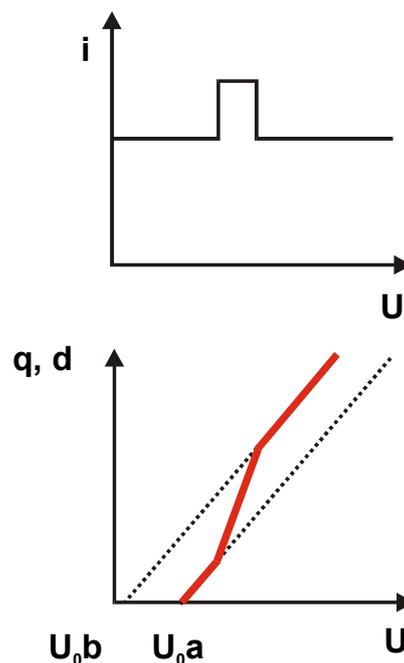


Abbildung 5-1: Schema des Verlaufs von Strom, Schichtdicke und Potential bei einem Wechsel des Schichtbildungsfaktors

Vergleicht man Oxidbildungs-Zyklovoltamogramme von Ventilmetallen wie Zr oder Hf, die kristalline Oxide bilden, mit den Zyklovoltamogrammen amorpher Oxide, so fällt sofort als besonderer Unterschied das Auftreten der breiten Strom-Maxima bei Zr und Hf auf, die bei Nb, Ta oder Al völlig fehlen. Da in diesem Fall keine Nebenreaktionen in Frage kommen, bedeutet dies formal eine Potentialabhängigkeit des Schichtbildungsfaktors (s. Abbildung 5-1). Denkbar ist die Umwandlung einer Oxidspezies A mit dem Schichtbildungsfaktor k_A und dem Oxidbildungspotential $U_0(A)$ in eine Oxidspezies B mit entsprechend verschiedenen Parametern k_B und $U_0(B)$. Bei einem Umwandelungspotential U ergibt die Umwandlung der Oxidschicht eine Schichtdickenänderung Δd gemäß

$$\Delta d = (k_B - k_A)(U - U_{0B} + U_{0A}) \quad (5-1)$$

Δd ist über das COULOMB'sche Gesetz zu einem Ladungsumsatz Δq proportional, der gemessen werden kann. Natürlich erfolgt die Umwandlung des Oxides über einen Potentialbereich ΔU verteilt, wo sie eine Erhöhung des Stromes im Zyklovoltamogramm beim Potentialvorschub $W=dU/dt$ um

$$\Delta i = \frac{dq \cdot W}{\Delta U} \quad (5-2)$$

bewirkt. Die Ursache der hier formulierten Schichtumwandlung kann vielfältig sein (s. Abbildung 5-2), wie z.B. die Kristallisation einer amorphen Schicht (s. Modell a) oder die langsame Veränderung der Schichteigenschaften durch Neubildung eines Oxides mit anderen Eigenschaften (Modell b). Da zumindest dickere ZrO₂-Schichten kristallin sind, ist es naheliegend, eine Kristallisation anzunehmen. Eine zu Modell a) analoge Vorstellung von der Kristallisation anodischer Oxidschichten während des Wachstums wurde für die Kristallisation von Al₂O₃ vorgeschlagen [HUT86].

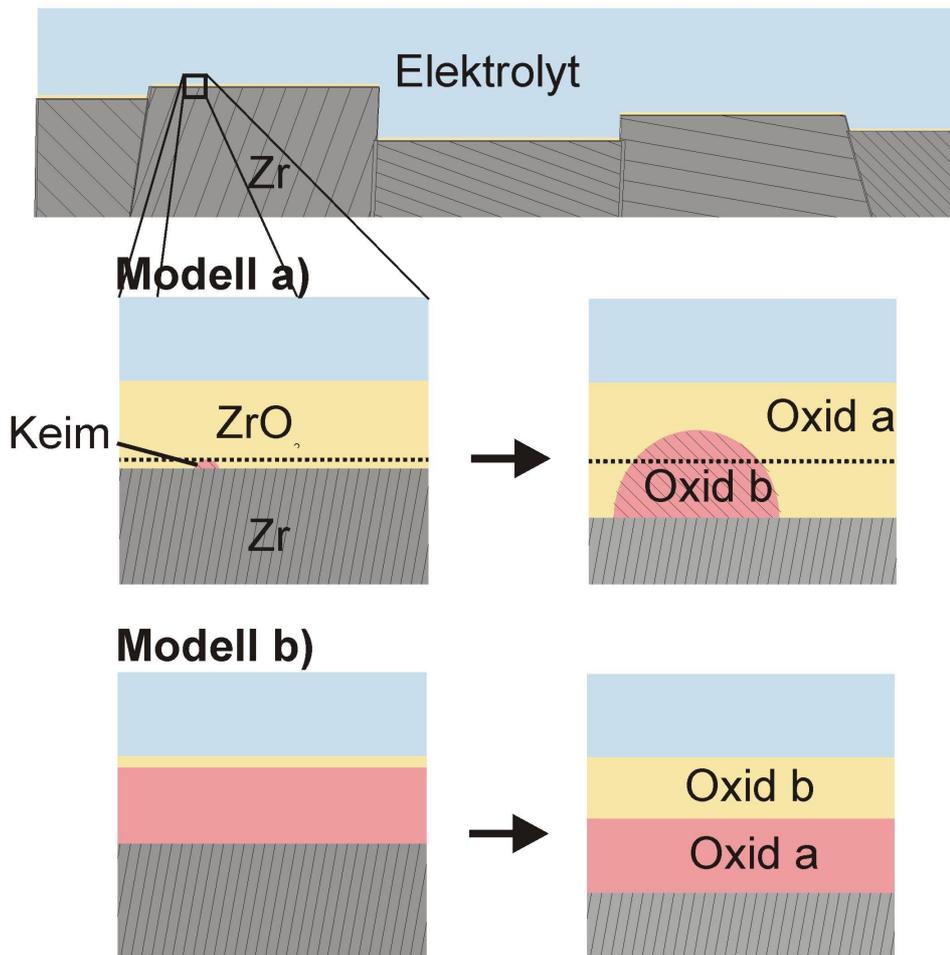


Abbildung 5-2: Schemabilder zum Umwandlungsverhalten einer Oxidschicht

Ellipsometrische Schichtdickenmessungen auf Ti zeigen nach [SCH97] sogar die Übergänge zwischen drei verschiedenen Schichtbildungsfaktoren, nämlich 2.34, 0.79 und 1.58 nm/V bei 18 und 60 V. Dagegen ist der Schichtbildungsfaktor von Zr/ZrO₂ zwischen 0 und 80 V nach ellipsometrischen Messungen auf einer Orientierung annähernd konstant. Unterschiede des Schichtbildungsfaktors bei geringeren Potentialen sind aufgrund des großen Potentialbereiches dagegen nicht ausgeschlossen.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass schon die extrapolierten Oxidbildungspotentiale sich um ca. 0.8-0.9V unterscheiden. Die Verschiebung von U_0 , die mit Φ_2 korreliert, geht einher mit den breiten Strommaxima der Zyklovoltammogramme, welche in der Ladungskurve (s. Abbildung 5-3) den in Abbildung 5-1 schematisch

dargestellten Übergang zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Wachstumskinetik zeigen. Wie auch im Schemabild gezeigt, hat die zweite Oxidform ein kleineres U_0 , aber ungefähr die gleiche Oxidbildungskonstante. U_0 steht in Beziehung zur Oxidbildungsenthalpie, da es dem Potential entspricht, ab dem ein Oxid thermodynamisch stabil ist und somit von der Freien Bildungsenthalpie ΔG_{Oxid} des Oxides abhängig ist. Ein negativeres U_0 entspricht nach dieser Überlegung einem negativeren ΔG_{Oxid} . Die Umwandlungsenthalpien von Oxide liegen im Bereich von einigen zehn kJ/mol, z.B. bei Al_2O_3 beträgt die Energiedifferenz zwischen α und γ - Al_2O_3 immerhin 23 kJ/mol, was 210 mV Differenz der U_0 entspräche [KAY73]. Für α - ZrO_2 beträgt die Standardbildungsenthalpie 1089 kJ/mol, und für die Hochtemperaturmodifikation β - ZrO_2 -1107 kJ/mol [CRC77], damit liegt die theoretische Differenz der U_0 von α und β - ZrO_2 bei ~ 200 mV ≈ 0.6 nm.

Verschiedentlich wurde z.B. von [SCH97] für die Oxide von Zr auf bestimmten Kristallflächen eine kristalline Struktur angenommen, die zudem in einem bestimmten Winkel zur Unterlage aufgewachsen ist. Ein solches Modell bedingt, dass die Oxidschicht sich aus vielen zwar epitaktisch, aber doch unterschiedlich auf der Unterlage aufgewachsenen Oxidkristalliten besteht. Wenn man annimmt, dass die Größe der Kristallite etwa der anfänglichen Schichtdicke von etwa 4 nm entspricht, ergibt sich, dass Korngrenzen der Oxidkörner verhältnismäßig häufig auftreten müssen. Diese Korngrenzen sollten eine amorphe Oxidstruktur besitzen und dementsprechend eine andere Oxidbildungskinetik aufweisen als kristalline Bereiche. Möglicherweise ist dies ein weiterer Grund für das Auftreten von Strommaxima bzw. für Rekristallisationsphänomene im Oxid.

Den größten Einfluss auf die durch die Lage der Strommaxima charakteristische Form der Zyklovoltammogramme besitzt Φ_2 . Dieser geht mit einer deutlichen Korrelation von Φ_2 und der Oxidbildungskonstante k_{ox} sowie ϵ einher, die in beiden Fällen über den gesamten Winkelbereich etwa 30% ausmacht. Es wurde bereits festgestellt, dass dieser Effekt allein mit dem Unterschied der Packungsdichten der (11-20) und (10-10)-Flächen erklärt werden kann. Insgesamt fällt auf, dass die Zyklovoltammogramme auf (10-10)-nahen Orientierungen sich durch besonders ausgeprägte Strommaxima auszeichnen. Tatsächlich besitzt (10-10)-Fläche die Einkristallfläche dieses Kristallsystems mit der geringsten Packungsdichte der obersten Atomlage von $0.60 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ eine besondere Stellung. Bereits bei Nb und Ta wurde festgestellt, dass die Packungsdichte insgesamt einen hemmenden Einfluss auf die Oxidbildung hat. Bei epitaktisch kristallinen Oxiden sollte außerdem die Struktur der Oberfläche als Vorlage für das Aufwachsen des kristallinen Oxids dienen. Die Verankerung der Oxidstruktur auf der Metalloberfläche funktioniert aber nur dann, wenn beide Strukturen ineinander passen, also an der Phasengrenze Substrat/epitaktisches Oxid möglichst minimale mechanische Spannungen durch die Deformation beider Kristallgitter auftreten. Beim monoklinen Baddeleyit ($a=514.54$, $b=520.75$, $c=531.07$ pm, $\beta=99,23^\circ$), also α - ZrO_2 beträgt der minimale Abstand zwischen zwei O^{2-} -Ionen etwa 520 pm. Füllt man die Hälfte der Tetraederlücken der Oberflächenstrukturen von (0001) mit gedachten O^{2-} -Ionen, so erhält einen minimalen Abstand der Ionen in der Größe der Gitterkonstante a von 320 nm. Selbstverständlich sind andere Überstrukturen denkbar, aber diese zeigen alle starke Störungen des Kristallgitters von α - ZrO_2 . Bei den Orientierungen (10-10) und (11-20) sieht es dagegen schon wesentlich günstiger aus. Die (11-20)-Fläche bietet ein rechteckiges, planares Gitter von Lücken im Abstand von 514 pm in c -Richtung und $2 \cdot a \cdot \cos(30^\circ) = 560$ pm, allerdings mit einem etwas exzentrischen zusätzlichen Gitteratom in der Mitte. Bei der (10-10)-Fläche existiert ebenfalls ein rechteckiges Gitter aus Lücken mit den Abständen $a=323$ pm und $c=514$ pm. Nimmt man an, dass nur jede zweite Lücke besetzt wird, so kommt man auf die Abstände $2 \cdot a=646$ pm und $c=514$ pm. Letztlich zeigen diese Überlegungen, dass besonders die (0001)-Fläche besonders schlecht zur α - ZrO_2 -Struktur passt. Dies erklärt möglicherweise die von [SCH97] nachgewiesene amorphe Struktur des Oxides auf (0001).

5.4.3 Das System Hafnium/Hafniumoxid

Hafnium ist der chemische Doppelgänger des Zr – es zeigt fast dieselben Ionenradien, Kristallstrukturen und Bindungsenthalpien wie sein etwa halb so schwerer Doppelgänger. Das Atomgewicht ist tatsächlich einer der wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden sonst so ähnlichen Elementen. Man könnte überspitzt formuliert von zwei sehr ungleichen Isotopen eines chemischen Elementes sprechen. Dies gibt natürlich auch die Möglichkeit den Vergleich des Oxidbildungsverhaltens von Zr und Hf bei gezielter Variation des Atomgewichtes. Eigentlich sollte der Einfluss dieser Variation sich besonders bei der Beweglichkeit der Kationen im Gitter bemerkbar machen. Da deren Beweglichkeit gleich null ist, sollte der Austausch von Zr gegen Hf eigentlich fast nichts bewirken.

5.4.3.1 Ortsaufgelöste Impedanzmessungen mit der rasternden Tropfenzelle

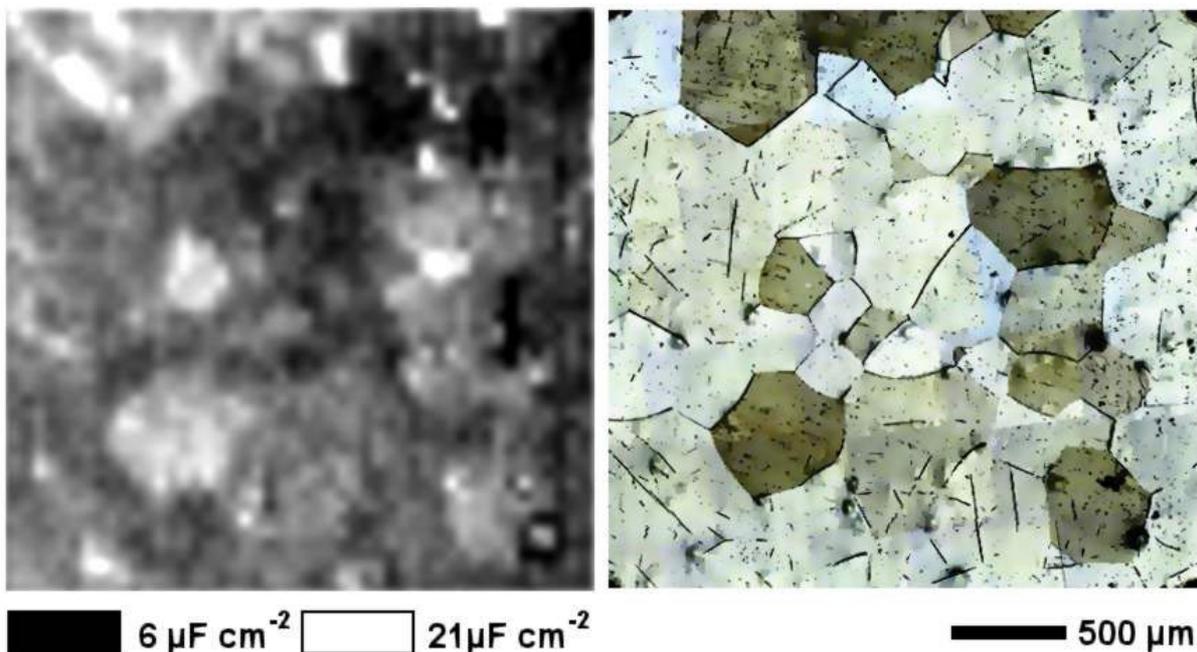


Abbildung 5-1: Durch automatisches Abrastern mit gleichzeitiger Lock-In-Kapazitätsmessung eines bestimmten Bereichs einer frisch elektroplierten Hf-Probe entstandene helligkeitskodierte Karte aus 50x50 Rasterpunkten der Oxidkapazität (links) und dazugehöriges, kontrastverstärktes mikroskopisches Bild, Actetatpuffer pH6, $U=-0.5\text{V}$, Kapillardurchmesser $80\mu\text{m}$, Dauer der Messung: 80 min

Bereits nach dem Elektroplieren sind bei grobkristallinem Hf deutliche Farbunterschiede zwischen einzelnen Körnern mit bloßem Auge erkennbar. Diese Farbunterschiede deuten auf unterschiedliche Schichtdicken auf den einzelnen Körnern hin. Mit dem neuen Verfahren der automatischen ortsaufgelösten Elektrochemie lassen sich elektrochemische Messungen automatisch auf einer großen Zahl von Punkten messen, nach der Messung farbkodieren und mit Fotos der Oberfläche korrelieren. Für Abbildung 5-1 wurden automatisch 2500 Punkte in einem quadratischen Raster adressiert und auf diesen Punkten beispielsweise Lock-In-Kapazitätsmessungen durchgeführt [LOH01][PIL02]. Die entstandene Kapazitätskarte zeigt eine eindeutige Verbindung zwischen Kapazität und Farbe des Kornes. Es wird deutlich, dass bei Hf die Variationen der oberflächlichen Kapazität mit einem Faktor 2 anfangs sehr groß sind, was auf eine besonders stark ausgeprägte Anisotropie der elektrochemischen Eigenschaften schließen lässt. Bei dieser Probe konnte leider keine EBSD-Messung gemacht

werden, deshalb wurde das Experiment an einer weiteren Probe wiederholt und anschließend deren Orientierung mit EBSD bestimmt.

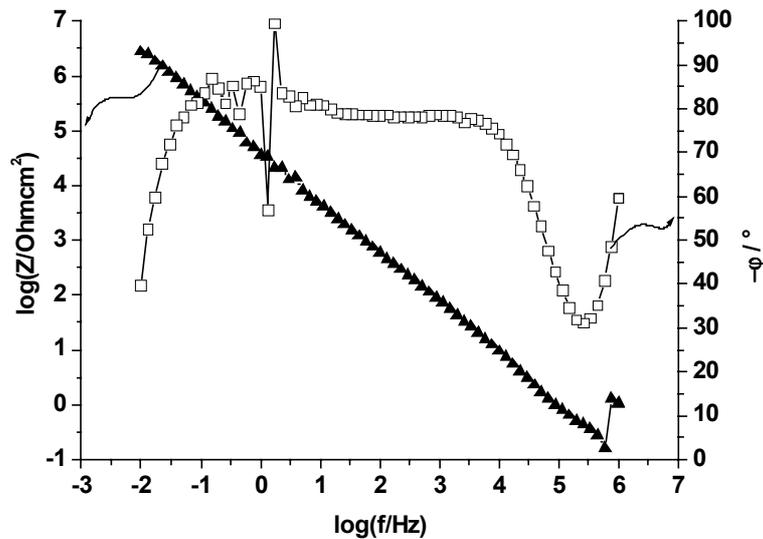


Abbildung 5-2: Flächennormiertes Impedanzspektrum ($A=1.28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) auf der Grobkorn-Hf-Probe bei -0.5 V in Acetatpuffer pH 6

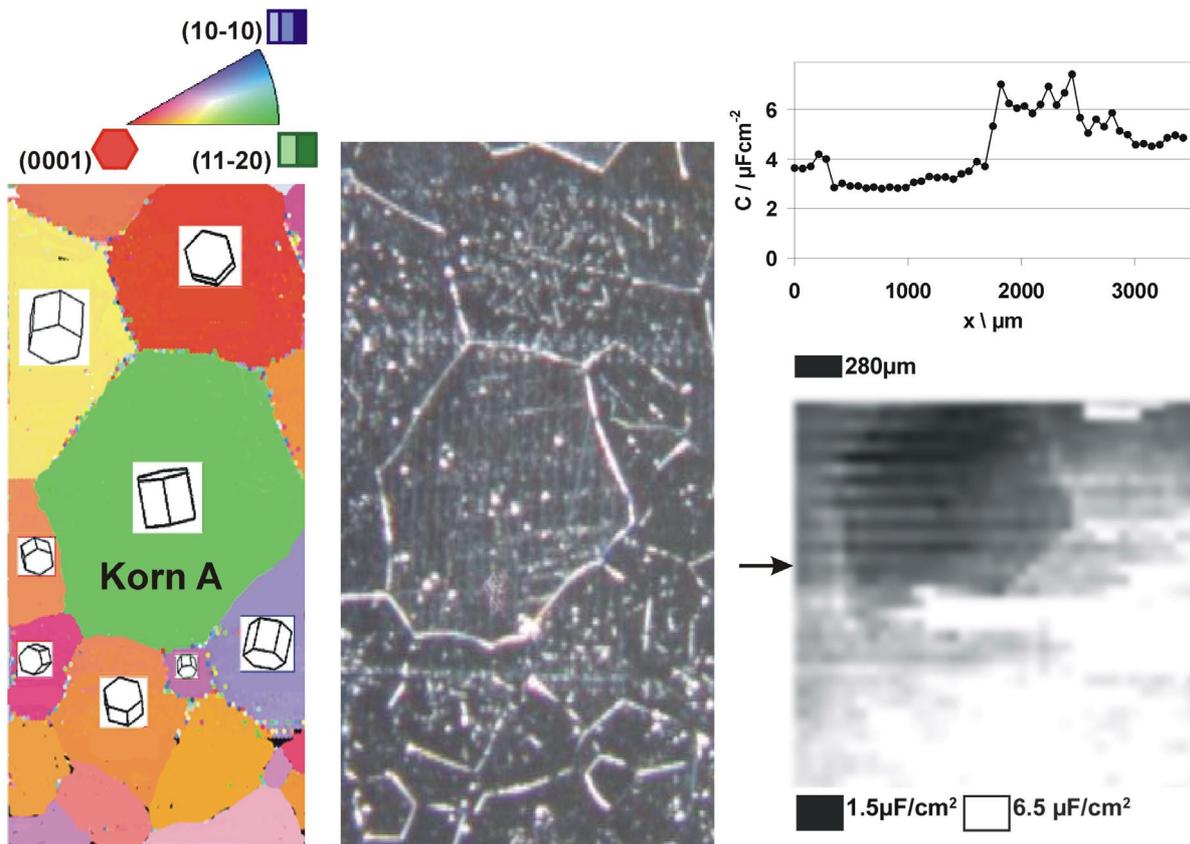


Abbildung 5-3: EBSD-Karte (links), mikroskopisches Bild (Mitte), Karte der Kapazitätsverteilung aus Einfrequenz-Impedanzmessungen (Schlumberger) auf einer elektropolierten Grobkorn Hf-Probe (rechts) und Linescan (rechts oben) an der mit dem Pfeil markierten Stelle (pH 6, Kapillardurchmesser $130 \mu\text{m}$, $40 \cdot 40$ Punkte, 1 kHz)

Abbildung 5-2 zeigt die Wiederholung des vorangehenden Experimentes auf einer weiteren elektropolierten Hf-Grobkornprobe. Es wurde der Bereich um ein großes, optisch auffällig,

erscheinendes Korn für rasternde Impedanzmessungen ausgewählt. Die Kapazitätskarte lässt deutlich die Korngrenzen eines einzelnen, etwa 1mm^2 großen Kornes erkennen. Dieses Korn, im Folgenden Korn A genannt, besitzt eine durchschnittliche Kapazität von $3\ \mu\text{Fcm}^{-2}$, was deutlich unter den Kapazitätswerten von 3.9 bis $7\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ für andere Körner liegt. Korn A besitzt eine (11-20)-nahe Orientierung mit $\Phi=80^\circ$ und $\Phi_2=30$, unterscheidet sich damit stark von den Orientierungen der Nachbarkörner. Offensichtlich besitzt die anfängliche Oxidschicht auf Körnern mit (11-20) naher Orientierung eine etwa doppelt so große Dicke wie auf benachbarten Körnern oder sie besitzt eine doppelt so hohe Dielektrizitätszahl.

Das Impedanzspektrum in Abbildung 5-2 wurde auf Korn 11 mit der Tropfenzelle aufgenommen. Bei einer Fläche von 1.28cm^2 betrug der Maximalwert der Impedanz etwa $10\ \text{G}\Omega$. Sonst zeigt das Impedanzspektrum ein fast perfektes dielektrisches Verhalten des Oxides, das als RC-Glied mit den Werten $2.5\text{M}\Omega\text{cm}^2$ und $2\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ wirkt. Eine leichte Frequenzabhängigkeit der Kapazität, die typisch für anodische Oxide ist, wurde allerdings festgestellt.

5.4.3.2 EBSD-Ergebnisse

In der EBSD-Karte in Abbildung 5-2 ist die Oberfläche einer durch Tempern hergestellten Hf-Probe dargestellt. Sie wurde aus drei EBSD-Aufnahmen zusammengesetzt. Streifen und andere Unregelmäßigkeiten der Aufnahme sind zum Teil Artefakte einer Instabilität des Elektronenstrahls; der Strahlstrom musste während der bis zu 15stündigen Aufnahmen teilweise neu eingestellt werden. Typisch für eine nur getemperte, nicht aber geschmolzene Probe, ist die Kornstruktur mit relativ runden Körnern, die eine relativ schmale Orientierungsverteilung aufweisen. Es sind überproportional viele (0001)-nahe Körner zu finden, dennoch treten auch die weniger dicht gepackten Orientierungen (10-10) und (11-20) auf. Die Pattern-Qualität der einzelnen Körner ist ausgesprochen verschieden. Besonders auf dem mittleren nahe (10-10)-orientierten Korn X ist bereits ohne vorheriges Anodisieren eine so dicke Oxidschicht vorhanden, dass die Bestimmung der Orientierung schwierig war. Eine systematische Auswertung des Zusammenhanges zwischen Pattern-Qualität und kristallographischer Orientierung zeigt, dass die Pattern-Qualität bei etwa $\Phi=35^\circ$ ein Maximum erreicht und für größere Φ annähernd linear mit Φ absinkt. Für $0<\Phi<35$ nimmt die Pattern-Qualität dagegen mit steigendem Φ zu.

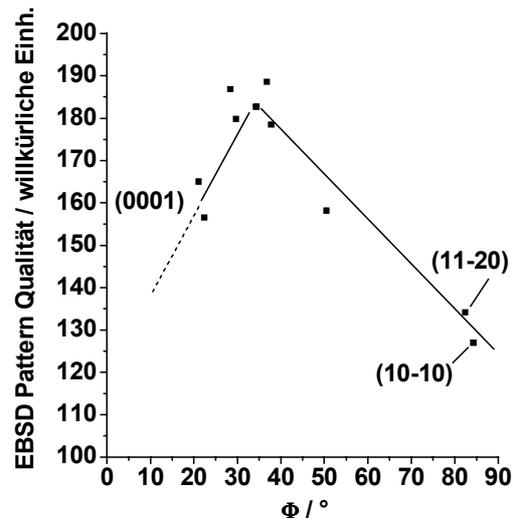


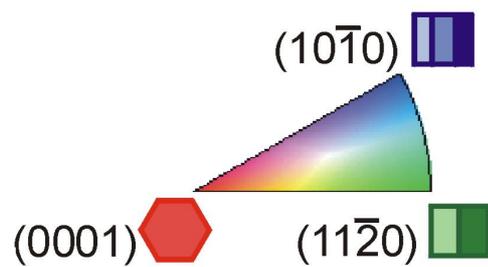
Abbildung 5-1: Pattern Qualität für Hf für mittleren Bereich aus Abbildung 5-2 als Funktion des Winkels Φ

Die Pattern-Qualität der verschiedenen Orientierungen zeigt das von anderen Ventilmaterialien (s. Nb) bekannte Bild, nämlich dass (0001)-nahe, also dicht gepackte Kristallflächen eine wesentlich höhere Patternqualität besitzen, also geringere Oxidschichtdicke aufweisen als die weniger dicht gepackten (10-10)- und (11-20)-nahen Flächen.

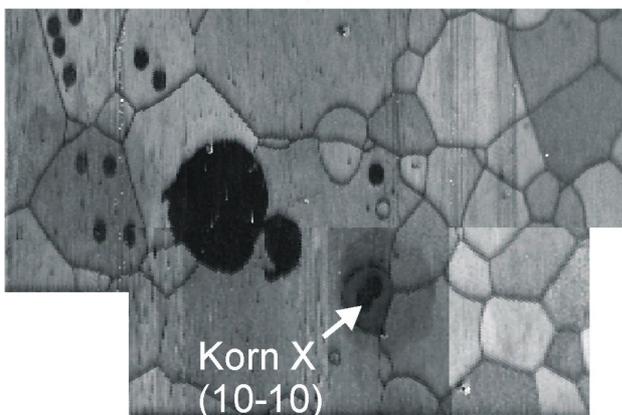
EBSD-Orientierungskarte



Legende EBSD Orientierung



EBSD-Pattern-Qualität



Orientierungsverteilung

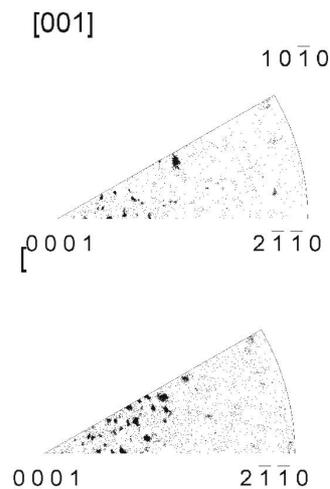


Abbildung 5-2: EBSD-Orientierung (oben links), Pattern-Qualität (links unten, hell=gute Qualität) und Orientierungsverteilung (rechts) einer elektroplattierten Hf-Grobkornprobe (Probe 2, 30kV, Spotsize 5.4, Strahlstrom 40μA)

5.4.3.3 Ergebnisse aus orts aufgelöster Elektrochemie

Auf zwei verschiedenen elektroplattierten Hf-Grobkornproben wurden Zyklovoltamogramme mit Lock-In Kapazitätskurven auf 15 verschiedenen Kornorientierungen gemessen. Probe 1 wurde durch Schmelzen und anschließendes Tempern hergestellt, Probe 2 direkt durch Tempern eines Bleches. Die erhaltenen Zyklovoltamogramme wurden mit Hilfe der Orientierungsdaten aus EBSD in einer zweidimensionalen Karte in Abhängigkeit der Winkel Φ und Φ_2 dargestellt.

Bei der Auswertung sollen nun immer nur Zyklovoltamogramme verglichen werden, die sich im Wesentlichen nur in einem kristallographischen Winkel unterscheiden. Dafür werden einige Zyklovoltamogramme zu Gruppen zusammen gefasst, die in der Karte (Abbildung 5-1) durch gestrichelte Linien verbunden sind. Diese Gruppen werden im Folgenden getrennt diskutiert.

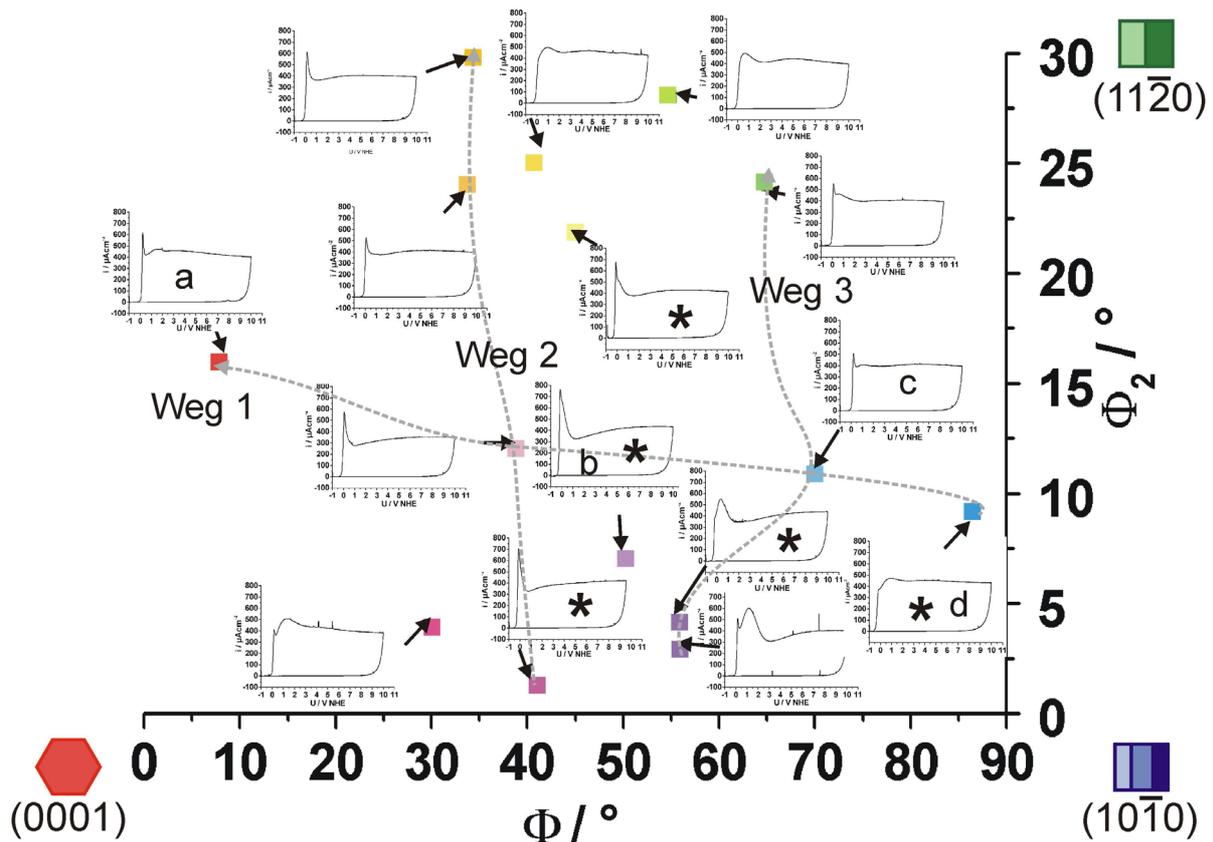


Abbildung 5-1: Zykovoltamogramme (100 mV/s, Acetatpuffer pH 6) der Oxidbildung auf verschiedenen orientierten Körnern einer Grobkorn-Hf-Probe, mit „*“ gekennzeichnete Kurven wurden auf der nur getemperten gemessen, die anderen auf der durch Schmelzen und anschließendes Rekristallisieren gewonnenen Probe

In allen Zykovoltamogrammen finden sich die klaren Merkmale einer Hochfeldoxidbildung, Plateaustrom, vernachlässigbar kleinem Strom im Rücklauf und zum Teil Overshoot. Besonders Zykovoltamogramme bei großem Φ und entweder kleinem ($>5^\circ$) oder großem Φ_2 ($>25^\circ$) weisen breite Strommaxima bei 1-2V auf. Diese Maxima wurden in ähnlicher Form schon beim Zr beobachtet.

Analog zur Auswertung der Zykovoltamogramme auf Zr soll hier versucht werden, den Einfluss beider kristallographischer Winkel voneinander zu trennen, indem jeweils eine Serie von Zykovoltamogrammen verglichen wird, die sich hauptsächlich nur in einem der beiden Winkel unterscheiden. Dabei ist zu beachten, dass Φ_2 bei kleinen Φ (ca. $\Phi < 10-20^\circ$) für die Oberflächenstruktur bedeutungslos wird.

5.4.3.4 Der Einfluss von Φ

Um den Einfluss von Φ zu bestimmen wurden vier Zykovoltamogramme mit Φ von 8 bis 87° ausgewählt, die in Abbildung 5-1 als Weg 1 und mit den Buchstaben „a“ bis „d“ markiert sind. Der hier beschriebene Weg entspricht grob einem Übergang von (0001) zu (10-10), also hoher zu niedriger Oberflächenpackungsdichte. In den Zykovoltamogrammen (s. Abbildung 5-1) unterscheiden sich (0001)-nahe ($\Phi=8^\circ$, $\Phi_2=16^\circ$) und (10-10)-nahe ($\Phi=87^\circ$, $\Phi_2=9^\circ$) Körner durch den bei (10-10) fehlenden Overshoot und das kleinere Halbstufenpotential, wengleich der Plateaustrom fast gleich ist. Die Orientierungen zwischen beiden Extremen weisen dagegen geringere Plateaustrome im Bereich zwischen 0 und 8 V und einen ausgeprägteren Overshoot auf. Bei 10 V gleichen sich die Plateaustrome der verschiedenen

Orientierungen. Die Zyklovoltamogramme b) und c) in Abbildung 5-1 sind nicht als Summe eines Anteils vom (0001)-nahen a) und dem (10-10)-nahen d) zu beschreiben, sondern unterscheiden sich grundlegend von beiden extremen Orientierungen durch ihren ausgeprägten Overshoot.. Dieses besondere Verhalten der Zwischenorientierungen ($30 < \Phi < 70^\circ$) zeigt, dass die stark terrassierten, höher indizierten Oberflächen eine grundsätzlich andere Qualität besitzen als niedrig indizierte Oberflächen.

Besonders ausgeprägt sind die Unterschiede der Kapazitätskurven von (0001)- und (10-10)-nahen Körnern. Obwohl das Halbstufenpotential des (10-10)-nahen Kornes um -290 mV gegenüber dem (0001)-Korn verschoben ist, also eine entsprechend geringere Startschichtdicke besitzen sollte, zeigt das (10-10)-Korn eine um 23% kleinere Kapazität. Zudem ist die Kapazität nach Beendigung der Oxidbildung um 30% geringer als beim (0001)-Korn. Daraus folgt entweder eine größere Dichte der Oxidschicht auf (0001) oder eine größere Dielektrizitätszahl als bei (10-10).

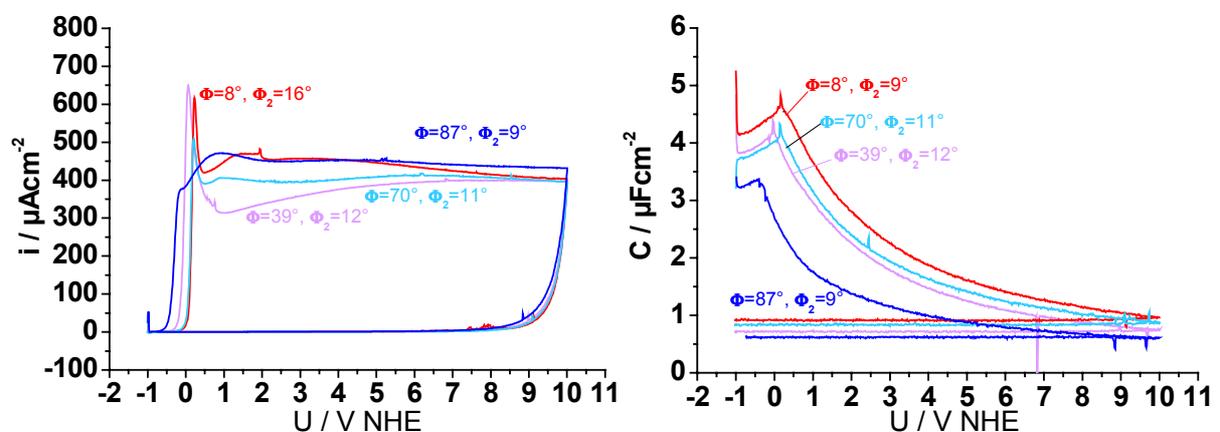


Abbildung 5-1: Zyklovoltamogramme (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) und Kapazitätskurven auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe mit sehr unterschiedlichem Φ und ähnlichem Φ_2

Aus der Auftragung der reziproken Kapazität von Körnern mit unterschiedlichen Φ geht hervor, dass die Kapazität auf (10-10) nicht nur geringer ist, sondern auch eine Abnahme der Steigung bei einem Potential von etwa 2 V stattfindet. Gleichzeitig mit dem Wechsel der Steigung bleibt der Strom im Zyklovoltamogramm fast konstant. Die reziproke Kapazitätskurve des (0001)-nahen Kornes dagegen entspricht mit ihrer von 0 bis 10V linearen Steigung dem idealen Verhalten eines Hochfeldoxides. Der Wechsel der dielektrischen Eigenschaften während des Wachstums bei Körnern mit großem Φ macht sich in einer kathodischen Verschiebung des mittleren U_0 bemerkbar, wie auch schon beim System Zr/ZrO₂ beobachtet.

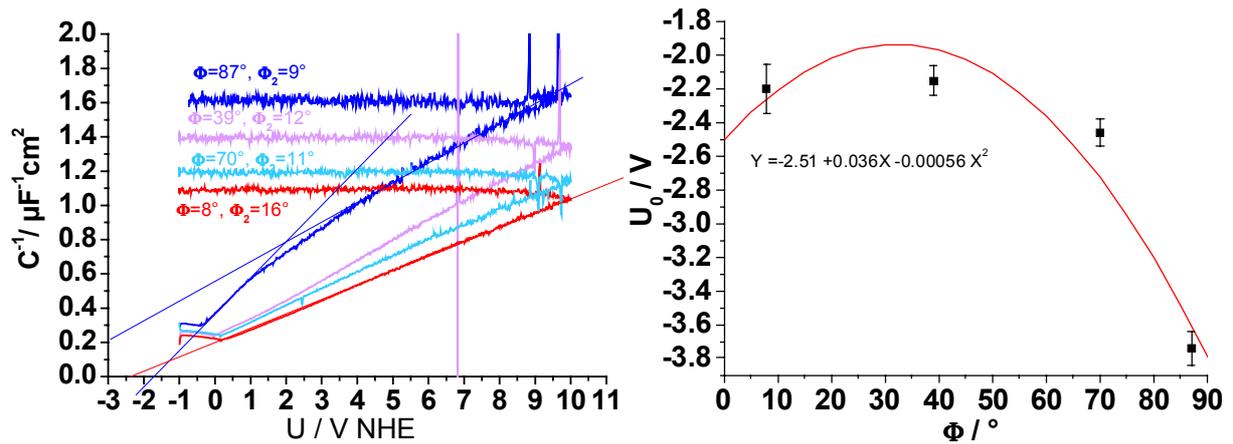


Abbildung 5-2: Reziproke Kapazität als Funktion des Potentials (links) und extrapolierte Oxidbildungspotentiale (rechts) aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe

5.4.3.5 Der Einfluss von Φ_2

Der Einfluss von Φ_2 soll hier für zwei Winkelbereiche von relativ gleichem Φ bei großer Variation von Φ_2 anhand von Zyklovoltamogrammen und Kapazitätskurven verglichen werden, nämlich für $\Phi=34-41^\circ$ (Weg 2) und für $\Phi=58-70^\circ$ (Weg 3, s. Abbildung 5-1).

Bei mittleren Φ ($34-41^\circ$) zeigen die Zyklovoltamogramme alle einen sehr ausgeprägten Overshoot, der mit zunehmendem Φ_2 zurückgeht und besitzen sonst einen fast deckungsgleichen Plateaustrom (s. Abbildung 5-1), wenngleich bei den beiden Körnern mit $\Phi_2=1$ und 12° auf den Overshoot noch ein ausgeprägtes Minimum folgt, welches bei $\Phi_2=24$ und 30° fast fehlt. Die Kapazitätskurven sind weniger einheitlich, denn hier zeigt sich eine Zunahme der Kapazität mit steigendem Φ_2 .

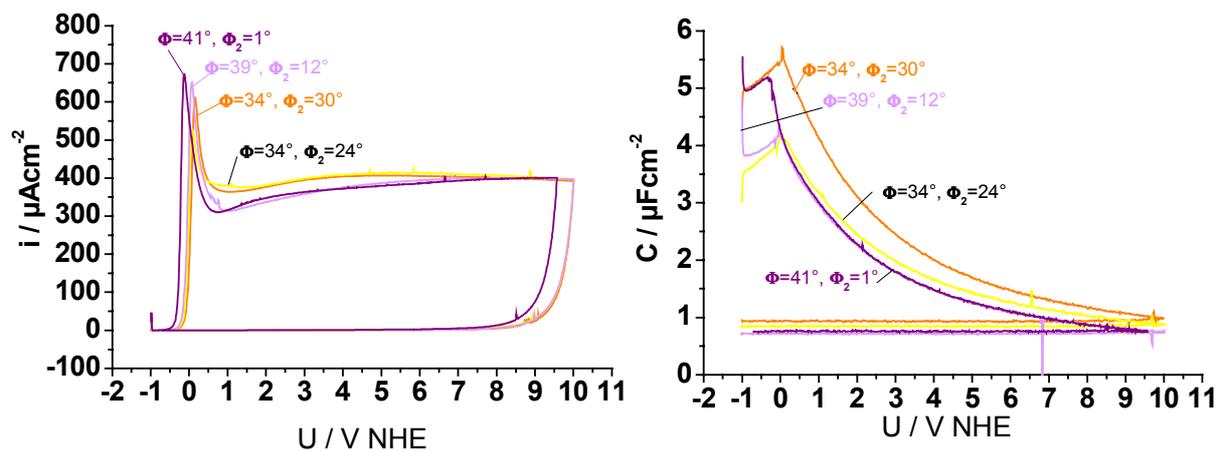


Abbildung 5-1: Zyklovoltamogramme und Kapazitätskurven auf verschiedenen Körnern mit sehr unterschiedlichem Φ_2 und ähnlichem Φ aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe, Weg 2

Aus der Auftragung der reziproken Kapazitätskurven in Abbildung 5-1 ist erkennbar, dass die Körner mit kleinerem Φ_2 über den gesamten Bereich ein potentialabhängiges ϵ besitzen, während Körner mit großem Φ_2 ein lineares Verhalten zeigen. Insgesamt scheint die

Dielektrizitätszahl auf den Körnern mit größerem Φ_2 ebenfalls größer zu sein. Dies zeigt, dass Φ_2 selbst dann noch einen messbaren Einfluss besitzt, wenn der Φ klein ist.

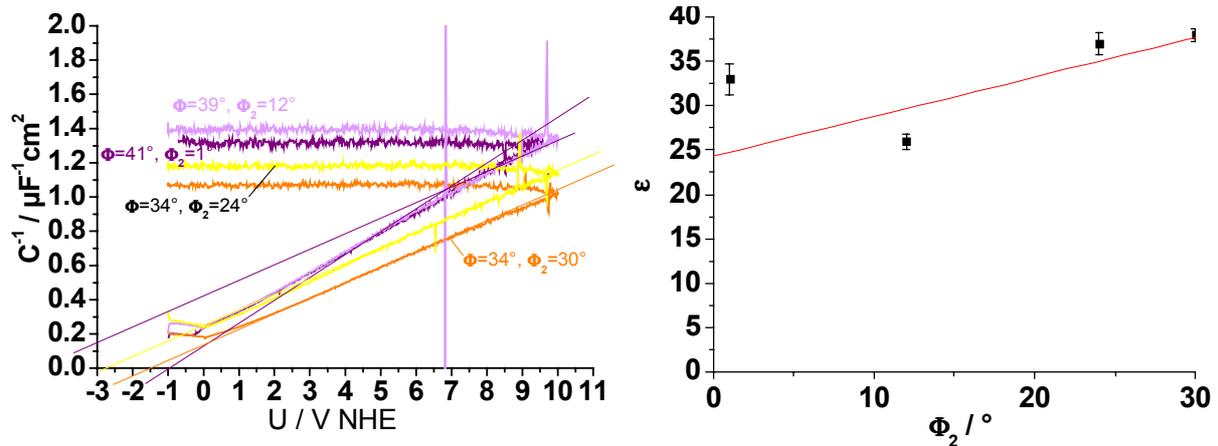


Abbildung 5-2: Reziproke Auftragung der Kapazität gegen Potential zu Abbildung 5-1 und aus den Zyklovoltamogrammen berechnete Dielektrizitätszahlen) aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe, Weg 2

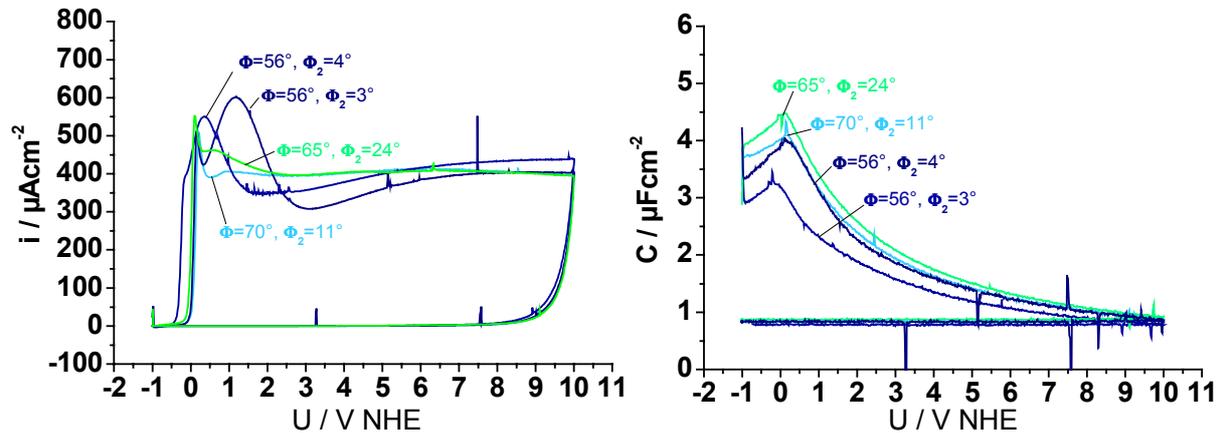


Abbildung 5-3: Zyklovoltamogramme und Kapazitätskurven von Körnern mit großem Φ und verschiedenen Φ_2 aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe, Weg 3

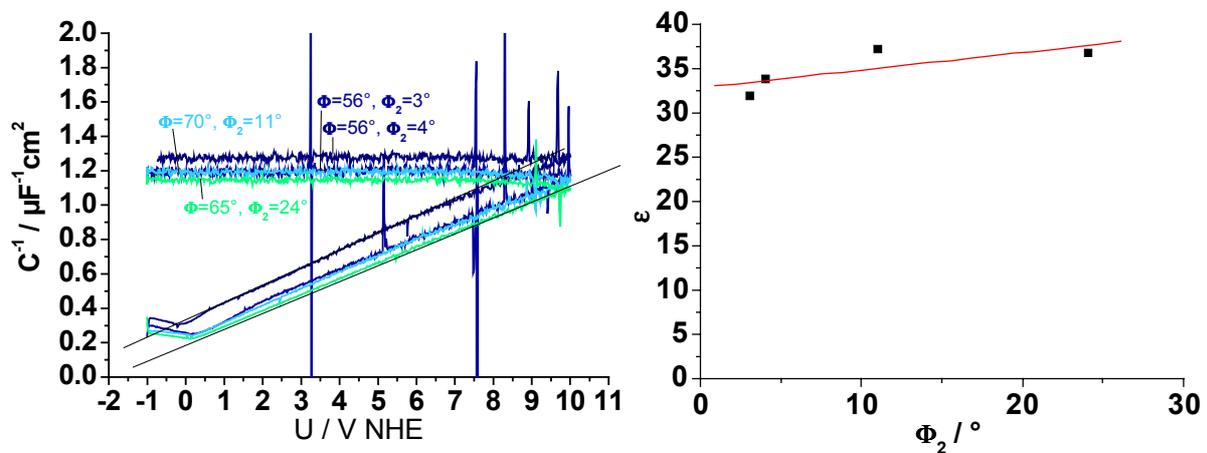


Abbildung 5-4: Reziproke Kapazität zu Abbildung 5-3 und Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von Φ_2) aus Zyklovoltamogrammen (Acetatpuffer pH 6, 0.1 V/s, 1kHz) auf verschiedenen Kornorientierungen einer Grobkorn-Hf-Probe, Weg 3

Tabelle 5-1: Ergebnisse von Messungen zur elektrochemischen Anisotropie auf Grobkorn-Hafnium, Zyklovoltamogramme, 0.1 V/s, -0.5 bis 10 V, Kapazitätsmessung bei 1013 Hz

Größe	Mittelwert	Standardabw. für alle Orient.
$U_{1/2}$ / mV	-12	120
d_0 / nm	4.9	1.5
i_{max} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	686	67
i_p / $\mu\text{A cm}^{-2}$	407	17
$q(10\text{V})$ / mCcm^{-2}	42	0.8
k_{ox} (coulometr.) / nm V^{-1}	2.3	0.4
C_{max} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	3.8	1.1
$C(2\text{V})$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	2.58	0.52
C_{min} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	0.84	0.10
ϵ	33	4
U_0 (SHE) / V	-2.3	0.7

Beim Vergleich der Oxidbildungsparameter von Hf mit Literaturdaten fällt zunächst die große Abweichung des Oxidbildungspotentiales U_0 (-2.3 V (SHE) = 1.954 V HESS) vom Literaturwert aus thermodynamischen Daten -1.57 V [VET61] auf und zeigt eine große Streuung von -0.9 V bis 3.9 V die sich mit Nichtlinearitäten der Oxidbildungsparameter erklären lässt. Die mittlere Dielektrizitätszahl ($\epsilon=33$) stimmt gut mit den Ergebnissen von HORNKJOL [HOR88] ($\epsilon=34$) überein. Allerdings haben andere Autoren, wie z. B. BARTELS [BAR82] mit 13.8 zum Teil wesentlich niedrigere Werte für ϵ gefunden. Auch beim Oxidbildungsfaktor k sind schon in der Literatur sehr abweichende Werte im Bereich von 1.83 bis 2.4 nm/V vorhanden, die den hier gemessenen Mittelwert von 2.3 nm/V bestätigen.

Tabelle 5-2: Oxidparameter dreier Orientierungen auf Grobkorn-Hf die den Kristallflächen (0001), (11-20) und (10-10) nahe kommen. Zyklovoltamogramme, 0.1 V/s, -0.5 bis 10 V, Kapazitätsmessung bei 1013 Hz

	(0001)-nah	(11-20)-nah	(10-10)-nah
genaue Orientierung	$\Phi=8, \Phi_2=16$	$\Phi=65 \Phi_2=24$	$\Phi=87 \Phi_2=9$
Packungsdichte	$1.10 \cdot 10^{15}$	$0.69 \cdot 10^{15}$	$0.60 \cdot 10^{15}$
$U_{1/2}$ / mV	134+-	-8 +3	-296 +3
d_0 / nm	5.67	5.45 +-0.16	9.6 +-0.5
$q(10\text{V})$ / mCcm^{-2}	44.8	40.1+-0.4	46.8+-0.3
k_{ox} (coulometr.) / nm V^{-1}	2.56	2.38 +-0.02	2.56 +-0.015
ϵ	37	33.6 +-2.5	21.2 +-1.1
U_0 (SHE) / V	-2.2	-2.4+-0.1	-3.8 +-0.16

Ingesamt zeigen die Messungen auf einzelnen Körnern schon durch ihre deutlich geringere Standardabweichung, dass die meisten Oxidbildungsparameter eine starke Abhängigkeit von der Kornorientierung besitzen. Vor allem die am wenigsten dicht gepackte (10-10)-nahe Orientierung nimmt hier eine besondere Stellung ein, mit der geringsten Dielektrizitätszahl, dem höchsten Oxidbildungsfaktor und der größten Startschichtdicke. Bereits in Impedanzmessungen war das besondere Verhalten dieser Orientierung durch die doppelt so hohe Startschichtdicke aufgefallen. Leider wurde kein wirklich (11-20)-nahes Korn gefunden; das der (11-20)-Orientierung nächste Korn mit $\Phi=65$ und $\Phi_2=24$ von dieser Orientierung

noch 26° entfernt. Es wird deutlich, dass sich die weniger dicht gepackten Orientierungen durch ihre Nichtlinearitäten bei der Oxidbildung, ihre größeren Oxidbildungsfaktoren und kleineren Dielektrizitätszahlen von den dichter gepackten Kristallflächen unterscheiden.

5.5 Zusammenfassung und Vergleich zwischen Nb, Ta und Zr, Hf

Tabelle 5-1: Übersicht über die Ergebnisse zur Oxidbildung auf jeweils für dichtest und am wenigsten dicht gepackte Orientierung von Grobkornproben. Alle Ergebnisse gelten für Acetatpuffer pH6, 0.1 V/s, Kapazitätsmessung bei 1kHz

	Nb ≈(100)	Nb ≈ (111)	Ta ≈ (100)	Ta ≈(111)	Zr ≈ (10-10)	Zr ≈ (0001)	Hf ≈ (10-10)	Hf ≈(0001)
Packungsdichte /10 ¹⁵ cm ⁻²	0.88	1.34	0.88	1.34	0.60	1.10	0.60	1.10
d ₀ / nm	4.6	3.9 (3.6)	3.5	2.8	4.86	4.7	9.6	5.67
k / nmV ⁻¹	2.5	2.4	1.8	1.8	3.2	3.4	2.6	2.6
ε	56	53	28	31	38	43	21	37
U ₀ (SHE) / V	-1.00	-0.99	-1.36	-1.23	-2.4	-1.6	-3.8	-2.2

Wieder zeigt sich die Aufteilung der Elemente in zwei Gruppen. Die Elemente Nb und Ta mit ihren vorwiegend amorphen Oxiden weisen hauptsächlich Unterschiede in der anfänglichen Schichtdicke d₀ auf, die auf den weniger dicht gepackten Flächen um 0.7 nm größer ist. Offensichtlich wirkt sich der Einfluss der Phasengrenze besonders auf die Dicke der Luftsichtschicht aus. Die Schichtbildungsfaktoren auf beiden Elementen bei Potentialen oberhalb 2V sind jedoch unabhängig von der Orientierung. Bei Ta ist ein Unterschied der Oxidbildungspotentiale festzustellen. Das um 130 mV niedrigere U₀ auf (100) gegenüber (111) könnte tatsächlich auf Unterschiede im Potentialabfall in der Phasengrenze Δφ_{Ox} gemäß Gl. (5-3) zurück zu führen sein. Dieser Effekt ist jedoch linear mit Φ, sondern zeigt ein komplizierteres Verhalten. (s.Abbildung 5-5 S.79).

Die Elemente mit der größeren Neigung zur Bildung kristalliner Oxidschichten Zr und Hf weisen ein etwas einheitlicheres Bild mit ausgeprägteren Effekten auf. Der Verlauf der Oxidbildungs-Parameter, z.B. der Oxidbildungsfaktor auf Zr (s. Abbildung 5-1 S. 91), ist aber meist keine lineare Funktion der kristallographischen Orientierung, sondern weist ein Minimum bzw. Maximum bei Φ=30-40° auf. Schon bei der anfänglichen Oxiddicke zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei Nb und Ta, nämlich höhere Dicken auf den weniger dicht gepackten Flächen. Dieser Unterschied ist beim Hf so gravierend, dass die Unterschiede fast einen Faktor 2 ausmachen. In Zyklovoltammogrammen der Oxidbildung finden sich sowohl bei Zr als auch bei Hf breite Peaks auf den Flächen mit kleinem Φ₂, die mit der Kristallisation des Oxids in Verbindung gebracht wurden. Die Dielektrizitätszahl ist auf den dichtest gepackten Flächen am höchsten. Dieser Effekt ist wieder beim Hf am ausgeprägtesten und macht einen Faktor von 1.7 aus. Auch das Oxidbildungspotential hängt von Φ ab und ist auf dichtest gepackten Flächen am geringsten. Dieser Effekt ist vermutlich eine Folge der Kristallisation des Oxids auf den weniger dicht gepackten Flächen, den damit verbundenen Änderungen in den Oxidbildungs-Parametern und der Rekristallisationsenergie (s. Kap. 5.4.2.4 S. 91).

Insgesamt zeigt sich, dass die Kristallisation der Oxide den Einfluss der Oberflächeorientierung auf das Oxid verstärkt. Dies spricht für den Zusammenhang zwischen Packungsdichte der Metalloberfläche und Kristallisationsneigung der Oxide, auf den in Kap. 5.2.1 S. 61 hingewiesen wurde. Der Einfluss der Phasengrenze verschwindet bei amorphen Oxiden schon bei Schichtdicken oberhalb ca. 10 nm, da er wenige 100 mV ausmacht.

6 Strukturierung und Analyse von ultradünnen Al-Filmen

6.1 Einleitung

Ultradünne Al-Aufdampfschichten auf einer transparenten Unterlage (z.B. Glas oder Saphir) eignen sich wegen ihrer hohen Reflektivität bis in das nahe UV und der schützenden Oxidschicht besonders, um bei Adsorbaten den Raman-Effekt durch Oberflächen-Polaron-Polaritonen (SPP) zu verstärken [OTT68]. Diese Variante des Surface Enhanced Raman Effektes ist noch für extrem kleine Stoffmengen empfindlich und lässt sich zur spektroskopischen Untersuchung (SERS) nur weniger Adsorbatmoleküle nutzen. Aufgrund dieser Eigenschaften sind Al-Aufdampfschichten ein interessantes Material für Sensoren auf der Basis des SPP-Effektes. Ein Biomolekül, z.B. ein Antikörper gegen Prionen, könnte auf der Sensoroberfläche immobilisiert und die Bindung zum Substrat mittels SERS-SPP verfolgt werden. Eine solche Strategie wird im Rahmen des Projektes ELMINOS, Teilprojekt I.4 von D. ZERULLA verfolgt. Gefragt sind dafür Al-Aufdampfschichten deren Eigenschaften, wie Dicke des Metalls und der darüber liegenden Oxidschicht nach Möglichkeit frei einstellbar sein sollten. Hier soll gezeigt werden, wie sich auf elektrochemischem Wege der Al-Film lokal und definiert in Oxid umwandeln lässt, ohne die mechanisch höchst empfindliche Schicht zu beschädigen.

6.2 Experimentelles

Die Präparation der Aufdampfschichten wurde von D. DIESING, Institut für Physik der kondensierten Materie durchgeführt. Hochreines Al (99.999%) wurde im Hochvakuum bei 10^{-6} Pa auf vorher mit Aceton im Ultraschallbad gereinigte Glasobjektträger aufgedampft. Die Aufdampfrate betrug 100 pm/s und wurde mit einer Quartz-Mikrowaage überwacht. Die fertigen Filme wurden über Silicagel gelagert, um die Bildung einer Hydroxidschicht zu vermeiden.

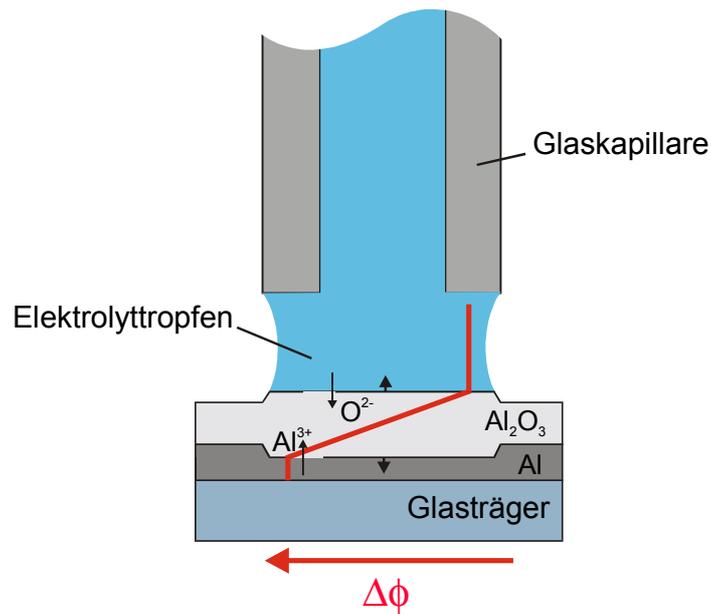


Abbildung 6-1: Prinzip der lokalen Oxidbildung im hängenden Tropfen mit der Tropfenzelle

Die Strukturierung wurde mit der Tropfenzelle durchgeführt. Der von der Kapillarspitze (Durchmesser 50-200 μm) gehaltene Elektrolyttropfen (s. Abbildung 6-1) wurde mittels eines rechnergesteuerten XYZ-Tisches über die zu strukturierende Oberfläche bewegt (Aufbau Tropfenzellemessplatz s. Kap. 3.4.1). Das über eine Dreielektroden-Anordnung eingestellte anodische Potential bewirkt eine kontrollierte Umwandlung der Metallschicht in Oxid auch bei gleichzeitiger Bewegung des Tropfens.

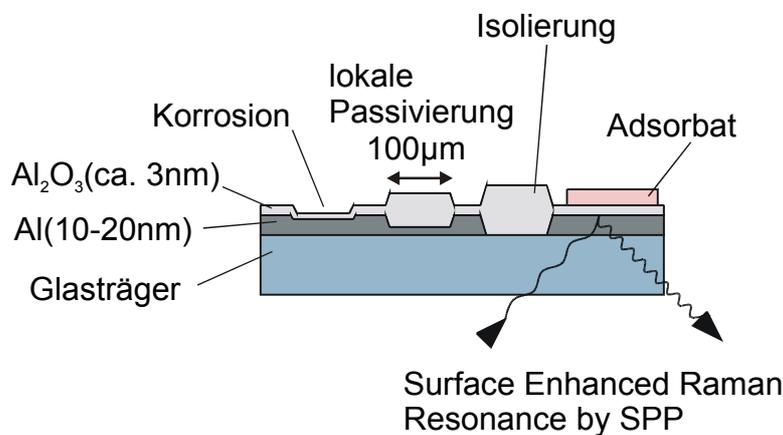


Abbildung 6-2: Schematischer Querschnitt eines Dünnschicht-Sandwich: Glasträger mit 10-20 nm Al, bedeckt von 3 nm Luft-Oxidfilm. Verschiedene Strukturen (von rechts nach links): Sensorstruktur mit adsorbierten Biomolekülen, vollständig oxidierte Region als isolierende Barriere, teilweise Umwandlung in Oxid und Dünnung des Oxids durch Korrosion

Das Schema in Abbildung 6-2 verdeutlicht die verschiedenen Möglichkeiten zur Strukturierung eines PVD-Al-Films, wie reiner Schichtabtrag durch Korrosion und lokale Passivierung bis hin zur vollständigen Umwandlung des Metalls in Oxid. Die ursprünglich vorhandene Oxidschicht auf dem Al-Film (Dicke ca. 3 nm) wächst beim Anodisieren und haftet auf dem Metall als transparente, amorphe Passivschicht. Oberhalb des

Oxidbildungspotentiales ($U_0 = -1.6$ V SHE) ist die Schichtdicke d_{ox} linear proportional zum angelegten Potential U gemäß Gl. (6-1).

$$d_{ox} = (U - U_0)k_{ox} \quad (6-1)$$

Das unterliegende Metall erleidet einen Schichtdicken-Verlust durch die Oxidbildung, der ebenfalls linear proportional anodischen Potential ist. Gleichung beschreibt diesen Schichtverlust-Faktor k_{Al} wie folgt:

$$k_{Al} = \frac{2k_{ox}\gamma_{Al_2O_3}M_{Al}}{\gamma_{Al}M_{Al_2O_3}} \quad (6-2)$$

Mit der Dichte Al_2O_3 $\gamma_{Al_2O_3} = 3.6$ g/cm³, $\gamma_{Al} = 2.7$ g/cm³, $M_{Al_2O_3} = 102.0$ g/mol und $M_{Al} = 27.0$ g/mol errechnet sich ein Verlust-Faktor von 1.13 nm Al pro Volt. Ein Al-Film der Dicke 24 nm, wie für Abbildung 6-2 verwendet, sollte ab einem Potential von 19.6 V vollständig in Oxid umgewandelt sein. Die vollständige Umwandlung in Oxid geht einher mit einem Verlust der metallischen Reflektivität.

6.3 Strukturierung und Analyse

6.3.1 Verlauf der Anodisierung

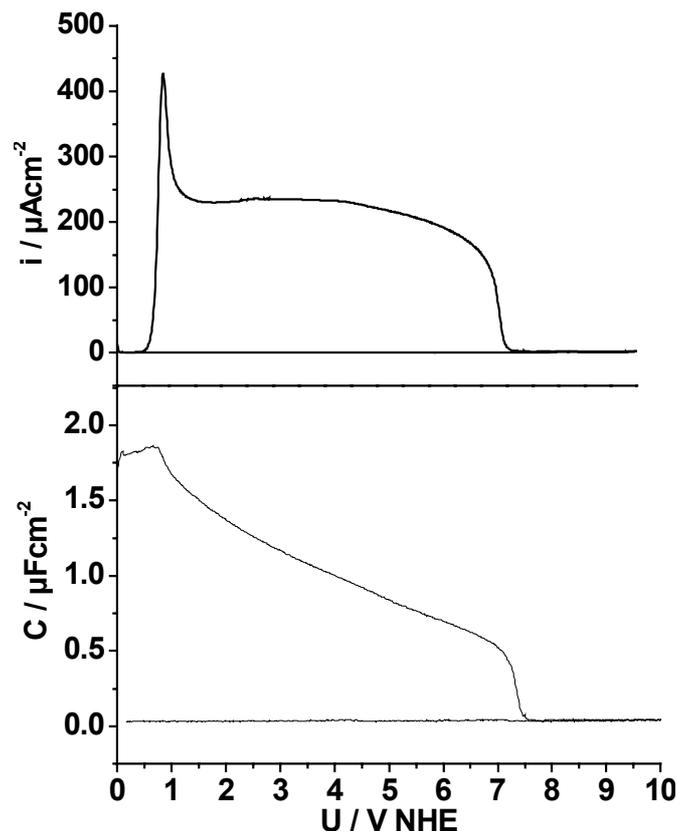


Abbildung 6-1: Zyklovoltamogramm (100 mV/s) mit Kapazitätsmessung einer 8 nm PVD-Al Schicht in Acetatpuffer pH 6

Wie das Zyklovoltamogramm in Abbildung 6-1 verdeutlicht, verhält sich die Al-Aufdampfschicht zunächst wie elektropoliertes Aluminium, zeigt den charakteristischen Overshoot und ein anschließendes Stromplateau, dann sinkt der Strom auf null ab und es erfolgt zeitgleich ein Abfallen der Kapazität auf fast null, was auf eine vollständige

Umwandlung des Metalls in Oxid schließen lässt. Das Potential des steilen Abfalls von Kapazität und Strom ist ein Maß für die Schichtdicke. In diesem Fall betrug die Schichtdicke $(7.3-0.9) \cdot 1.13 = 7.2 \text{ nm}$.

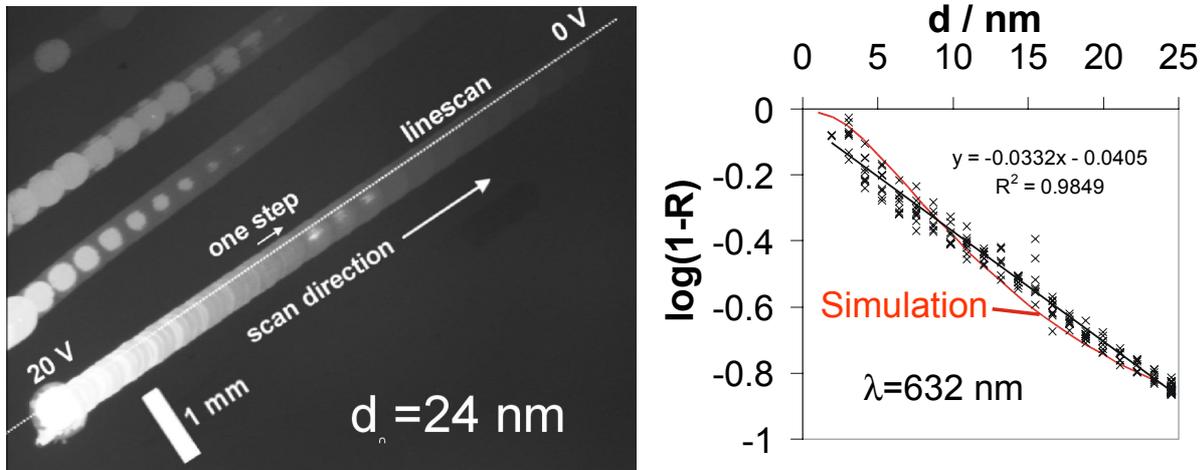


Abbildung 6-2: Variation des anodischen Potentials von 0 bis 20 V, Transmission (1-R) (links) als Funktion der Schichtdicke des zurückbleibenden Metalls simuliert mit dem Programm ATR von A. BRUCKBAUER nach [REE87]

Die hohe mechanische Empfindlichkeit des Al-Films bedeutet, dass mechanischer Kontakt mit der Kapillare unbedingt zu vermeiden ist, sonst kommt es zu einer Beschädigung verbunden mit teilweiser Ablösung des Films beim Anodisieren. Es ist aus der Literatur bekannt, dass mechanische Spannungen zwischen Oxid und Metall zur Delamination des Oxids führen können [LEA88]. Die Methode des hängenden Tropfens (s. Abbildung 6-1) ist das Verfahren der Wahl, weil der die elektrochemisch aktive Fläche hierbei nur durch die vom Elektrolyttropfen benetzte Fläche bestimmt wird. Der hängende Tropfen lässt sich auch beim Anodisieren über die Oberfläche bewegen. Auf diese Weise lassen sich Linien oder bei entsprechender Programmierung auch komplexere Strukturen (s. Abbildung 6-4) variabler Oxiddicke auf die Metallschicht schreiben, vorausgesetzt der Abstand zur Oberfläche wird genau eingehalten.

6.3.2 Reflektivität

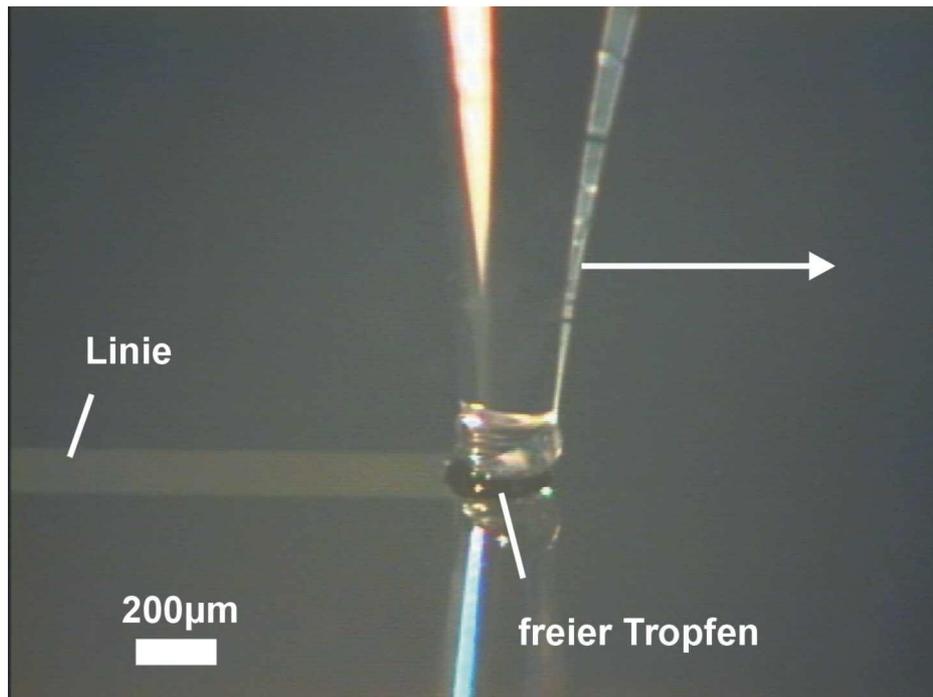


Abbildung 6-1: Mikrofoto des Schreibens einer Oxidlinie auf einer 24nm PVD Aluminiumschicht durch Anlegen eines Potentials von 20V

Die mit hängendem Tropfen geschriebenen Linien weisen eine gute Randschärfe von einigen μm auf, wie Abbildung 6-2 zeigt. Selbst bei breiteren Linien von $200\mu\text{m}$ können durch die hohe Randschärfe zwischen zwei Linien feinere Strukturen wie hier mit einer Breite von $30\mu\text{m}$ hergestellt werden. Allerdings sinkt mit zunehmendem anodischen Potential die Oberflächenspannung des Elektrolyten was zu einer Verbreiterung des Tropfens führen kann.

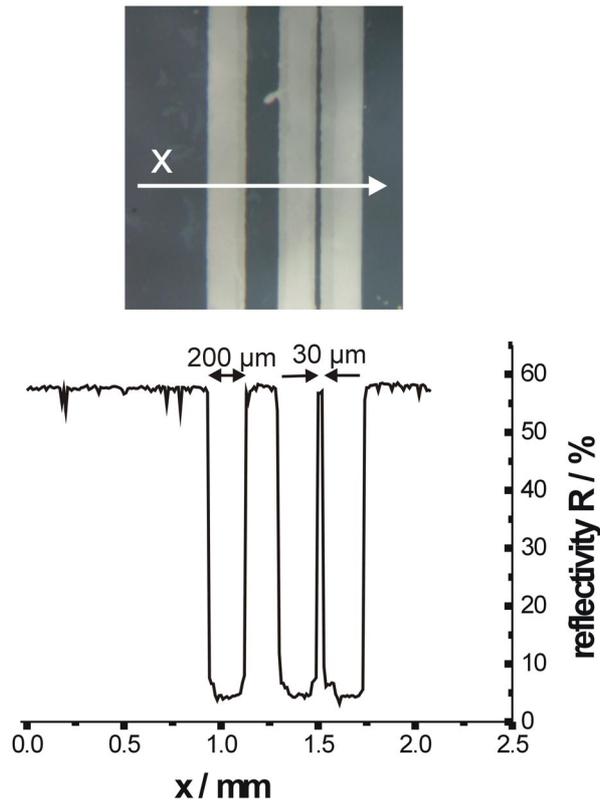


Abbildung 6-2: Nebeneinander geschriebene Linien im Durchlicht (links) und ein Linescan mit dem Profilometer entlang des Pfeiles

6.3.3 Kapazität

Zusätzlich zur Strukturierung bietet die Tropfenzelle die Möglichkeit zur lokalen Analyse der hergestellten Strukturen, z.B. durch Lock-In Kapazitätsmessung. Die orts aufgelöste Kapazitätsmessung (s. Abbildung 6-1) ermöglicht es, Schichtdicken bis ca. 50 nm mit einer Auflösung von einigen μm zu messen.

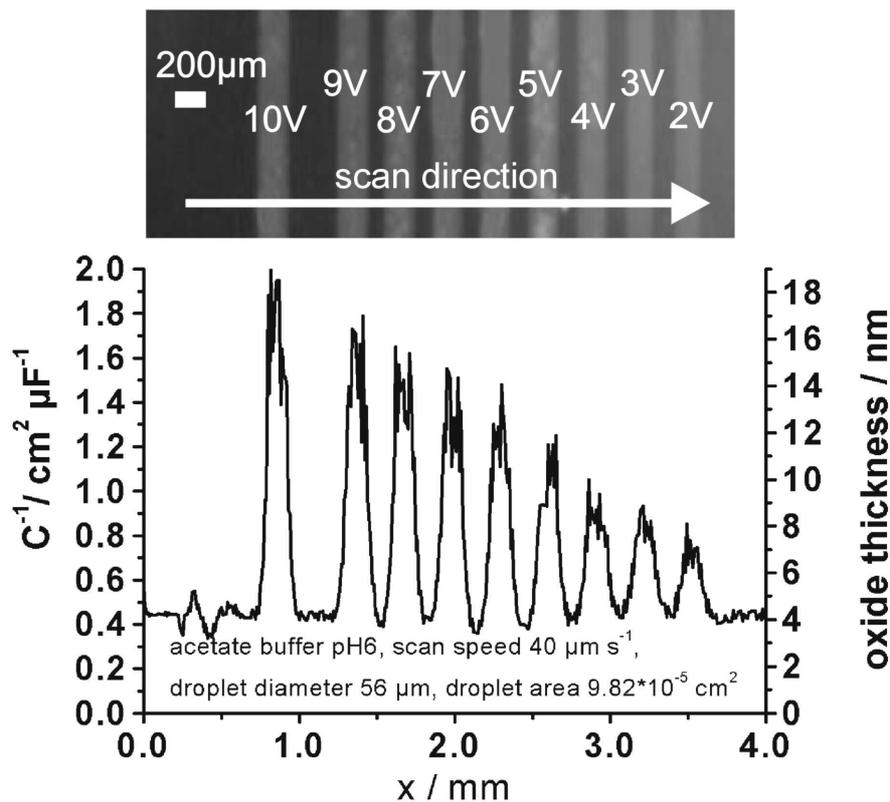


Abbildung 6-1: Linearer Scan mit hängendem Tropfen und gleichzeitiger Kapazitätsmessung über eine vorher präparierte Struktur aus Linien, die mit unterschiedlichen Potentialen anodisiert wurden

6.3.4 Filmwiderstand

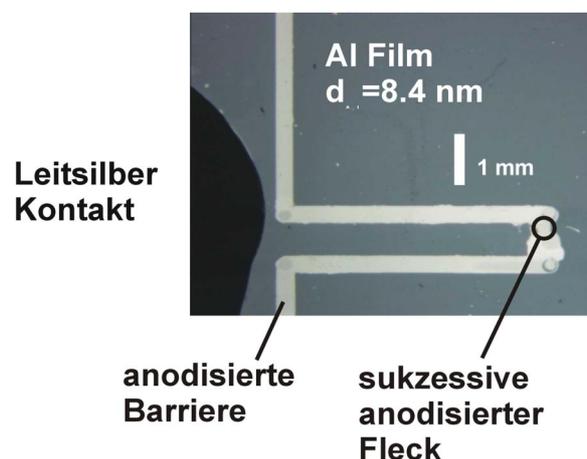


Abbildung 6-1: Teststruktur zur Messung des Widerstandes des beim Anodisieren zurückbleibenden Metallfilmes in Abhängigkeit vom anodisch eingestellten Potential

Es bleibt die Frage, wie gleichmäßig und vollständig die Umwandlung des Al-Metall in Oxid abläuft. Eine theoretische Arbeit [BOE96] sagt voraus, dass aufgrund eines Quanteneffektes das Nullladungspotential von Al bei Schichtdicken kleiner neun Atomlagen je nach Schichtdicke um bis zu 200 mV fluktuiert. Außerdem könnte eine dünne Al-Schicht durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche andere elektrische Eigenschaften haben, als ein Metallschicht größerer Dicke. Um den Widerstand des Al in Abhängigkeit von der

Schichtdicke zu messen wurde eine Teststruktur durch Anodisieren auf 10 V in einen 8.4 nm Al Film geschrieben, die auf der Probe zwei Bereiche so voneinander abgrenzte, dass sie nur noch über einen schmalen Steg miteinander elektrisch verbunden waren (s. Abbildung 6-1). Die Breite des Steges war so bemessen, dass sie etwa 2/3 der Kapillargröße entsprach. Mit der Kapillare wurde ein Tropfen genau auf dem Steg aufgesetzt. Der Steg bildet nun die Arbeitselektrode und wurde zunächst auf einem Potential von 0V gehalten. Nun wurde mit einem hochohmigen Digitalmultimeter der Widerstand quer zu Barriere gemessen, während das Potential schrittweise erhöht wurde.

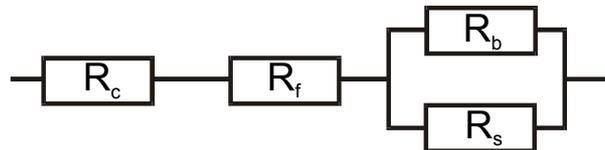


Abbildung 6-2: Ersatzschaltbild für den Barrierewiderstand der Teststruktur aus Abbildung 6-1

Abbildung 6-3 gibt in logarithmierter Form den Verlauf des Widerstandes als Funktion des Potentials wieder. Erkennbar ist ein steiler Anstieg der Widerstandes ab einem Potential von 7V. Als Modell für dieses System eignet sich ein Ersatzschaltbild aus Kontaktwiderstand R_c und Filmwiderstand R_f in Reihe sowie dem Barrierewiderstand R_b parallel zum Widerstand des anodisierten Flecks R_s .

$$R = R_c + R_f + \frac{1}{\frac{1}{R_b} + \frac{1}{R_s}} \quad (6-1)$$

Nimmt man an, dass R_s von der Schichtdicke d der Al-Schicht, ihrer spezifischen Leitfähigkeit ρ , Länge l und Breite b des Flecks und dass die Al-Schicht linear mit dem Potential abnimmt, so folgt für R_s die Gleichung in Abbildung 6-3. $R = f(U)$ lässt sich mit Gleichung 6.3 linearisieren, indem man von R zunächst die Widerstände R_c und R_f subtrahiert und anschließend den Reziprokwert gegen U aufträgt. Aus der Steigung dieser Auftragung lässt sich der spezifische Widerstand des Metalls berechnen, die hier den 17fachen Wert von reinem, metallischem Aluminium beträgt. Außerdem lässt sich mit dem bekannten Wert des spezifischen Widerstandes auch eine R-U-Kurve berechnen, die zusammen mit den experimentellen Werten dargestellt ist und hervorragend mit diesen übereinstimmt. Eine Erklärung für den relativ hohen spezifischen Widerstand des Al-Filmes bietet die Beeinflussung des Elektronengases durch die Phasengrenzen. Insgesamt zeigt dieses Experiment, dass der Film sehr homogen oxidiert wird. Es wurden keine nennenswerten Anzeichen für Quanteneffekte gefunden, die sich in Abweichungen der experimentellen von der nach dem Ersatzschaltbild berechneten R-U-Kurve gefunden. Die Anodisierung unter Potentialkontrolle ermöglicht die genaue, einmalige Einstellung eines Widerstandes über das Potential.

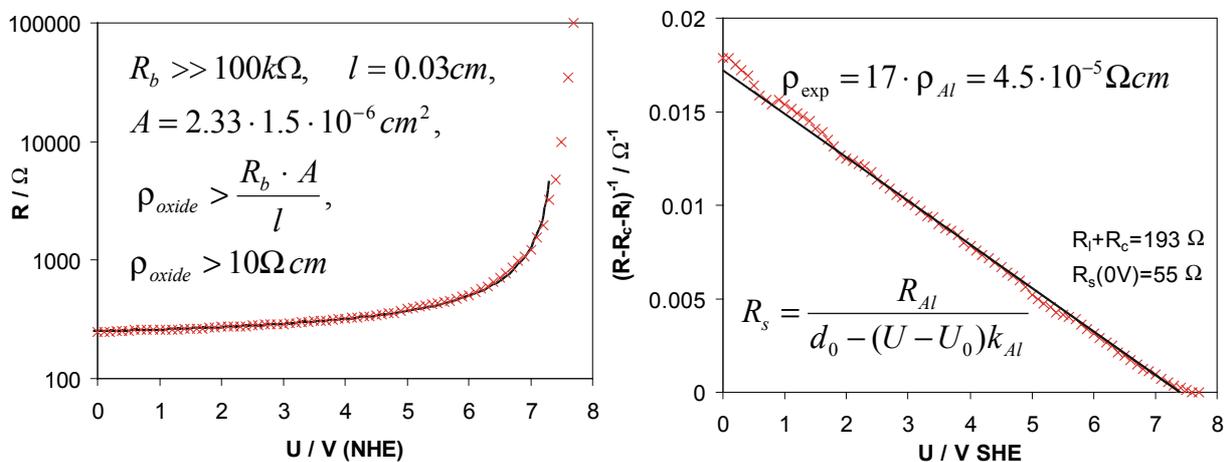


Abbildung 6-3: Fit (schwarze Kurve) und Messwerte (Kreuze) des Barrierewiderstandes als Funktion des angelegten Potentials

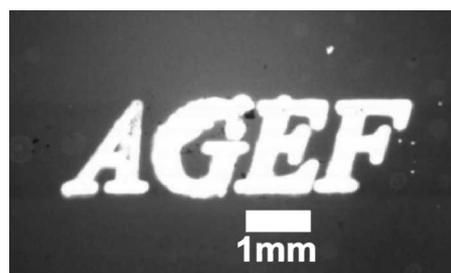


Abbildung 6-4: Mit dem hängenden Tropfen in eine PVD-Al-Schicht geschriebenes AGEV-Emblem

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die **Oxidbildungskinetik an Ventilmetalen** durch die Kombination von **Experimenten und Finite-Elemente-Simulation** untersucht. So war es möglich, den Prozess der Oxidbildung und den Einfluss von elementspezifischer Chemie, Kristallographie und verschiedener Parameter der Oxidbildung zu unterscheiden.

Zur Untersuchung der lokalen Eigenschaften von strukturierter Materialien wurden die Messungen mit Impedanzspektroskopie und Zyklovoltmetrie durch Programmierung einer **speziellen Software** automatisiert (Kap. 3.4.2, S. 25). Dadurch ließen sich Karten beliebiger elektrochemischer Eigenschaften erstellen. Als Beispiel wurde auf 2500 Punkten mit einer Messzeit von 2s pro Punkt die erhöhte Kapazität auf bestimmten Kornorientierungen von Hf als Maß für die Dicke der anfänglichen Oxiddicke untersucht.

In simulierten Zyklovoltamogrammen wächst die Höhe des Overshoot linear mit der Größe der injizierten Ladungsmenge. Die Injektionsladung q_{inj} konnte durch Vergleich von Schichtdicken- und Ladungsmessung berechnet werden und beträgt bei Ta (2.5 nm Oxid) 700 Ccm^{-3} , was in diesem Fall 70% der Ladung des Overshoot ausmacht (Kap. 4, S. 32). Die **Verarmung der mobilen Ladungsträger** konnte quantitativ verfolgt werden und zur Erklärung des Memory-Effektes herangezogen werden. Eine vollständige Verarmung erfolgt nur bei einer hinreichend hohen Feldstärke von einigen MV/cm. Da zu einer Verarmung der Ladungsträgerkonzentration eine langsame Abnahme der Feldstärke am günstigsten ist, verbleibt bei schnellen zykovoltametrischen Experimenten ein großer Teil (>50%) der Ladungsträger im Oxid, weil die Feldstärke im Rücklauf zu schnell abnimmt. Während eines Pulsexperimentes nimmt die Ladungsträgerkonzentration hingegen proportional zu $\log(t)$ ab, wie in Impedanztransienten und besonderen Wartezeitexperimenten gezeigt werden konnte. An Zr und Hf zeigt sich kein erneutes Auftreten des Overshoot nach langen Wartezeiten. Simulationen mit Sauerstoff-Überföhrungszahlen nahe eins zeigen eine Hemmung der Ladungsträgerverarmung und erklären somit diese experimentellen Befunde.

Das Modell von VETTER zur **Korrosion** von Oxidschichten, welches diese als Folge einer kontinuierlichen und potential-unabhängigen Auflösung des Oxids an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ansieht, konnte erfolgreich in die Finite-Elemente-Simulation integriert werden (Kap. 4.6, S. 51). In Experimenten an Al wurde eine Abhängigkeit des stationären Korrosionsstroms vom pH-Wert, nicht aber vom Potential gefunden. Unter Einbeziehung der Korrosion ließ sich der komplette Prozess der Oxidbildung simulieren,

- beginnend mit der Umladung der Doppelschicht,
- der dielektrischen Relaxation,
- dann Ladungsträgerinjektion, Oxidbildung unter Rückgang
- der Ladungsträgerkonzentration und
- schließlich stationärer Korrosion.

In dieser Arbeit wurden Messungen zur **Oxidbildungskinetik auf grobkristallinen Proben** der Metalle Nb, Ta, Zr, Hf durchgeführt. **Einzelne Körner** wurden mikroelektrochemisch (Tropfenzelle) untersucht und kristallographisch mit EBSD charakterisiert (Kap. 5, S.58). Hinsichtlich ihrer Oxidbildungskinetik lassen sich zunächst kubische Ventilmetalen mit geringer Orientierungsabhängigkeit der Oxidbildung von hexagonalen Metallen mit hoher Orientierungsabhängigkeit unterscheiden. Die Anfangsschichtdicke bei Ta und Nb auf (100)-Körnern ist um etwa eine Monolage größer als auf (111). Die größere Anfangsschichtdicke erklärt sich allein aus der geringeren Packungsdichte der (100)-Fläche, die einen besseren Durchtritt der Ladungsträger ermöglicht. Da Potentialänderungen hauptsächlich Auswirkungen auf die Feldstärke im Oxid haben wenn der Transport im Oxid bestimmend ist,

sollte die Struktur der Phasengrenzen wenig Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Genau dieses Verhalten zeigen die Ventilmetalle Nb und Ta.

Bei den hexagonalen Ventilmetallen **Ti, Zr und Hf**, existiert eine **ausgeprägtere Abhängigkeit** von der Unterlage, die sich bereits in unterschiedlichen Interferenzfarben nach dem Anodisieren bemerkbar macht. Hier konnte gezeigt werden, dass die Oxidbildungsparameter, wie Oxidbildungspotential, Oxidbildungsfaktor und Dielektrizitätszahl des Oxids auf Zr und Hf von der Kornorientierung abhängen (Kap. 5.4, S. 81). Übereinstimmend wurde in Messungen der EBSD-Patternqualität, bei den elektrochemischen Oxidbildungsfaktoren und bei extrapolierten Oxidbildungspotentialen eine deutliche Zunahme der Oxidbildung mit sinkender Packungsdichte gefunden. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich jedoch ein Minimum für $\Phi=30^\circ$, gegenüber dem die (0001)-Orientierung wieder eine leicht (10%) höhere Oxidbildungs-Konstante besitzt. Strommaxima in Zyklovoltamogrammen wurden als Potentialabhängigkeit des Oxidbildungsfaktors aufgrund von Schichtumwandlungen, z.B. Kristallisation des Oxides, interpretiert. Alternativ könnte man Nebenreaktionen wie Sauerstoffentwicklung oder verstärkte Korrosion annehmen. Die Auswertung von zeitgleich aufgezeigten Kapazitätskurven ergab jedoch, dass die gemessenen Ströme ausschließlich Oxid bilden.

Die Tropfenzelle lässt sich bei hängendem Tropfen auch zur **Mikrostrukturierung** einsetzen (Kap. 6, S. 109). Bei ultradünnen Aufdampfschichten aus Aluminium wurde das Metall lokal teilweise in Oxid umgewandelt. Dabei konnten laterale Strukturweiten dx , dy von bis zu 30 μm mit hoher Randschärfe erzielt werden. Die normale Genauigkeit dz bei dieser Form der Mikrostrukturierung betrug unter 0.5 nm. Die Anodisierung war kontinuierlich bis zur vollständigen Umwandlung des Metalls in Oxid. Durch kontrolliertes Anodisieren eines dünnen Steges in der Aufdampfschicht ließ sich der Widerstand der Struktur gezielt einstellen. Durch Kombination mit der XYZ-Steuerungs-Software lassen sich auch komplexe Strukturen nach Art von gedruckten Schaltungen erstellen.

8 Literatur

- [ATA79] A. G. Atanasyants, *Russian Journal of Physical Chemistry* **53** (1979) 864
- [BAR82] C. Bartels, J. W. Schultze, U. Stimming, M. Habib, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 129
- [BEA56] C. P. Bean, J. C. Fisher, D. A. Vermileya, *Phys. Rev.*, **101** (1956) 551
- [BRO73] F. Brown, W. D. Macintosh, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1973) 1096
- [BOE96] J. C. Boettger, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 13133
- [CAB48] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12** (1948-1949)
- [COR73] W. D. Cornish, L. Young, *Proc. R. Soc. Lond. A* **335** (1973) 39-50
- [CRC77] "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press 1977
- [CRE74] C. Crevecouer, H. J. de Wit, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 146
- [CRE87] C. Crevecouer, H. J. de Wit, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 808
- [DAV65] J. A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle, F. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 675
- [DIC74] D. Dickertmann, J. W. Schultze, K. J. Vetter, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **55** (1974) 429-443
- [DIG62] M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 184
- [DIG73] M. J. Dignam in J. W. Diggle „Oxides and Oxide Films“ Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1973 S. 92-286
- [DONAY] J. D. H. Donnay, G. Donnay, "Crystal Data Determination Tables"
- [ERB62] E. Erben, F. Sperner, *Metall* **16** (1962) 1180-84
- [GMENB] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Niob Teil A, S. 190, Verlag Chemie Weinheim 1969
- [GMETA] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Tantal Teil A Lieferung 1, S. 343, Verlag Chemie Weinheim 1969
- [GMEZR] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Zirkonium, S. 114, Verlag Chemie Weinheim 1958
- [GRE89] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemie der Elemente", VCh Weinheim (1989)
- [GÜN31] A. Güntherschulze, H. Betz, *Z. Phys.*, **68** (1931) 145
- [GÜN34] A. Güntherschulze, H. Betz, *Z. Phys.*, **92** (1934) 367
- [GÜN37] A. Güntherschulze, H. Betz, 'Elektrolytkondensatoren', M. Krayn Verlag, Berlin (1937)
- [HAB84] J. J. Habeeb, D. G. Tuck, in "Electrochemistry of the Elements", Bd. IXb-3, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York 1984
- [HAN61] R. B. Hand, H. W. Ling, T. L. Kolski, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 1923
- [HAS95] A. W. Hassel, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1997
- [HAS95a] A. W. Hassel, M. M. Lohrengel, *Mat. Sci. Forum* **185-188** (1995) 581

- [HOR88] S. Hornkjol, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 337
- [HUT86] G. A. Hutchins, C. T. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1332
- [JAH57] L. P. Jahnke, *Metal Progr.* **72** (1957) 113-18
- [JUL91] J. F. Juliao, J. W. R. Chagas, H.L. Cesar, N. L. Dias, F. Decker, U. U. Gomes, *Electrochim. Acta.* **36** (1991) 1297
- [KAY73] G. W. C. Kaye, T. H. Laby, "Tables of Chemical and Physical Constants and some Mathematical Functions", Longman 1973
- [KHA86] N. Khalil, J. S. L. Leach, *Electrochem. Acta*, **31** (1986) 1279
- [KLU93] K. Kluger, Dissertation, Düsseldorf 1993
- [KÖN01] U. König, B. Davepon, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 149
- [KUD96] S. Kudelka, A. Michaelis, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1020
- [KUN01] J. Kunze, V. Maurice, L. H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4263
- [LAB62] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6th Edition, Vol. II/8, Springer Verlag Berlin 1962, 1-37
- [LAB94] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen New Series III/24B, Springer-Verlag Berlin 1994
- [LEA88] J. S. L. Leach, B. R. Pearson, *Corrosion Science* **28** (1988) 43
- [LOH01] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochimica Acta* **47** (2001) 137-141
- [LOH93] M. M. Lohrengel, *Mater. Sci. Eng.* **R11 No. 6** (1993) 243
- [LOH93b] M. M. Lohrengel, K. Kluger, *SOECAI*, **29**(1) 1-216 (1993)
- [LOH00] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **367** (2000) 334
- [LOH02] M. M. Lohrengel, A. Moehring, „New Trends in Electrochemical Technologies: Volume 2 Electrochemical Microsystem Technologies” Herausgeber J. W. Schultze, T. Osaka, M. Datta, Gordon and Breach, London, ISBN 90-5699-213-9
- [MAC84] V. Macagno, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* **180** (1984) 157
- [MAS94] T.A Mason, B.L Adams, *Journal of Orientation Microscopy* **46** (1994) 43
- [MIC93] A. Michaelis, J. W. Schultze, *Thin Solid Films* **233** (1993) 86
- [MOE01] A. Moehring, M.M. Lohrengel, *Electrochemical Society Proceedings Volume* **99-42** (2001) 114
- [MOE98] A. Moehring, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [MOT47] N. F. Mott, *Trans. Faraday. Soc.*, **43** (1947) 172
- [MOT48] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12** (1948-49)
- [MUN00] A. G. Munoz, zur Veröffentlichung eingereicht
- [OTT68] A. Otto, *Z. Physik* **216** (1968) 398
- [PAT93] T. Patzelt, Dissertation, Düsseldorf 1993

- [PIA90] S. Piazza, C. Sunseri, F. DiQuarto, *J. Electroanal. Chem.* **293** (1990) 69-84
- [PIL00] M. Pilaski, M. M. Lohrengel, *Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000*, Paper No. 134
- [PIL02] M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, submitted
- [PIL98] M. Pilaski, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998)
- [POI99] O. Piotrowski, C. Madore, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 338
- [POR66] M. Porbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press Oxford 1966
- [RAN65] J. J. Randall, W. J. Bernhard, R. R. Wilkinson, *Electrochim. Acta* **10** (1965) 18
- [REE87] Reed, Giergel, Hemminger, Ushioda, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4990
- [SCH01] J. W. Schultze, A. Bressel, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 3
- [SCH00a] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2499
- [SCH00] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, „Electron Backscatter Diffraction in Materials Science“, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York 2000
- [SCH99] J. W. Schultze, V. Tsakova, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3605
- [SCH91] H. Schumann, „Metallographie“, 13. neubearb. Aufl., Leipzig Dt. Verlag für Grundstoffindustrie
- [SCH97] M. Schweinsberg, A. Michaelis, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3265
- [SMI83] D. J. Smith, L. Young, *Thin Solid Films* **101** (1983) 11
- [TRA71] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **33** (1971) 351-378
- [UDU84] H. V. K. Udupa, V. K. Venkatesan, in "Electrochemistry of the Elements", Bd. II-3, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York 1984
- [VER35] E. J. W. Verwey, *Physica* **2** (1935) 1059
- [VER56] D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956) 690
- [VER63] D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 345
- [VET54] K. J. Vetter, *Z. Electrochem.* **58** (1954) 230
- [VET61] K. J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik“, Springer-Verlag Berlin 1961
- [VIJ72] A. K. Vijh, *Electrochim. Acta* **17** (1972) 91
- [WIL87] W. Wilhelmsen, T. Hurlen, *Electrochim. Acta.* **32** (1987) 85
- [WIL92] A. J. Wilkinson, D. J. Dingley, *Acta Met.* **40** (1992) 3357
- [WIT79] H. J. de Wit, C. Wijenberg, C. Crevercoer, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 779
- [WOO67] G. C. Wood, C. Pearson, *Corros. Sci.* (1967) 119
- [WRI91] S. I. Wright, B. L. Adams, J. Z. Zhao, *Textures and Microstructures* **13** (1991) 123
- [WRI93] S. I. Wright, *Journal of Computer-Assisted Microscopy* **5** (1993) 207

- [WRI93a] S.I Wright, B.L. Adams, K. Kunze, *Metallurgical. Transactions.*, **24A** (1993) 819
- [YAH70] J. Yahalom, J. Zahavi, *Electrochim. Acta* **15** (1970) 1429
- [YOU56] F. W. Young, J. V. Cathcart, A. T. Gwathmey, *Acta Met.* **4** (1954) 145

Anhang I: Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Wertebereich	Einheit	Bedeutung
ν	$\sim 10^{14}$	s^{-1}	Frequenzfaktor, Sprungfrequenz der Ionen
ρ		Ccm^{-3}	Ladungsträgerdichte
α		-	Symmetriefaktor, Durchtrittsfaktor
β		$nm V^{-1}$	Hochfeldkonstante
ϵ	13,5 für Al_2O_3		Dielektrizitätszahl eines Dielektrikums
ρ_{∞}		Ccm^{-3}	maximale Ladungsträgerdichte
ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$	$J^{-1} C^2 m^{-1}$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
Δd		nm	Schichtdickenwachstum
γ	3,5 für $\gamma-Al_2O_3$	$g cm^{-3}$	Dichte
a		nm	Sprungentfernung
A		cm^{-2}	Elektrodenfläche
d		nm	Schichtdicke
E		$V cm^{-1}$	Feldstärke
F	96484	$C mol^{-1}$	Faradaykonstante
i		$A cm^{-2}$	Stromdichte
i_0		$A cm^{-2}$	Austauschstromdichte
i_{max}		$A cm^{-2}$	Stromdichte am Zeitpunkt des Overshoot
k	1,6 (für Al)	$nm V^{-1}$	Schichtbildungskonstante
M		$g mol^{-1}$	Stoffmengenbezogene Masse
n	>1		Zellenzahl
q		Ccm^{-2}	Ladungsdichte
R	8,3144	$J mol^{-1} K^{-1}$	Gaskonstante
R_c		Ω	Kontaktwiderstand
R_b		Ω	Barrierenwiderstand
R_f		Ω	Filmwiderstand
R_s		Ω	Stegwiderstand
t			Überführungszahl
T		K	Temperatur
t_{max}		s	Zeitpunkt des Overshoot nach in einem potentiostatischen Umschaltexperiment
$U_{1/2}$		V	Halbstufenpotential
U_{max}		V	Umkehrpotential bei CV
W		$J mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
Z		Ω	Impedanz
z	1, 2, 3 ...		Ladungszahl
$\Delta U_{1/2}$		V	Halbwertsbreite des Overshoot
ϕ		$^{\circ}$	Phasenwinkel
1N		cm^{-3}	Atome pro Volumeneinheit
w		$cm s^{-1}$	Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen
χ		eV	Austrittsarbeit
Φ		$^{\circ}$	Kristallographischer Winkel
Φ_2		$^{\circ}$	
κ		$cm^{-1}\Omega^{-1}$	Spezifische Leitfähigkeit

Anhang II: Liste der verwendeten Gleichungen

$$i = a\nu\rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \left(\exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)azFE}{RT}\right) \right) \quad (2-1)$$

$$\rho = czF \quad (2-2)$$

$$E = \frac{\Delta U}{d} = \frac{U - U_0}{d} \quad (2-3)$$

$$i = i_+ + i_- \quad (2-4)$$

$$\rho = \rho_+ + |\rho_-| = c_+ z_+ F + c_- |z_-| F \approx 2\rho_+ \quad (2-5)$$

$$i = a\nu\rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha azFE}{RT}\right) \quad (2-6)$$

$$i = i_0 e^{\beta E} \quad (2-7)$$

$$i_0 = \nu\rho a e^{\frac{-W}{RT}} \quad (2-8)$$

$$\beta = \frac{\alpha azF}{RT} \quad (2-9)$$

$$\rho(E) = \rho_\infty 10^{b(E-E_0)} \quad (2-1)$$

$$i = i_0 \frac{\rho(t)}{\rho_\infty} \exp(\beta E) \quad (2-1)$$

$$\bar{\rho}(t) = \overline{\rho(x)}(t) \quad (2-2)$$

$$i = \int \frac{dq(x)}{dt} \cdot \frac{dx}{d} \quad (2-3)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2-4)$$

$$E(x) = \int_0^x -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} dx \quad (2-5)$$

$$i(t) = \frac{\int_0^{d(t)} \rho(x,t) w_0 \exp(\beta E(x,t)) dx}{d(t)} \quad (2-6)$$

$$i_0 = \rho \cdot w_0 \quad (2-7)$$

$$v = \frac{i_0}{\rho_\infty dx} = \frac{w_0}{dx} \quad (2-1)$$

$$dq_{m \rightarrow m+1}^{Kat} = dt \cdot q_m^{Kat} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-2)$$

$$dq_{m \rightarrow m-1}^{An} = dt \cdot q_m^{An} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-3)$$

$$dq_m^{Kat} = dq_{m-1 \rightarrow m}^{Kat} - dq_{m \rightarrow m+1}^{Kat} = dt \cdot q_{m-1}^{Kat} \cdot v \cdot \exp(\beta E_{m-1}) - dt \cdot q_m^{Kat} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-4)$$

$$dq_m^{An} = dq_{m+1 \rightarrow m}^{An} - dq_{m \rightarrow m-1}^{An} = dt \cdot q_{m+1}^{An} \cdot v \cdot \exp(\beta E_{m+1}) - dt \cdot q_m^{An} \cdot v \cdot \exp(\beta E_m) \quad (2-5)$$

$$i = \frac{\sum_{m=0}^{m=n} i_{m \rightarrow m+1}^{Kat} \cdot \frac{d}{n}}{d} + \frac{\sum_{m=n}^{m=0} i_{m \rightarrow m-1}^{An} \cdot \frac{d}{n}}{d} \quad (2-6)$$

$$\Delta \varphi_{ox} = \Delta \varphi_S - \sum_{m=0}^n \Delta \varphi_{R,m} = \Delta \varphi_P = \overline{E_P} d \quad (2-7)$$

$$\Delta d = \frac{qM}{zF \rho_{Oxid}} \quad (2-8)$$

$$q_{inj} = q - q_{ox} \quad (4-1)$$

$$i_{inj} = i - i_{ox} \quad (4-2)$$

$$d_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_{ox}} \quad \text{und} \quad q_{ox} = \frac{d_{ox} \rho_{ox} zF}{M}, \quad (4-3)$$

daraus folgt $q_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 d_{ox} \rho_{ox} zF}{M} \frac{1}{C_{ox}}$ und $i_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 d_{ox} \rho_{ox} zF}{M} \frac{d \left(\frac{1}{C_{ox}} \right)}{dt}$. (4-4)

$${}^1N_{Atom} \left[\frac{Atome}{cm^3} \right] = \frac{N_A \left[\frac{Atome}{mol} \right] \cdot \gamma \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot p \left[\frac{Atome}{Formeleinheit} \right]}{M \left[\frac{g}{mol} \right]} \quad (4-5)$$

$${}^1N_{Ion} \left[\frac{Ionen}{cm^3} \right] = \frac{\rho \left[\frac{C}{cm^3} \right]}{\bar{z} \cdot e_0 [C]} \quad (4-6)$$

$$q_{inj} = [d_0 + k \cdot (U - U_0)] \cdot \rho \quad (4-1)$$

$$\frac{dx}{dt}(t) = w(t) = \frac{i(t)}{\rho} = \frac{i_0 \exp(\beta E(t))}{\rho} \quad (4-1)$$

$$E(t) = \frac{dU}{dt} t \quad (4-2)$$

$$x(t) = \frac{i_0}{\rho} \int_0^t \exp\left(\frac{\beta \frac{dU}{dt} t}{d}\right) dt \quad (4-3)$$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{i_0 d}{\rho \beta \frac{dU}{dt}} \left[\exp\left(\frac{\beta \frac{dU}{dt} t}{d}\right) - 1 \right]$$

$$t_{\max} = \frac{d}{\beta \frac{dU}{dt}} \ln \left[\frac{\rho \beta \frac{dU}{dt}}{i_0} + 1 \right] \quad (4-4)$$

$$i_{\max} = i_0 \exp \left[\frac{\beta \frac{dU}{dt}}{d} \frac{d}{\beta \frac{dU}{dt}} \ln \left[\frac{\rho \beta \frac{dU}{dt}}{i_0} + 1 \right] \right] \quad (4-5)$$

$$\Rightarrow i_{\max} = \rho \beta \frac{dU}{dt} + i_0$$

$$\frac{1}{d} = a - b \log(t) \quad \wedge \quad E = \frac{U}{d} \quad (4-1)$$

$$\Rightarrow E(t) = [a - b \log(t)] \cdot U$$

$$\log(\rho) = m \cdot E \quad (4-2)$$

$$\log(\rho) = mU \cdot [a - b \log(t)] \quad (4-3)$$

$$\log(\rho) \propto -\log(t)$$

$$q_{inj} = (\rho - \rho_0) \cdot d \quad (4-4)$$

$$t_{\max} \propto \frac{1}{t_{<}} \quad (4-1)$$

$$R_{ox} = \frac{U}{i_0 \exp\left(\beta \frac{U}{d}\right)} \wedge i_0 = \rho w \Rightarrow R_{ox} = \frac{U}{\rho w \exp\left(\beta \frac{U}{d}\right)} \quad (4-1)$$

$$\log(R_{ox}) = \log(U) - \log(\rho) - \log(w) - \beta \frac{U}{d} \quad (4-2)$$

$$\log(R_{ox}) = \log(U) - \log(\rho) - \log(w) - \beta \frac{U}{d} a + \beta \frac{U}{d} b \log t \quad (4-3)$$

$$i_{korr} = \frac{dd}{dt} \cdot \frac{zF\gamma}{M} \quad (4-1)$$

$$R_{ox} = \frac{dU}{di} = \frac{dU}{d\left(i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right)\right)} = \frac{d}{\beta i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right)} \quad (4-2)$$

$$i_{korr} = i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\beta U}{d}\right) \quad (4-3)$$

$$R_{ox} = \frac{d}{i_{korr} \beta} \quad (4-4)$$

$$\chi_M [eV] = 0.5\Phi - 0.55 \quad (5-1)$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{Me/Oxid} + \Delta\varphi_{Oxid} + \Delta\varphi_{Ox/El} = \Delta\varphi_{Me/Oxid} + E \cdot d + \Delta\varphi_{Ox/El} \quad (5-2)$$

$$\Delta\varphi_{Me/Ox} = \frac{2.3RT}{\alpha_{Me} zF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-3)$$

und
$$\Delta\varphi_{Ox/El} = \frac{2.3RT}{\alpha_{El} zF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-4)$$

$$E = \frac{\Delta\varphi_{Ox}}{d} = \frac{2.3}{\beta} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5-5)$$

$$i_{Me/Ox} = i_{Ox} = i_{Ox/El} \quad (5-6)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha zF} \quad (5-7)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{\Delta \frac{1}{C} \cdot \varepsilon_0} \quad (5-1)$$

$$k_{ox} = \frac{d}{C} \frac{1}{dU} \varepsilon \varepsilon_0 \quad (5-2)$$

$$\Delta d = (k_B - k_B)(U - U_{0B} + U_{0B}) \quad (5-1)$$

$$\Delta i = \frac{dq \cdot W}{\Delta U} \quad (5-2)$$

$$d_{ox} = (U - U_0) k_{ox} \quad (6-1)$$

$$k_{Al} = \frac{2k_{ox} \gamma_{Al_2O_3} M_{Al}}{\gamma_{Al} M_{Al_2O_3}} \quad (6-2)$$

$$R = R_c + R_f + \frac{1}{R_b + R_s} \quad (6-1)$$