

Elektrochemische Untersuchungen
zur Porosität von Nanoschichten
auf Kohlenstoff-Basis

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Falk Sittner
aus Dessau

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen
am 24.06.2005

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard K. Wolf, Universität Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2005

Meinen Eltern und meiner Herzallerliebsten Silke

*There is no sadder sight in the world than to see a beautiful theory
killed by a brutal fact.*

Thomas Henry Huxley (1825-95), brit. Zoologe

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>I</i>
<i>1 Zusammenfassung</i>	<i>1</i>
<i>2 Einleitung und Aufgabenstellung</i>	<i>2</i>
<i>3 Grundlagen</i>	<i>5</i>
3.1 Korrosion.....	5
3.1.1 Thermodynamische Betrachtung der Korrosion.....	6
3.1.2 Elektrodenreaktionen.....	9
3.1.3 Kinetische Betrachtung der Korrosion	12
3.1.4 Korrosion in wässrigen Medien.....	14
3.1.5 Bildung von Deckschichten auf korrodierenden Metallen	15
3.1.6 Korrosion bei Deckschichtbildung	17
3.1.7 Gleichmäßige Flächenkorrosion.....	18
3.1.8 Muldenkorrosion und Lochkorrosion.....	18
3.1.9 Korrosionsschutz	20
3.2 Dünne Schichten.....	21
3.3 Der Plasmazustand	22
3.3.1 Die Plasmatemperatur	23
3.3.2 Die Debye-Länge.....	25
3.3.3 Die Plasma-Randzone	26
3.4 Plasma-Anregung	27
3.4.1 Gleichstrom-Glimmentladung.....	27
3.4.2 Hochfrequenzentladung.....	29
3.4.3 Self-Bias im RF-Plasma	31
3.4.4 Mikrowellen Plasma	33
3.4.5 Elektron Zyklotron Resonanz Plasma	33
3.5 Reaktionen im Plasma	34

3.6	PVD-Verfahren.....	36
3.6.1	Bedampfen.....	37
3.6.2	Sputtern.....	38
3.6.3	Plasma-aktivierte chemische Dampfphasenabscheidung (PACVD)...	40
3.7	Schichtwachstum.....	41
3.7.1	Mikrostruktur von PVD-Schichten.....	41
3.7.2	Übergangszone zwischen Substrat und Schicht.....	43
3.8	Schichtmaterialien.....	45
3.8.1	Amorpher Kohlenstoff.....	45
3.8.2	Fullerene.....	48
3.8.3	Poly(para-xylylen).....	49
4	<i>Experimentelles</i>	51
4.1	Vorbehandlung der Eisensubstrate.....	51
4.2	Aufdampfen der Fullerenschichten.....	52
4.3	Modifizierung der Fullerenschichten im Plasma.....	52
4.3.1	Ionenbombardement bei unterschiedlicher Ionendosis.....	53
4.3.2	Ionenbombardement mit unterschiedlichen Plasmagasen.....	54
4.4	Abscheidung der Kohlenstoffschichten mittels PACVD.....	56
4.4.1	Abscheidung aus einem Methan/Argon-Plasma.....	56
4.4.2	Abscheidung aus einem Tetrafluormethan/Methan-Plasma.....	57
4.5	Herstellung der PPX-Filme durch Polymerisation aus der Gasphase.....	57
4.6	Bestimmung der Schichtdicke.....	59
4.6.1	Schichtdickenmessung mit einem Schwingquarz.....	59
4.6.2	Schichtdickenmessung mit einem Profilometer.....	59
4.7	Raman-Spektroskopie.....	60

4.8	Rasterelektronen-Mikroskopie (REM).....	60
4.9	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).....	61
4.10	Elektrochemische Korrosionsmessung.....	62
4.10.1	Aufbau der elektrochemischen Messapparatur.....	62
4.10.2	Zyklovoltammetrie	64
4.10.3	Messung des freien Korrosionspotenzials	64
4.10.4	Bestimmung der Probenoberfläche	65
5	<i>Ergebnisse</i>	66
5.1	Charakterisierung der Fullerenfilme mittels Raman-Spektroskopie	66
5.2	Raman-Spektroskopie amorpher Kohlenstoffschichten	67
5.3	Ramanspektren der bestrahlten Fullerenfilme.....	69
5.4	Ramanspektren der PACVD-Schichten	70
5.5	SIMS-Analyse der fluorierten a:C-H-Schichten.....	71
5.6	Korrosionsverhalten des unbeschichteten Substrats.....	72
5.7	Korrosionsverhalten der Fulleren-beschichteten Proben.....	76
5.8	Porosität der Fullerenfilme nach Bestrahlung mit Ar-Ionen	79
5.9	Einfluss des Plasmagases auf die Porosität der bestrahlten Filme	81
5.10	Argon- und Heliumplasma bei unterschiedlicher Vorspannung	82
5.11	Porosität der fluorierten, amorphen Kohlenstoffschichten.....	84
5.12	Porosität amorpher Kohlenstoffschichten aus einem CH ₄ /Ar-Plasma	86
5.13	Porosität polymerer Kohlenstoffschichten aus PPX.....	90
5.14	Einfluss der Substrat-Topographie auf die Porosität der PPX-Filme.....	91
5.15	Das freie Korrosionspotenzial der Argon-bestrahlten Fullerenfilme	93

5.16	Das freie Korrosionspotenzial der Fullerenfilme	95
5.17	Die Verschiebung von $E_{\text{kor.}}$ bei nichtleitenden Schichten	97
5.18	Einfluss des Plasmagases auf $E_{\text{kor.}}$ bei den bestrahlten $C_{60/70}$ -Schichten	102
5.19	Die Korrosionspotenziale unterschiedlich dicker PPX-Schichten	104
5.20	Der Einfluss der Substratstruktur auf das Korrosionspotenzial	106
5.21	Der Rückscan der zykelvoltammetrischen Messungen.....	107
5.21.1	Das Verhältnis von $I_{\text{Rück}} / I_{\text{Hin}}$ der Fullerschichten	108
5.21.2	Das Verhältnis von $I_{\text{Rück}} / I_{\text{Hin}}$ der bestrahlten Fullerschichten.....	110
5.21.3	Das Verhältnis von $I_{\text{Rück}} / I_{\text{Hin}}$ der PPX-Schichten	112
6	<i>Abschließende Diskussion und Ausblick</i>	114
7	<i>Anhang</i>	117
7.1	Abkürzungsverzeichnis	117
7.2	Geräteverzeichnis	119
7.3	Chemikalienverzeichnis	119
8	<i>Literaturverzeichnis</i>	120

1 Zusammenfassung

Die Porosität unterschiedlich hergestellter Schichten auf Kohlenstoff-Basis wurde mit Hilfe der Zyklovoltammetrie untersucht und verglichen. Die Bestimmung der Porosität erfolgte zunächst anhand der Auflösestromdichte des metallischen Substrats, auf dem die verschiedenen Schichtsysteme abgeschieden wurden. Dazu wurde das Schicht/Substrat-System einem für das Substrat Eisen korrosiven Medium ausgesetzt und der Substrat-Auflösestrom durch die Poren hindurch elektrochemisch gemessen. Als Beschichtungsverfahren kamen Aufdampfen mit anschließendem Ionenbeschuss, Plasma-aktivierte Chemische Gasphasenabscheidung sowie die Gasphasenpolymerisation zum Einsatz. Alle diese Prozesse fanden unter Vakuumbedingungen statt, bei niedrigen, substratschonenden Temperaturen. Die erhaltenen Schichten wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie, Sekundärionen-Massenspektrometrie, Rasterelektronen-Mikroskopie und eines Profilometers in ihren Eigenschaften wie Zusammensetzung, Struktur und Dicke charakterisiert. Anhand der gemessenen Stromdichte-Potenzial-Kurven konnte der Einfluss verschiedener Herstellungsparameter auf die Schichtporosität untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Porosität der meisten untersuchten Schichtsysteme mit zunehmender Schichtdicke verringert, oberhalb einer bestimmten Dicke aber wieder zunimmt, bedingt durch Rissbildung aufgrund von intrinsischem Stress. Nur bei den Polymerschichten aus Poly(para-xylylen) nimmt die Porosität mit zunehmender Schichtdicke stetig ab und es konnten schließlich porenfreie Polymerfilme ab einer Dicke von 700 nm erhalten werden.

Des Weiteren konnte anhand der in den Zyklovoltammogrammen beobachteten Potenzialverschiebungen ein Modell entwickelt werden, welches die Verschiebungen erklärt und zudem weitere, komplementäre Informationen über die Gestalt der Poren in der Schicht liefern kann.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Nanotechnologie ist ein hochaktuelles Thema und hat mittlerweile in nahezu allen Industriebereichen Einzug gehalten. Hierunter fallen auch die sogenannten Nanoschichten, dünne Schichten mit typischen Dicken von einigen 10 nm bis 1 μm . Die dabei angewandten Verfahren sind technisch höchst anspruchsvoll und auch kostenintensiv. Der Grund, dass die auf diese Art beschichteten Produkte dennoch mit bereits etablierten nicht nur konkurrieren können, sondern auch gänzlich neue Möglichkeiten eröffnen, liegt in der Tatsache, dass es durch die Herstellung dünner Schichten möglich ist, ansonsten nicht vereinbare Materialeigenschaften in einem Werkstück zu kombinieren. So kann ein Werkstoff, der eine hohe Zähigkeit aufweisen muss, gleichzeitig durch das Aufbringen einer dünnen, harten Schicht oder die gezielte Modifikation der äußeren Randschicht durch Ionenimplantation, wirkungsvoll vor Verschleiß geschützt werden [1],[2].

Des Weiteren bietet die Herstellung von Multi-Schicht-Systemen im Nanometermaßstab die Möglichkeit, einem Material eine Vielzahl neuer Eigenschaften hinzuzufügen. Insbesondere in der Optik wird davon intensiv Gebrauch gemacht. Mittlerweile ist es sogar möglich, mit Hilfe von Computerprogrammen die Eigenschaften neuer Multi-Schicht-Systeme zu simulieren und gezielt einzustellen [3].

In der Medizin kann durch spezielle Beschichtungen von Implantaten einerseits die Funktionsdauer erhöht werden, indem Korrosion und Abrieb vermindert werden, andererseits wird das Risiko für den Patienten minimiert, z.B., indem die Biokompatibilität der Materialien durch die Beschichtung verbessert wird [4] - [6].

Das wohl größte Anwendungsgebiet für dünne Schichten stellt die Mikroelektronik dar und moderne Anwendungen, wie z.B. Dünnschichttransistoren in Flachbildschirmen, wären ohne die Nanoschichten nicht denkbar [7].

Die genannten Beispiele zeigen, wie dünne Schichten trotz hoher Aufwendungen in der Herstellung zur Kosteneinsparung beitragen können und darüber hinaus neue technische Anwendungen überhaupt erst möglich machen. Der Trend zur Miniaturisierung geht dabei immer weiter und die Anforderungen an Bauteile und Materialien steigen, denn auch in aller kleinsten Dimensionen sollen die Funktionseigenschaften nicht nur erhalten bleiben, sondern sogar noch verbessert werden. Ein Beispiel dafür sind moderne Speichermedien wie CD, DVD oder Festplatten. Um die Datendichte von Festplatten weiter zu erhöhen, ist es notwendig, den Abstand zwischen Lesekopf und Oberfläche des magnetischen Speichermediums zu verringern. Nach wie vor müssen aber die magnetischen Legierungen

vor Korrosion und Beschädigung durch ein Aufsetzen des Lesekopfs geschützt werden. Mit dem verringerten Abstand müssen daher auch die Dimensionen der Schutzschichten sinken, ohne dass Einbußen in ihrer Schutzwirkung entstehen. Dies stellt enorme Anforderungen an Material und Produktionsverfahren. Das Material, welches diese Forderungen derzeit am besten erfüllt, ist diamantartiger Kohlenstoff (*diamondlike carbon, DLC*). Diese Kohlenstoffmodifikation vereint große Härte mit einem niedrigen Reibkoeffizienten und stellt einen wirksamen Schutz gegen Korrosion dar, da sie chemisch weitgehend inert ist. Das angestrebte Ziel sind DLC-Schutzschichten in der Größenordnung von nur wenigen Nanometern [8] - [10]. Gleichzeitig müssen solche Schutzschichten sehr homogen und vor allem porenfrei sein, da nur dann ein wirksamer Schutz gegen Korrosion gewährleistet werden kann. An dieser Stelle stellt sich das Problem, dass die Untersuchung und Bestimmung der Porosität solcher dünnen Schichten sehr schwierig ist. Zwar können mit optischen Methoden wie z.B. der Rasterelektronen-Mikroskopie Abbildungen von Oberflächen erstellt werden, doch selbst ein scheinbar homogener, dünner Film kann eine intrinsische Mikroporosität aufweisen, welche diesen Methoden verborgen bleiben kann. Mit dieser und anderen abbildenden Methoden lässt sich jedoch nicht feststellen, ob in der Schicht vorhandene Defekte auch bis zum Substrat reichen, denn nur diese Defektstellen sind für einen Korrosionsangriff gefährlich. Um die Eignung neuer Materialien oder Beschichtungsverfahren zur Herstellung homogener Korrosionsschutzschichten zu überprüfen, ist es aber unerlässlich, solche Defekte zu erkennen. Hier kann die Elektrochemie von großem Nutzen sein, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, Informationen über Prozesse an der Grenze von Substrat und Schicht zu erhalten, die auch Auskunft über die Porosität und Homogenität einer Schicht geben.

Zur Bestimmung der Porosität wird das zu untersuchende Schichtmaterial auf einem metallischen Substrat, z.B. Eisen, abgeschieden. Durch Anlegen eines elektrischen Potentials wird die Auflösung des Metalls in einem Elektrolyten erzwungen und die Auflösestromdichte der Metallionen durch die Mikroporen gemessen. Die Auflösestromdichte ist proportional zur Porosität des Schichtmaterials, sofern dieses elektrochemisch inert ist. Dieses Verfahren ist bereits länger bekannt und wurde bereits in unterschiedlichen Varianten für dünne Schichten erfolgreich angewandt. Je nach Verwendungszweck werden z.B. potenziodynamische oder auch zyklische Messmethoden eingesetzt [11]-[26]. Die Bestimmung der Schichtporosität erfolgt dabei stets anhand der gemessenen Stromdichten. Messungen an ionenbestrahlten Fullerenschichten im Vorfeld dieser Arbeit lieferten jedoch Ergebnisse, welche darauf hindeuteten, dass es neben den

Stromdichten noch weitere Korrelationen von elektrochemischen Messgrößen und der Porosität geben könnte.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Porosität unterschiedlicher Kohlenstoffschichten, von weichen Polymeren bis hin zu harten, amorphen Filmen, zu untersuchen, welche mit verschiedenen Verfahren bei niedrigen Temperaturen substratschonend abgeschieden wurden. Im Vordergrund standen dabei die Abhängigkeit der Porosität von der Schichtdicke und anderen Schicht-Herstellungs-Parametern.

Weiterhin sollte überprüft werden, ob sich, über die Stromdichten hinaus, weitere Informationen aus den Messungen erhalten lassen, welche Auskunft geben können über die Porosität der abgeschiedenen, dünnen Schichten und ob sich diese auch bei anderen Schichtsystemen als den Fullerenen wiederfinden lassen.

3 Grundlagen

3.1 Korrosion

Das Thema „Korrosion“ ist in der heutigen Zeit in der Technik allgegenwärtig, da eine Vielzahl der Produkte und Konstruktionen durch Korrosionsreaktionen beeinträchtigt und in ihrer Nutzungsdauer erheblich begrenzt werden können. Doch die Auswirkungen können sich sehr viel weiter als nur auf das korrodierte Material erstrecken. So können auch in der Umgebung erhebliche Schäden verursacht werden, wie z.B. die Kontamination eines Trinkwasserreservoirs durch den Eintrag von Korrosionsprodukten. Die Ursachen für die Beschädigung eines Produkts oder Werkstoffes können vielfältig sein, z.B. Überbeanspruchung, chemische Reaktionen mit der Umgebung, Eintrag von Verunreinigungen, oder auch natürlicher Verschleiß im Laufe der Zeit. Entsprechend zahlreich sind die Vorgänge, auf die der Begriff Korrosion im täglichen Sprachgebrauch angewandt wird. Im einfachsten Fall kann Korrosion die Beschädigung eines Werkstücks bedeuten, sie kann aber auch die Zerstörung eines ganzen Systems zur Folge haben. Dies bezeichnet man als Korrosionsschaden. Im ungünstigsten Fall tritt Korrosionsversagen ein, unter Totalausfall der Funktionsfähigkeit. *Verschleiß* beschreibt Schäden, die ausschließlich auf mechanische Beanspruchung zurückzuführen sind und soll daher an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden. Allerdings kann Verschleiß Korrosionsreaktionen nach sich ziehen, wie z.B. das Rosten von Eisen nach Zerstörung eines schützenden Lacküberzugs. Als Korrosion bezeichnet man dagegen die von seiner Oberfläche ausgehende Beschädigung eines Werkstoffs durch das ihn umgebende Medium [27]. Diese Definition bezieht sich üblicherweise auf metallische Werkstoffe. Da aber auch andere Materialien durch das sie umgebende Medium geschädigt werden können, wird der Begriff auch auf Stoffe wie Keramik, Polymere oder Beton ausgedehnt. Nachfolgend soll jedoch nur die metallische Korrosion diskutiert werden, da sie der Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit war. Die ihr zugrunde liegenden Vorgänge wie auch die verschiedensten Korrosionsarten können mit Hilfe relativ weniger elektrochemischer Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden.

Ob ein Stoff von Korrosion betroffen sein kann oder nicht, hängt immer von dem ihn umgebenden Medium ab. Bei allen Untersuchungen zur Korrosion ist es daher wichtig, nie einen Werkstoff allein, sondern immer die Kombination aus Werkstoff und Umgebung als offenes System zu betrachten, in dem so lange Stoffe und Energie ausgetauscht werden, bis

sich ein energetisch stabiler Zustand eingestellt hat. Korrosionsreaktionen sind stets ortsgebunden und treten am Übergang von Werkstoff zur Umgebung auf. Sie gehören damit zur Klasse der *Phasengrenzreaktionen* [28]. Diese Reaktionen sind verbunden mit einem Stofftransport durch die Grenzfläche, wobei prinzipiell beide Reaktionsrichtungen möglich sind. Man unterscheidet daher auch zwischen *äußerer* und *innerer Korrosion*. Bei der äußeren Korrosion findet ein Stoffabtrag an der Werkstoffoberfläche statt. Diese Reaktionsart ist die häufigste, ein Beispiel ist die Oxidation von Metalloberflächen. Dabei scheiden sich die Reaktionsprodukte auf der Werkstoffoberfläche ab oder lösen sich als Ionen im umgebenden Medium. Bilden sich auf der Oberfläche Deckschichten aus den Reaktionsprodukten, verlangsamt sich der weitere Korrosionsverlauf, der nun von der Diffusion der Reaktionspartner durch die Deckschicht kontrolliert wird.

Innere Korrosion findet man z.B. bei Reaktionen mit heißen Gasen. Diese können durch die Metalloberfläche tief ins Innere des Werkstoffs hinein diffundieren und dort zu chemischen Veränderungen des Materials führen, wie z.B. Hydridbildung mit Wasserstoff, was Versprödung zur Folge haben kann [29]. Aber auch physikalische Effekte wie die Veränderung der Interfacezone zwischen verbundenen Metallen durch Diffusion können auftreten [30].

3.1.1 Thermodynamische Betrachtung der Korrosion

Die Besonderheit der Metalle ist, dass die Bindungselektronen nicht den einzelnen Atomen zugeordnet werden können, sondern als sogenanntes „Elektronengas“ über den gesamten Gitterverband delokalisiert sind. Das Elektronengas ist deshalb auch verantwortlich für die elektrischen und optischen Eigenschaften des Metalls wie Leitfähigkeit, Farbe usw. An der Grenzfläche des Metallgitters ragen einige Elektronen über den Gitterverband hinaus in das umgebende Medium und können dort elektrische Felder induzieren. Dies wird auch als *spill over* bezeichnet.

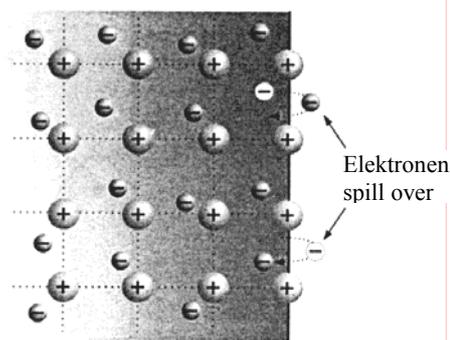


Abb. 1: Modell eines Metallgitters mit elektrisch aktiver Oberfläche nach [29]

Im an das Metall grenzenden Medium werden durch Wechselwirkung mit den Elektronen Potenzialdifferenzen aufgebaut. Diese werden durch stoffliche und elektrische Ströme abgebaut, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ausgebildet hat.

Die Bewegung eines Metallkations innerhalb des Gitters ist nur unter Energieaufwand möglich. Damit ein Metallkation den Gitterverband verlassen kann, muss ebenfalls Energie gegen die Bindungskräfte der Elektronen aufgebracht werden. Dies kann durch thermische, elektrische oder elektrochemische Prozesse geschehen. Die Energie des Metallkations wächst, je weiter es aus dem Anziehungsbereich des Metallkristalls entfernt wird. Das Kation kann diese Energie jedoch an andere Teilchen wieder abgeben und so in einen energieärmeren, stabilen Zustand übergehen.

In wässrigen Lösungen findet eine solche Stabilisierung durch die Ausbildung einer Hydrathülle aus Wassermolekülen statt. Liegt der energetische Zustand des Metallkations im Elektrolyten niedriger als im Metallverband, so vollzieht sich die Auflösung freiwillig. Ein solches Metall wird als unedel bezeichnet.

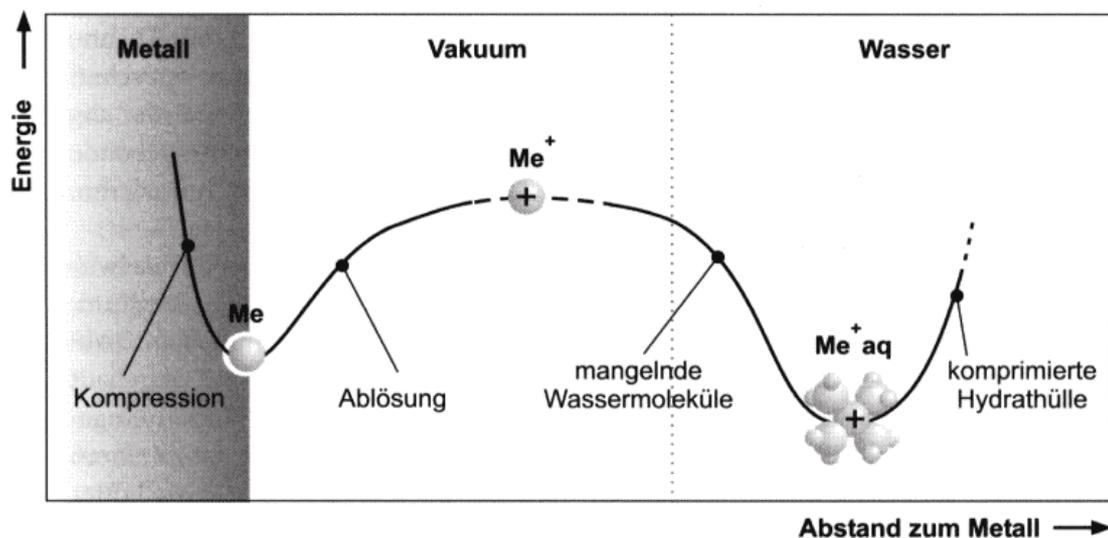


Abb. 2: Energiegehalt eines ausgelösten Metallkations in Abhängigkeit vom Abstand zur Phasengrenze nach [29]

In der Thermodynamik ist ein freiwillig ablaufender Vorgang durch die Bedingung definiert, dass die Differenz der freien Enthalpie G negativ sein muss, die Energie des Teilchens ist am Prozessende also niedriger als zu Beginn:

$$\Delta G < 0 \quad (3.1)$$

Liegen nicht nur einer sondern mehrere Stoffe vor, so liefert jeder Stoff i seinen Beitrag zur gesamten freien Energie des Systems. Dieser Beitrag wird als chemisches Potenzial μ_i bezeichnet, welches auf die Stoffmenge 1 mol bezogen ist. Ändert sich nun die freie Energie, ist damit auch eine Änderung der chemischen Potentiale verbunden:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.2)$$

Da außer den chemischen auch die elektrischen Potentiale der Stoffe betrachtet werden müssen, wird das elektrochemische Potenzial $\bar{\mu}_i$ eingeführt:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (3.3)$$

F steht für die Faradaykonstante, z_i für die Menge der umgesetzten Ladungen und φ für das elektrische Potenzial des Ions der Sorte i .

Die Änderung des chemischen Potentials ergibt sich dann zu:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \mu_i + z_i F \Delta \varphi \quad (3.4)$$

Wird ein Metall mit einer Lösung, die seine Ionen enthält, in Kontakt gebracht, so werden Metallionen in Lösung gehen und Ionen aus der Lösung werden sich auf der Metalloberfläche abscheiden. Dieser Prozess wird schließlich ein dynamisches Gleichgewicht erreichen, in dem die Geschwindigkeit der Auflösung und Abscheidung gleich groß sind:

$$\Delta \mu_i = -z_i F \Delta \varphi \quad (3.5)$$

Im Gleichgewicht ist der Nettostrom gleich Null. Die elektrische Potentialdifferenz kann dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\Delta \varphi = -\frac{\Delta \mu_i}{z_i F} \quad \text{oder} \quad E = -\frac{\Delta G}{\Delta z_i F} \quad (3.6)$$

E wird als *Elektrodenpotenzial* bezeichnet.

Für die Auflösungsreaktion des Metalls $A_{\text{red}} \rightarrow A_{\text{ox}} + e^-$ beträgt die Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{A_{\text{ox}}}{A_{\text{red}}} \quad (3.7)$$

Einsetzen in Gleichung (3.6) liefert die *Nernstsche Gleichung*:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(M_{\text{ox}})}{a(M_{\text{red}})} \quad (3.8)$$

E^0 ist das sogenannte Standardpotenzial. Dabei handelt es sich um das Elektrodenpotenzial unter Normalbedingungen (Aktivität $a = 1$, Druck $p = 101300$ Pa, Temperatur $T = 298$ K) bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SWE). Diese stellt den Bezugspunkt für die Spannungsreihe der Metalle dar, in der die Metallpotenziale tabellarisch dokumentiert sind. Da man Elektrodenpotenziale nur relativ zueinander bestimmen kann, wurde das Potenzial der SWE willkürlich gleich Null gesetzt. Durch diese Normierung ist es möglich, die Potenziale aller möglichen Elektrodenreaktionen durch Differenzbildung der einzelnen Potenziale der beteiligten Reaktionspartner zu errechnen und die Richtung, in welche die Reaktion freiwillig abläuft, zu bestimmen.

Ein Korrosionssystem ist also bestrebt, unter Energieabgabe stabile Reaktionsprodukte wie Oxide oder Sulfide etc. zu bilden. Als Kriterium, ob eine Korrosionsreaktion tatsächlich abläuft oder nicht, reicht eine Betrachtung der Potenziale allein jedoch nicht aus. Eine Korrosionsreaktion kann zwar nach der Thermodynamik freiwillig spontan ablaufen, dennoch kann eine kinetische Hemmung so groß sein, dass keine messbare Veränderung auftritt. Beispiele dafür sind die Metalle Aluminium und Titan. Sie überziehen sich an der Oberfläche bei einsetzender Korrosion mit einer dichten Oxidschicht. Durch diese *Passivierung* wird das darunter liegende Material wirkungsvoll vor einem weiteren, korrosiven Angriff geschützt.

3.1.2 Elektrodenreaktionen

Grenzt ein Elektronenleiter an einen Ionenleiter, so wird dieses System als *Elektrode* bezeichnet. Bei Korrosionserscheinungen besteht die Elektrode üblicherweise aus einem Metall und einem angrenzenden wässrigen Elektrolyten. Es gibt jedoch auch andere Ionenleiter wie Salzschnmelzen oder feste Ionenleiter (manche Oxide, Sulfide).

Charakteristisch für eine Elektrode ist immer die Wechselwirkung zwischen den elektrischen Ladungen des metallischen Leiters mit den ionischen Ladungen des Elektrolyten. Elektronen sind im Elektrolyten allein nicht existenzfähig. Da sie aber über die Gittergrenze hinaus in das Elektrolytmedium wirken (Abb. 1), können sie ihre Ladung auf einen an der Oberfläche angelagerten Akzeptor A übertragen. Der Akzeptor kann nun selber als Donator D reagieren und z Elektronen e^- wiederum an andere Reaktionspartner abgeben:



Eine solche Reduktionsreaktion wird als *kathodische Reaktion* bezeichnet. Damit das Gleichgewicht zwischen negativ geladenen Ionen (Kationen) und positiv geladenen Ionen (Anionen) an der Phasengrenze erhalten bleibt, müssen zur Kompensation Metallkationen aus dem Gitterverband als *anodische Reaktion* in den Elektrolyten übergehen:



Zum Erhalt der elektrischen Neutralität müssen in der kathodischen und anodischen Reaktion jeweils die gleiche Anzahl Ladungsträger umgesetzt werden. Auf diese Weise sind beide Reaktionen miteinander verknüpft.

Es kann zwischen verschiedenen Arten von Elektroden unterschieden werden, je nachdem, welches Potenzial sich an der Grenze zwischen Metall und Elektrolyt bei Stromfluss einstellt (Abb. 3). Bei der *Metallelektrode* stellt sich zwischen den Kationen aus dem Metall und den Metallionen aus dem Elektrolyt ein dynamisches Gleichgewicht ein. Es fließen ein anodischer Auflösestrom I_a und ein kathodischer Abscheidungsstrom I_k . Beide kompensieren sich zu einem Nettostrom I_0 gleich Null, bei dem kein messbarer Stoffumsatz stattfindet. I_0 wird daher auch als *Austauschstrom* bezeichnet. Das Potenzial, welches sich unter diesen Bedingungen ausbildet, wird als *Metallelektrodenpotenzial* bezeichnet.

Bei der *Redoxelektrode* werden die Ladungen an der Oberfläche eines inerten Elektronenleiters (z.B. Platin, Graphit) von den beteiligten Stoffen in einer kombinierten Oxidations- und Reduktionsreaktion ausgetauscht. Beide Reaktionen laufen zugleich und

entgegengesetzt ab, zwischen Elektronenleiter und Elektrolyt findet ebenfalls kein Stoffumsatz statt und der Netto-Gesamtstrom beträgt auch hier Null. Das sich einstellende Potenzial nennt man *Redoxpotenzial*.

Eine dritte Variante wird als *Mischelektrode* bezeichnet, wie sie für Korrosionsvorgänge typisch ist. Bei der Korrosion findet einerseits eine anodische Metallauflösung, andererseits eine kathodische Redoxreaktion ab. Diesmal ist der Nettostrom jedoch nicht Null, denn es findet ein Stoffumsatz zwischen Metall und Elektrolyt statt. So ist ein Massenverlust des Metalls messbar, wie auch ein Konzentrationsanstieg der Metallionen im Elektrolyten. Das sich einstellende Potenzial wird als *freies Korrosionspotenzial* bezeichnet.

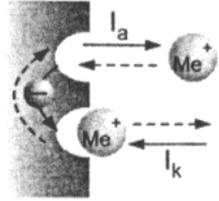
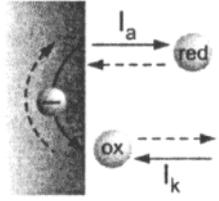
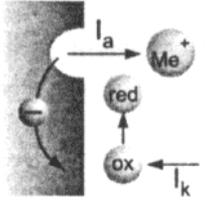
			
Elektrode	Metallelektrode	Redoxelektrode	Mischelektrode
Potenzial	Metallelektrodenpotenzial	Redoxpotenzial	Freies Korrosionspotenzial
Beispiele	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2$	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2$

Abb. 3: Schema der unterschiedlichen Elektrodenreaktionen nach [29]

Welche Reaktionen das Potenzial an der Elektrode bestimmen, ist für die Untersuchung von Korrosionsvorgängen von entscheidender Bedeutung. Da sie abhängig sind von der Art und Menge der Redoxsysteme im Elektrolyten, können solche Potentiale beispielsweise inerten oder passiven Metallen, die selbst nicht in Lösung gehen, ein fremdes Potenzial aufzwingen. Überschreiten die aufgeprägten Potentiale einen bestimmten kritischen Wert, kann dies zu Depassivierung und örtlicher Korrosion führen. Die beschriebenen dynamischen Gleichgewichte gelten nicht nur für Metallelektroden sondern lassen sich auch für andere Systeme verallgemeinern. So treten im Gleichgewicht immer die potenzialbestimmenden Ionen in der gleichen Menge pro Zeiteinheit in beiden

Richtungen durch den Querschnitt der Grenzfläche. Diese Austauschgeschwindigkeit entspricht einer elektrischen Stromdichte, die als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet wird. Die Höhe dieser Stromdichte hängt ab von der Art der Elektrode und deren Oberflächenzustand. Sie hat einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit von Korrosionsreaktionen, was im nächsten Kapitel erläutert wird.

3.1.3 Kinetische Betrachtung der Korrosion

Die treibende Kraft bei Korrosionsreaktionen ist das Bestreben des Systems, einen stabilen, energieärmeren Zustand zu erreichen. Kann also Korrosion aus energetischen Gründen nicht ausgeschlossen werden, ist es notwendig, die Geschwindigkeit der Reaktion genauer zu untersuchen. Korrosionsreaktionen sind topochemische, ortsgebundene Reaktionen und die Reaktionspartner und Reaktionsprodukte müssen an- und abtransportiert werden. Diese Einflüsse sollen im folgenden genauer dargestellt werden.

Bei der Korrosionsreaktion eines Metalls gehen Metallionen in die Elektrolytphase über. An der Grenzfläche wird ein elektrisches Feld aufgebaut, welches die Rückreaktion und Abscheidung bewirkt. Im Gleichgewicht laufen beide Reaktionen mit derselben Geschwindigkeit ab und es findet kein Stoffumsatz statt. Das dabei aufgebaute Potenzial wird auch *Ruhepotenzial* genannt. Bei der Auflösung von Eisen beispielsweise ist die anodische Teilreaktion die Bildung des zweifach positiv geladenen Eisenions:



Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$v = k_{\text{korr.}} \cdot c(M) \quad (3.12)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{korr.}}$ und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit v sind proportional zur Stromdichte $j_{\text{korr.}}$ an der Elektrodenoberfläche:

$$v \propto j_{\text{korr.}} \quad (3.13)$$

Des weiteren besteht für $k_{\text{korr.}}$ eine starke Temperaturabhängigkeit. Diese wird durch das *Arrhenius-Gesetz* beschrieben:

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (3.14)$$

Die Konstante k_0 ist ein Maß für die theoretisch maximal mögliche Geschwindigkeit, mit der die Reaktion ablaufen könnte, wenn alle Reaktionspartner spontan und vollständig miteinander reagieren würden. Jedoch verfügt nur ein Bruchteil der Reaktionspartner über die nötige Aktivierungsenergie E_A . Der exponentielle Term in Gleichung (3.14) drückt diese Einschränkung aus.

Analog zu dieser Gleichung kann für die anodische Teilreaktion unter Berücksichtigung der Beziehung (3.13) für die anodische Stromdichte i_a geschrieben werden:

$$i_a = i_0 e^{\left\{ \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\}} \quad (3.15)$$

Entsprechend zu k und k_0 stehen hier die Stromdichten i_a und i_0 . In Analogie zu k_0 beschreibt i_0 die maximal mögliche Stromdichte im Gleichgewicht. Anstelle der Aktivierungsenergie E_A stehen jetzt der energetische Term $z \cdot F \cdot \Delta U$ mit dem Proportionalitätsfaktor α . Dieser Ladungsdurchtrittsfaktor liegt zwischen Null und Eins, meist beträgt $\alpha = 0,5$. Für die kathodische Teilreaktion gilt entsprechend:

$$i_k = i_0 e^{\left\{ -\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\}} \quad (3.16)$$

Nahe dem Gleichgewicht überlagern sich beide Reaktionen und die Gesamtstromdichte i errechnet sich zu:

$$i = i_a - |i_k| \quad (3.17)$$

Mit Gleichung (3.15) und (3.16) ergibt sich die folgende Summengleichung, die als *Butler-Volmer-Gleichung* bekannt ist:

$$i_a = i_0 \left[e^{\left\{ \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\}} - e^{\left\{ -\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \right\}} \right] \quad (3.18)$$

Zur Veranschaulichung sind die einzelnen Teilstromdichten und die resultierende Summenstromdichte im nachfolgenden Diagramm gegen das Potenzial U aufgetragen:

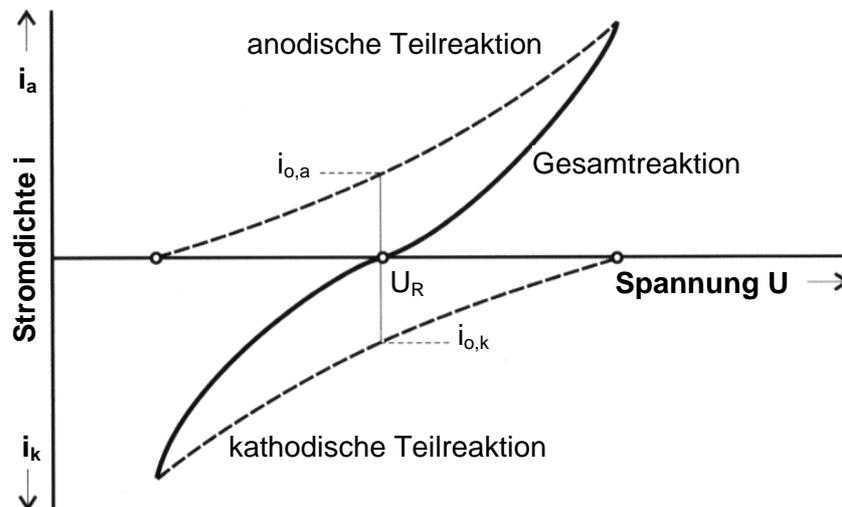


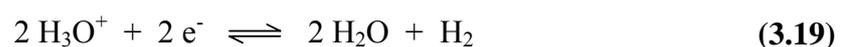
Abb. 4: Schematische Stromdichte-Potenzial-Kurve einer Gleichgewichtsreaktion nach [29]

Die durchgezogene Summenkurve setzt sich additiv aus der anodischen Stromdichte $i_{o,a}$ minus der kathodischen Stromdichte $i_{o,k}$ zusammen. Beim Ruhepotenzial U_R kompensieren sich beide zu einer resultierenden Gesamtstromdichte Null A/cm^2 .

3.1.4 Korrosion in wässrigen Medien

Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, besteht eine Korrosionsreaktion aus einer anodischen Teilreaktion der Metallauflösung und einer kathodischen Teilreaktion mit einem Elektronenakzeptor. Als kathodische Reaktion kann grundsätzlich jede Reaktion in Frage kommen, deren Redoxpotenzial positiver ist als das der Anodenreaktion (3.11) und deren Komponenten im Medium gelöst vorliegen. In wässrigen Lösungen sind stets Oxoniumionen und aus der Luft gelöster Sauerstoff vorhanden, so dass folgende Reaktionen möglich sind:

in sauren Medien:



in sauren, belüfteten Medien:



in neutralen oder alkalischen Medien:



Auch in alkalischen Medien ist es möglich, dass in Abwesenheit von Sauerstoff Wasserstoff gebildet wird:



Sind mehrere Reaktionen möglich, dann wird diejenige dominieren, welche den größten Korrosionsstrom liefert. So würde in saurem, belüftetem Wasser zwar die Sauerstoffreaktion die höhere Potenzialdifferenz liefern, dennoch läuft die Wasserstoffreduktion bevorzugt ab, aufgrund ihrer höheren Austauschstromdichte. In neutraler Lösung wiederum überwiegt die Sauerstoffbildung.

3.1.5 *Bildung von Deckschichten auf korrodierenden Metallen*

Bei der aktiven Metallauflösung müsste die Auflösestromdichte nach Gleichung (3.15) exponentiell mit dem Potenzial ansteigen. In der Realität wird der Strom jedoch bei entsprechend hoher anodischer Polarisation durch die Belegung der Elektrodenoberfläche mit solvatisierten Metallionen oder Korrosionsprodukten begrenzt. Die Deckschicht hemmt die weitere Auflösung des darunter liegenden Metalls. In einer Stromdichte-Potenzial-Kurve ist solch eine Deckschichtbildung als Grenzstrom erkennbar.

Die in Lösung gehenden Metallionen bilden mit den im Elektrolyt vorhandenen Anionen eine dünne, porenfreie Schicht, häufig aus Oxiden oder Hydroxiden, welche die Elektrodenoberfläche vom Metall abschirmt. In diesem *Passivzustand* des Metalls ist die Stromdichte um mehrere Größenordnungen niedriger als im Bereich der aktiven Auflösung. Für die Auflösung von Eisen in 1 molarer Schwefelsäure beträgt die Dicke dieser Passivschicht gerade etwa 1 nm. Dennoch sinkt die Stromdichte von etwa 200 mA/cm² auf wenige μA/cm² ab [29]. In Abb. 5 ist eine schematische Stromdichte-Potenzial-Kurve für die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung dargestellt.

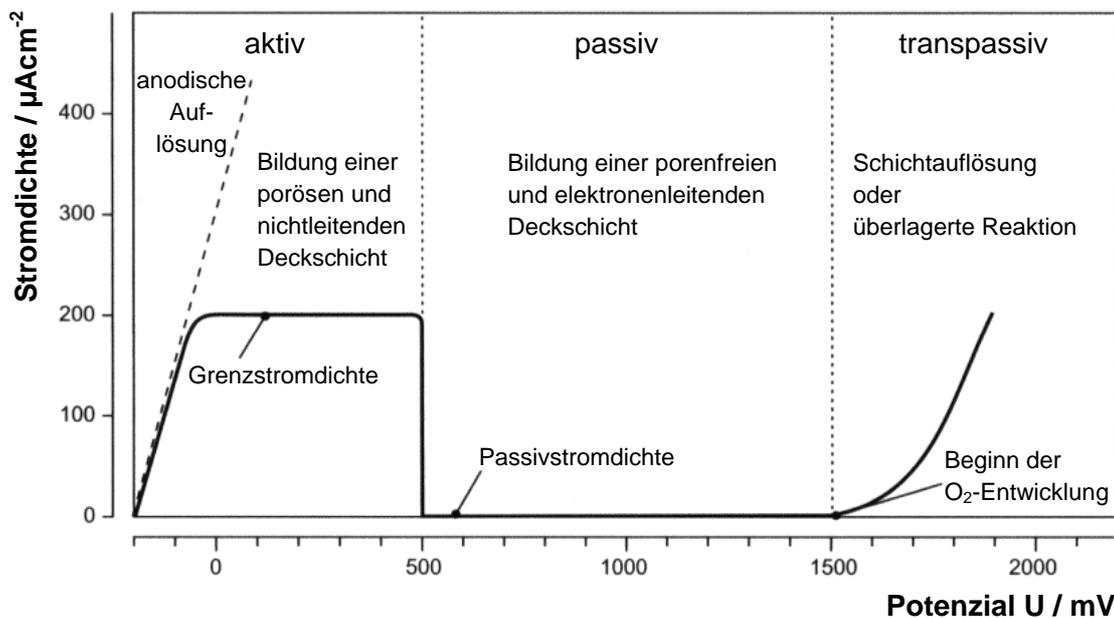


Abb. 5: Schematisierter Stromdichte-Potenzial-Verlauf der Eisenauflösung unter Bildung einer dichten Oxidschicht nach [29]

Die Ausbildung einer passivierenden Deckschicht auf der Metalloberfläche ist nur dann möglich, wenn ein definiertes *Passivierungspotenzial* überschritten wird, welches positiver sein muss als das Bildungspotenzial der entsprechenden Metallverbindung. Dazu muss die Stromdichte eine kritische *Passivierungsstromdichte* übersteigen. Diese für die Passivierung nötigen Bedingungen können durch eine äußere Stromquelle erreicht werden oder aber durch ein Oxidationsmittel mit einem hohem Redoxpotenzial im Elektrolyten. Solche werden auch als *Passivatoren* bezeichnet. Passivität kann aber auch von Seiten des Werkstoffs erzeugt werden, wenn die kathodische Reaktion mit einer sehr hohen Austauschstromdichte abläuft, wodurch die kritische anodische Passivierungsstromdichte überschritten wird. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines stabilen Passivzustands ist die Absenkung der kritischen Passivierungsstromdichte durch passivierende Legierungselemente, wie z.B. Chrom. In Edelstählen mit einem Cr-Gehalt von mehr als 13% wird die kritische Passivierungsstromdichte soweit erniedrigt, dass eine stabile Passivität schon in Wasser oder an der Luft entstehen kann.

Bei starker positiver Polarisierung kann im *transpassiven* Bereich die Stromdichte erneut ansteigen. Die Ursache kann eine beginnende Sauerstoffreduktion sein oder auch eine *Lochfraßreaktion* oberhalb eines Durchbruchpotenzials, bei bestimmten Metallen wie Aluminium oder Titan in Anwesenheit bestimmter Anionen (siehe Abb. 6). Beim Chrom dagegen wird der transpassive Anstieg durch die Bildung von löslichem CrO_4^{2-} verursacht.

3.1.6 *Korrosion bei Deckschichtbildung*

Bei der äußeren Korrosion können die anodisch gebildeten Metallionen entweder gelöst in den Elektrolyten übergehen, wo sie durch Solvatation stabilisiert werden oder sie können sich auf der Metalloberfläche als Reaktionsprodukte in Form einer Deckschicht abscheiden. Zwischen diesen beiden Grenzfällen können noch eine Reihe von Zwischenstufen unterschieden werden: poröse Schichten, arteigene oder artfremde Reaktionsschichten oder auch Ausfällung der Reaktionsprodukte im Elektrolyten.

Auf der Oberfläche gebildete Deckschichten können elektronisch nichtleitend sein, z.B. beim Siliziumdioxid oder eine Teilleitfähigkeit im Anionengitter aufweisen wie beim Zirkoniumdioxid. Die meisten anderen Metalloxide und -sulfide sind jedoch unstöchiometrisch und haben aufgrund ihrer Fehlordnung Leerstellen im Kationenteilgitter, wie beim Nickeloxid. Die elektrische Neutralität kommt zustande, weil auch dreiwertige Kationen in das Oxidgitter mit eingebaut werden. Angetrieben vom Unterschied der chemischen Potenziale zwischen der Phase Metall/Oxid und der Phasengrenze Metall/Gasphase können die Kationen durch die Oxidschicht diffundieren und an der Phasengrenze die Oxidschicht Lage um Lage weiter aufbauen. Die Elektronen sind im Gitter frei beweglich wie bei den Metallen, daher sind diese Oxide auch gute thermische und elektrische Leiter. Sie sind lichtundurchlässig und die Kristalle sehen farbig, schwarz oder metallisch glänzend aus. Auch eine Wanderung der Anionen in umgekehrte Richtung ist möglich, die Oxidschicht wächst dann ausgehend von der inneren Phasengrenze. Oxidschichten ohne Fehlordnung und elektronische Leitung, wie sie von Aluminium und Silizium gebildet werden, sind farblose, bzw. durchsichtige Sperrschichten.

Die direkte Solvatationsreaktion von Metallkationen in wässrigen Lösungen erfolgt meist relativ schnell und damit ist die Polarisierung des anodischen Teilschritts relativ gering. Die Elektronenakzeptoren für die kathodische Teilreaktion dagegen müssen die Metalloberfläche erst durch Migration oder Diffusion erreichen. Daher ist dieser Schritt entsprechend stärker gehemmt oder polarisiert und bestimmt die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion. Erfolgt die Korrosion durch Deckschichten, so ist in diesem Fall die Diffusion durch die Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Da die Elektronenleitfähigkeit meist hoch, die Ionenleitfähigkeit in der Deckschicht aber sehr gering ist, verläuft die anodische Reaktion deutlich gehemmt. Problematisch wird es dagegen, wenn aktive und passive Oberflächen nebeneinander vorliegen. In diesem Fall wirkt die elektrisch gut leitende Passivschicht als große Kathodenfläche mit hohem Elektronenumsatz, während an der aktiven Oberfläche die weitgehend unpolarierte Metallauflösung stattfindet.

3.1.7 Gleichmäßige Flächenkorrosion

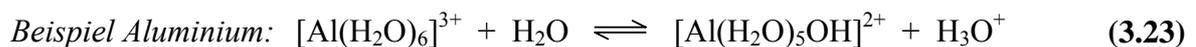
Korrosionsschäden treten in charakteristischen Erscheinungsformen auf. Zunächst kann ein Korrosionsangriff örtlich begrenzt aber auch als gleichmäßige Flächenkorrosion erfolgen. Die *gleichmäßige Korrosion* wird überwiegend bei der aktiven Auflösung beobachtet, wie z.B. bei unlegierten Stählen in feuchter Umgebung. Dabei bewirken örtliche Konzentrationsunterschiede im korrosiven Medium Potenzialdifferenzen auf der Werkstoffoberfläche oder es bilden sich Konzentrationselemente in und auf der Oberfläche infolge der Korrosionsreaktion aus. Solche Elektrodensysteme bezeichnet man auch als *Lokalelemente*. Aber auch in Abwesenheit solcher Mikroelemente, auf sehr homogenen Metalloberflächen, kann eine Korrosionsreaktion ablaufen. Hier finden die anodischen und kathodischen Teilreaktionen in ständigem Wechsel statt, mit einer statistisch ungeordneten Verteilung von Ort und Zeit [31]. In der Praxis ist ein gleichmäßiger Flächenabtrag jedoch sehr selten. Stattdessen treten auf einzelnen Flächenbereichen meist unterschiedliche Abtragungsgeschwindigkeiten auf, bedingt durch werkstoffeigene oder medienbedingte Inhomogenitäten oder durch eine unterschiedliche Ausbildung von Deckschichten und Korrosionsprodukten.

3.1.8 Muldenkorrosion und Lochkorrosion

Findet ein örtlich begrenzter Abtrag auf einer ansonsten kaum angegriffenen Fläche statt, spricht man von *Muldenkorrosion*. Entsprechend der Definition ist dabei der Durchmesser der Mulden größer als ihre Tiefe. Diese Art der Korrosion wird meist bei aktiv korrodierenden Metallen mit einer Oberflächenbelegung mit mehr oder weniger porösen Deckschichten beobachtet.

Vom Erscheinungsbild ähnlich, vom Mechanismus aber zu unterscheiden ist die sogenannte *Lochkorrosion*. Hierbei entstehen auf der Oberfläche kraterförmige, unterhöhlende oder nadelstichtartige, tiefe Löcher im Metall, wobei die Tiefe einer Lochfraßstelle im allgemeinen gleich oder größer ist als ihr Durchmesser. Lochkorrosion tritt ausschließlich bei Metallen im Passivzustand auf, wie z.B. bei Aluminium und Kupferwerkstoffen, bestimmten Chrom-Nickel-Stählen, aber auch Nickel und Titan. Dabei kann es zu einer völligen Durchlöcherung des Werkstoffs kommen, ohne dass auf die übrige, passive Fläche ein sichtbarer Korrosionsangriff erfolgt. Voraussetzung ist die Anwesenheit von Fehl- oder Störstellen in der Passivschicht, die Keime für die anschließende Korrosion darstellen. Durch die Adsorption oder den Einbau bestimmter

Ionen kann die Passivschicht an diesen Stellen so verändert werden, dass sie durchlässig wird und einen Korrosionsangriff ermöglicht. Typischerweise handelt es sich dabei um Chloridionen, welche eine hohe Adsorptionswirkung haben und in der Lage sind, kristalline Oxide in durchlässige Membranen umzuwandeln. Ideale Voraussetzungen für Lochkorrosion finden sich in ruhende Lösungen, da sich in strömenden Medien kaum stationäre Zustände ausbilden können, wodurch die Lochbildung unterdrückt wird. Die elektrische Feldstärke wird an der dünnsten Stelle des Oxidfilms bei Erreichen des kritischen Durchbruchpotenzials E_D so stark, dass die Chloridionen unter Bildung von Oxidchlorid in das Oxidgitter eingebaut werden und bis zur Metalloberfläche vordringen können. Ist der Passivfilm durchbrochen, liegt ein Aktiv-Passiv-Element vor. Ist erst einmal ein Loch gebildet, steigt die Chloridkonzentration im Loch durch Überführung an. Durch Hydrolyse der gebildeten Salze sinkt der pH-Wert:



Durch die Veränderung des Elektrolyten in- und außerhalb des Lochs steigt die kritische Passivierungsstromdichte stark an, so dass eine Repassivierung unmöglich wird. Im Loch fließt ein hoher anodischer Strom, während durch die übrige passive Oberfläche der geringere Passivstrom I_{pass} fließt und das Loch wächst autokatalytisch weiter.

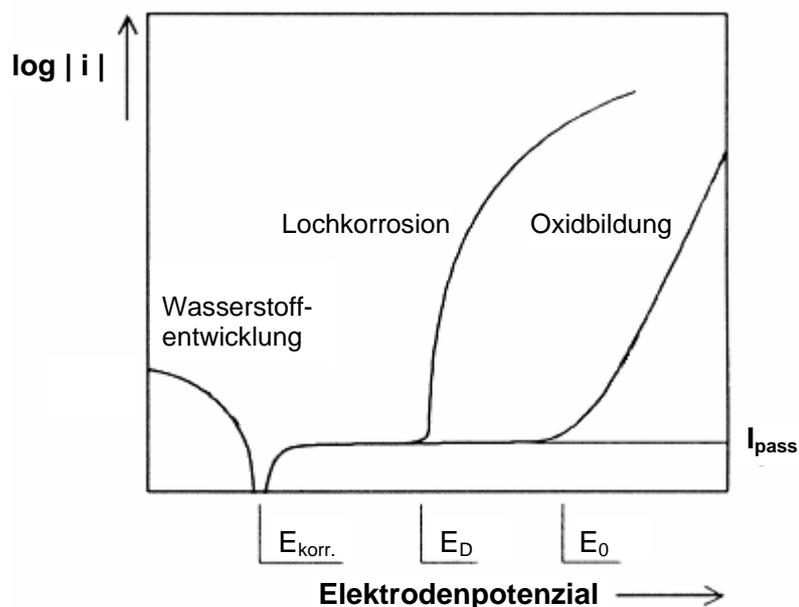


Abb. 6: Stromdichte-Potenzial-Kurve eines passivierenden Metalls bei Lochkorrosion; $E_{korr.}$ ist das freie Korrosionspotenzial, E_D das Durchbruchpotenzial der Lochkorrosion, E_0 ist das Durchbruchpotenzial für die Sauerstoffkorrosion

3.1.9 Korrosionsschutz

Zum Abschätzen der Korrosionsanfälligkeit eines Werkstoffs ist es notwendig, wie bereits beschrieben, stets das ganze Korrosionssystem zu betrachten. Das gleiche gilt auch für die Auswahl geeigneter Schutzmaßnahmen gegen Korrosion. Dabei gibt es unterschiedliche Ansätze. So bietet sich zum einen die Suche nach sinnvollen Maßnahmen ausgehend von der Werkstoffseite an. Aus der Vielzahl möglicher Metalle und Legierungen kann prinzipiell jede ausgewählt werden, die unter den geforderten Bedingungen beständig ist. Andererseits unterliegt diese Wahl noch anderen Einschränkungen wie Ansprüchen an die mechanischen Eigenschaften und nicht zuletzt dem Kostenfaktor. So sind Edelmetalle zwar chemisch sehr beständig und vielseitig einsetzbar, jedoch wird ihr Einsatz aufgrund des hohen Preises limitiert. Alternativ dazu kann aber auch ein geeignetes Verfahren zur Oberflächenbehandlung oder auch elektrochemische Polarisation (anodischer- oder kathodischer Schutz) Abhilfe schaffen.

Der andere Ansatz für Korrosionsschutzmaßnahmen ist die Veränderung des Mediums. Dies kann geschehen durch eine pH-Änderung, die Entfernung von Sauerstoff und anderen korrosiven Stoffen oder durch die Zugabe von Inhibitoren. Auch die Betriebsbedingungen wie Stillstandszeiten, zyklischer oder kontinuierlicher Betrieb können einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten haben. Alle zuvor genannten Maßnahmen kann man unter dem sogenannten *aktiven Korrosionsschutz* zusammenfassen. Darunter versteht man sämtliche Eingriffe in das Korrosionssystem, bei denen der Korrosionsvorgang chemisch, elektrisch oder elektrochemisch beeinflusst wird. Dementsprechend gibt es auch den *passiven Korrosionsschutz*. Dabei trennt man den Werkstoff von dem korrosiven Medium durch das Aufbringen einer inerten Schicht auf die Werkstoffoberfläche. Durch eine passende Wahl der Beschichtung kann man zudem häufig neben dem Korrosionsschutz auch noch einen wirksamen Schutz gegen Verschleiß erreichen. Ein Beispiel dafür sind die in dieser Arbeit untersuchten Schichten aus amorphem Kohlenstoff.

3.2 *Dünne Schichten*

Die Wechselwirkung eines Materials mit seiner Umgebung findet zunächst an seiner Oberfläche statt. Diese ist auch der erste Angriffspunkt für Korrosion und Verschleiß. Je weiter die Miniaturisierung elektronischer, mechanischer und optischer Bauelemente in modernen Anwendungen fortschreitet, umso größer wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aller beteiligten Materialien und umso deutlicher treten die speziellen Oberflächeneigenschaften in den Vordergrund. Häufig werden an die Oberfläche sehr spezielle Anforderungen gestellt, die sich zunächst schwer mit den Eigenschaften des Grundmaterials vereinen lassen oder ihnen sogar entgegengesetzt sind. So sollen Maschinenteile einerseits eine hohe Härte aufweisen, damit der Verschleiß minimiert wird, andererseits sollen sie sich aber auch durch eine hohe Zähigkeit auszeichnen, um die Bruchgefahr zu vermindern. Beide Eigenschaften schließen sich normalerweise gegenseitig aus, ihre Kombination lässt sich aber dennoch verwirklichen - in einem Verbundmaterial. So kann z.B. die Randzone eines zähen Werkstoffes durch geeignete Methoden gehärtet oder eine Schutzschicht gegen Abrieb und Korrosion erzeugt werden.

Ein anderes Beispiel sind maßgeschneiderte Multischichtsysteme in der Optik. Nur durch die Kombination verschiedener dünner Schichten lassen sich die unterschiedlichsten Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizität, Durchlässigkeit, Antireflexion, etc. in einem Werkstück vereinen.

Die Einteilung, wann eine Schicht als „dünn“ zu bezeichnen ist, lässt sich nicht von einem definierten Grenzwert ableiten. Kennzeichnend sind jedoch immer die vom Grundmaterial abweichenden chemischen, physikalischen oder auch mechanischen Eigenschaften infolge des zunehmenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und der Änderung der von den Herstellungsbedingungen abhängigen mikroskopischen Struktur des Materials. Solche Abweichungen können sein: optische Interferenzen, Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstands, Tunneleffekte, etc. So erscheint eine im sichtbaren Bereich des Lichts transparente, aber wärmedämmende In_2O_3 -Schicht auf Architekturgläsern mit 300 nm relativ dick im Vergleich zu einem Tunnelelement mit einer In_2O_3 -Schicht von 2 nm Dicke [32].

Zur Herstellung dünner Schichten existieren eine Vielzahl von Methoden. Man kann sie unterteilen nach der Art, wie das Material auf das Substrat aufgetragen wird und der Form und Größe, mit der es aufgebracht wird. So wird das Schichtmaterial sowohl bei den PVD-Verfahren (physical vapour deposition), als auch bei den CVD-Verfahren (chemical

vapour deposition) und bei der Plasmapolymersation entweder atomar, molekular, als Ion oder auch in Form von Clustern zugeführt. Bei anderen Verfahren, wie dem thermischen Spritzen und dem Auftragsschweißen, liegt das Schichtmaterial in größeren Partikeln mit makroskopischen Dimensionen vor oder gar als kompaktes Material, in fester oder flüssiger Form, wie beim Plattieren oder bei der Abscheidung aus der Schmelze. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Beschichtungen erfolgten alle aus der Gasphase und fallen somit in die Kategorie der PVD- und CVD-Verfahren und damit verwandter Methoden.

3.3 Der Plasmazustand

Da Plasmen und ihre Wechselwirkung mit Festkörperoberflächen die wesentliche Grundlage vieler Verfahren zur Herstellung dünner Schichten sind, sollen die wichtigsten Kenngrößen und Eigenschaften des Plasmazustandes im folgenden näher erläutert werden.

Der Begriff „Plasma“ wurde erstmals 1929 von Langmuir benutzt, um ionisierte Gase zu beschreiben [33]. Ein Plasma kann definiert werden als ein nach außen quasineutrales Gas aus geladenen und neutralen Teilchen, welche auch kollektive Eigenschaften zeigen [34]. Nach der kinetischen Theorie sollten in einem gewöhnlichen neutralen Gas keinerlei Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln wirken (die geringen Gravitationskräfte werden vernachlässigt) und sämtliche Teilchen sollten sich geradlinig mit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung bewegen. Die Bewegung der Atome oder Moleküle wird nur durch gegenseitige Stöße und Stöße mit der Gefäßwand gehindert und es resultiert die sogenannte Brownsche Bewegung.

Im Plasma dagegen kann die Teilchenbewegung zu lokalen Konzentrationen positiver und negativer Ladungsträger führen. Diese Ladungskonzentrationen erzeugen weitreichende Coulomb-Felder, welche die Bewegung der Teilchen über den Bereich der lokalen Konzentrationen hinaus beeinflussen. Kleine Bereiche innerhalb des Plasmas beeinflussen sich so gegenseitig auch über relativ weite Wegstrecken hinweg. Daher resultieren auch die kollektiven Eigenschaften des Plasmas. Innerhalb des Plasmas bewegt sich ein geladenes Teilchen im Mittel in Richtung des elektrischen Feldes, im Gegensatz zur Brownschen Bewegung der Atome eines klassischen Gases (Abb. 7). Bei hinreichend niedrigen Drücken können diese Ladungseffekte im Plasma sogar über die Kollisionen dominieren. In diesen Fällen spricht man auch von einem „kollisionslosen Plasma“.

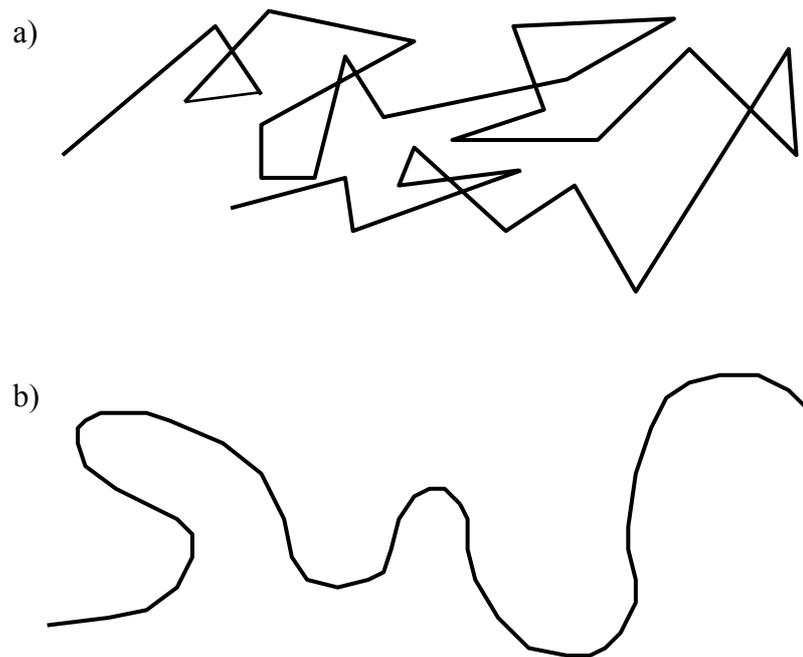


Abb. 7: Weg eines Teilchens in einem neutralen Gas und unter kollektivem Verhalten in einem Plasma: a) Brownsche Molekularbewegung eines neutralen Gasmoleküls; b) Bewegung eines geladenen Teilchens im Plasma

3.3.1 Die Plasmatemperatur

Die physikalische Größe, welche den Zustand eines neutralen Gases im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt, ist seine Temperatur. Sie ist ein Maß für die mittlere Translationsenergie der Moleküle. Ein Plasma besteht aus einem Gemisch von Teilchen mit unterschiedlichen Energien und Massen und man kann zwei Komponenten unterscheiden: die leichten, beweglichen Elektronen auf der einen Seite und die relativ schweren Atome, Ionen und neutralen Moleküle und Molekülfragmente auf der anderen. Die Elektronen nehmen Energie aus dem elektrischen Feld auf und geben sie teilweise an die zweite Komponente durch elastische und unelastische Stöße ab. Die schweren Teilchen wiederum geben ihre Energie an die Umgebung ab, entweder durch Strahlung oder durch Stöße mit der Wand. Elektronen und schwere Teilchen können daher als zwei Subsysteme aufgefasst werden, die sich beide in ihrem jeweils eigenen thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Ähnlich einem neutralen Gas kann man der Energie der unterschiedlichen Teilchen auch im Plasma eine Temperatur zuordnen: die Energie der neutralen Gasteilchen T_g , die Iontemperatur T_i und die Elektronentemperatur T_e . In manchen Fällen kann es aber notwendig sein, noch weiter zu unterteilen. So ist z.B. jede

einzelne Ionenspezies in Anwesenheit eines magnetischen Feldes durch zwei Temperaturen charakterisiert: T_{\parallel} repräsentiert die Translationsenergie in Feldrichtung und T_{\perp} steht für die Translationsenergie senkrecht zum Feld [35]. Aber auch bei Abwesenheit eines Magnetfeldes können die schweren Teilchen in einem Plasma durch unterschiedliche Temperaturen charakterisiert werden: die Temperatur des Gases, T_g , welche die Translationsenergie der Teilchen beschreibt, die Temperatur der angeregten Teilchen T_{ex} , die Iontemperatur T_i , die Dissoziationstemperatur T_d , und die Strahlungstemperatur T_r , welche für die Strahlungsenergie des Plasmas steht [36]. Das Plasma ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$T_g = T_{ex} = T_i = T_d = T_r = T_e \quad (3.24)$$

Ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht kann jedoch nicht im gesamten Plasma erreicht werden, da die Strahlungstemperatur am Rand des Plasmas nicht genauso groß sein kann wie die Temperatur im Plasmainternen. Plasmen in vollständigem thermodynamischem Gleichgewicht existieren lediglich in Sternen in der kurzen Phase einer starken Explosion. Sie haben allerdings keine praktische Bedeutung, da sie nicht unter kontrollierbaren Laborbedingungen existieren. Es ist jedoch möglich, z.B. bei Drücken $> 10^4$ Pa in einer Bogenentladung, ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht im Plasma zu erzeugen. Hier sind, in einem Volumen in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge, alle Temperaturen gleich, mit Ausnahme der Strahlungstemperatur. Ein solches Plasma wird als *isothermes Plasma* bezeichnet. Die Gastemperatur im Inneren eines solchen *heißen Plasmas* kann Werte von 20.000 bis 30.000K annehmen. In den nicht-isothermen Niederdruckplasmen der meisten Laboranwendungen werden diese Bedingungen jedoch nicht erreicht und typische Werte für Gas-, Ionen- und Elektronentemperaturen liegen etwa bei: $T_g \approx 300$ K, $T_i \approx 500$ K und $T_e \approx 23000$ K. Die Elektronen nehmen aus dem elektrischen Feld viel schneller Energie auf als die relativ schweren Ionen und geben bei einem elastischen Stoss auch nur einen Bruchteil dieser Energie an Neutralteilchen ab. Ein positives Ion verliert dagegen bei einem elastischen Stoss gegen ein Neutralteilchen ca. die Hälfte seines Energieüberschusses. Daher liegt die Iontemperatur nur wenig oberhalb der Gastemperatur. Die energiereichen Elektronen dagegen sind der Grund dafür, dass trotz niedriger Gastemperatur mit einem Plasma Hochtemperaturprozesse durchgeführt werden können. Daher werden solche Plasmen auch als *kalte Plasmen* bezeichnet.

3.3.2 Die Debye-Länge

Lokale Ladungskonzentrationen in einem Plasma erstrecken sich über ein Volumen in der Dimension von λ_D , der sogenannten *Debye-Länge*. Die Ursache für das Auftreten der Ladungskonzentrationen ist das Bestreben der geladenen Teilchen im Plasma, die Kräfte des elektrischen Feldes zu minimieren. Tritt eine lokale Überschussladung im Plasma auf, so reagieren die leichteren und mobileren Elektronen am schnellsten darauf und bewegen sich in Richtung der positiven Überschuss-Ladung um diese auszugleichen. Diese Reaktion der geladenen Teilchen, den Effekt des elektrischen Feldes zu vermindern, wird auch als *Debye-Abschirmung* bezeichnet. Diese Abschirmung ist verantwortlich für die Quasineutralität des Plasmas.

Bringt man zwei Oberflächen in Kontakt mit einem Plasma und legt zwischen beiden Flächen ein Potenzial an, so werden beide Oberflächen die gleiche Anzahl an geladenen Teilchen mit entgegengesetztem Vorzeichen anziehen. Die Ladungskonzentrationen in der unmittelbaren Nähe der beiden Oberflächen werden das restliche Plasma gegen die geladenen Flächen abschirmen und das Plasma bleibt neutral. Das angelegte Potenzial kann sich also nur in der Nähe der Oberflächen ausbilden über die Distanz λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right) \quad (3.25)$$

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

k : Boltzmannkonstante

n_e : Elektronendichte im Plasmaraum

e : Ladung des Elektrons

T_e : Temperatur in Kelvin

λ_D wird als Debye-Länge bezeichnet und ist ein Maß für die Reichweite der Coulomb-Kräfte im Plasma. Typische Werte für ein kaltes Plasma sind [34]:

$$T_e = 1 \text{ eV}, \quad n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \quad \lambda_D = 74 \text{ }\mu\text{m}.$$

Ein weitere Plasma-Kenngröße ist die Anzahl der Teilchen N_D in der *Debye-Sphäre*, also in einem Kugelvolumen mit dem Radius λ_D .

Damit ein Plasma in einem System mit der Dimension L existieren kann, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\lambda_D \ll L \quad (3.26)$$

$$N_D \gg 1 \quad (3.27)$$

3.3.3 Die Plasma-Randzone

Ein wichtiger Punkt für das Verständnis der Plasmaprozesse sind die Vorgänge an Oberflächen, die mit dem Plasma in Kontakt stehen. Ionen und Elektronen, die eine feste Oberfläche erreichen, rekombinieren und gehen dem Plasmasystem verloren. Elektronen erreichen die Fläche aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit und Temperatur sehr viel schneller als die schweren Ionen und hinterlassen dadurch im Plasma eine positive Raumladung in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche. Es bildet sich ein elektrisches Feld derart aus, dass weitere Elektronen abgestoßen und positive Ionen in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche auf diese hin beschleunigt werden und somit der Nettostrom im Gleichgewicht Null wird. Auf diese Weise wird die Oberfläche durch die positive Raumladung gegen das restliche Plasma abgeschirmt und lädt sich negativ in Bezug auf das Plasma auf. Man spricht auch von einem sogenannten negativen *Self-Bias*.

Das Plasma hat also immer ein positives Potenzial gegenüber jeder Oberfläche, die mit ihm in Kontakt gebracht wird. Wegen der Debye-Abschirmung ist die Ausdehnung des Potenzials, welches sich zwischen Oberfläche und Plasmaminneren aufbaut, auf wenige Debye-Längen begrenzt. Diese begrenzte positive Raumladung, die um alle Oberflächen in einem Plasma existiert, wird als *Plasma-Randzone* bezeichnet. Das Potenzial, das sich über die Randzone entwickelt, V_R , kann nur von Elektronen passiert werden, deren Energie groß genug ist, die Abstoßung der negativen Ladung zu überwinden. Die Höhe des Potenzials regelt sich selbst diesem Elektronenfluss an, so dass er gleich ist dem Fluss der Ionen auf die Oberfläche. Für eine ebene Fläche ist sie gegeben durch [37]:

$$V_R = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_e}{2,3m_i}\right) \quad (3.28)$$

m_e und m_i sind die Massen der Elektronen bzw. Ionen.

Die Geschwindigkeit, die ein Ion haben muss, um die Oberfläche durch die Plasma-Randzone erreichen zu können, muss größer sein als die kritische Geschwindigkeit v_c (Bohm Kriterium), die errechnet werden kann nach [37]:

$$v_c = \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

Wie die Gleichung (3.29) zeigt, ist die minimale Geschwindigkeit, um die Oberfläche zu erreichen, eine Funktion der Elektronentemperatur. Auf diese Weise zeigt sich die Beziehung, die zwischen der Bewegung der Ionen und der Elektronen im Plasma besteht.

3.4 Plasma-Anregung

Zur Erzeugung von Niederdruckplasmen werden unterschiedliche Methoden angewandt, die auf der Ionisation von Gasen bei Drücken ≤ 100 Pa beruhen. Die wesentlichen Unterschiede bestehen in der Art und Weise, wie dem Plasmagas Energie zugeführt wird und dem damit verbundenen Prozessdruck. Im folgenden sollen die wichtigsten näher erläutert werden.

3.4.1 Gleichstrom-Glimmentladung

Bei der *Gleichstrommethode* werden aus einer Glüh- oder Kaltkathode emittierte Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt, indem zwischen Kathode und Anode eine Gleichspannung angelegt wird. Ist diese Spannung gering, bewegen sich die wenigen, durch kosmische Strahlung und Photoeffekt vorhandenen Elektronen im elektrischen Feld zwischen den Elektroden auf die Anode zu und erzeugen einen schwachen Strom. Wird die Spannung erhöht, nimmt die aus dem Feld aufgenommene Energie der Elektronen zu, bis sie schließlich ausreicht, Gasatome und -moleküle teilweise zu ionisieren. Bei jeder einzelnen Ionisation wird ein weiteres Elektron frei, welches wiederum aus dem Feld Energie aufnehmen und weitere Ionisationsprozesse auslösen kann. So entsteht eine Elektronenlawine, deren Ladungsdichte längs des Weges x zur Anode exponentiell ansteigt:

$$n_e \propto e^{\alpha_+ x} \quad (3.30)$$

Der sogenannte Townsendsche Ionisationskoeffizient α_T ist abhängig von der Gasart und eine Funktion des Verhältnisses der Feldstärke E zum Druck p :

$$\alpha_T = \alpha_T(E/p) \quad (3.31)$$

Treffen die entstandenen positiven Ionen auf die Kathode, lösen sie wieder neue Elektronen aus, die auf ihrem Weg zur Anode erneut Ionisationen mit der Ausbeute $\gamma \approx 0,1$ (Anzahl der emittierten Elektronen pro Ion) auslösen. So steigt der Entladungsstrom rapide an. Ist die Anzahl der an der Kathode durch den Ionenstoß erzeugten Elektronen gleich der Zahl der zuvor ionisierenden Elektronen, dann brennt die Entladung selbständig und es gilt das Townsend-Kriterium:

$$\gamma \cdot e^{\alpha_T d} = 1 \quad (3.32)$$

Die zur Aufrechterhaltung der selbständigen Entladung benötigte *Durchbruchsspannung* U_b (Abb. 8) ist bei einem gegebenen Gas und Elektrodenmaterial eine Funktion des Produkts aus Gasdruck p und Elektrodenabstand d :

$$U_b = U_b(pd) \quad (3.33)$$

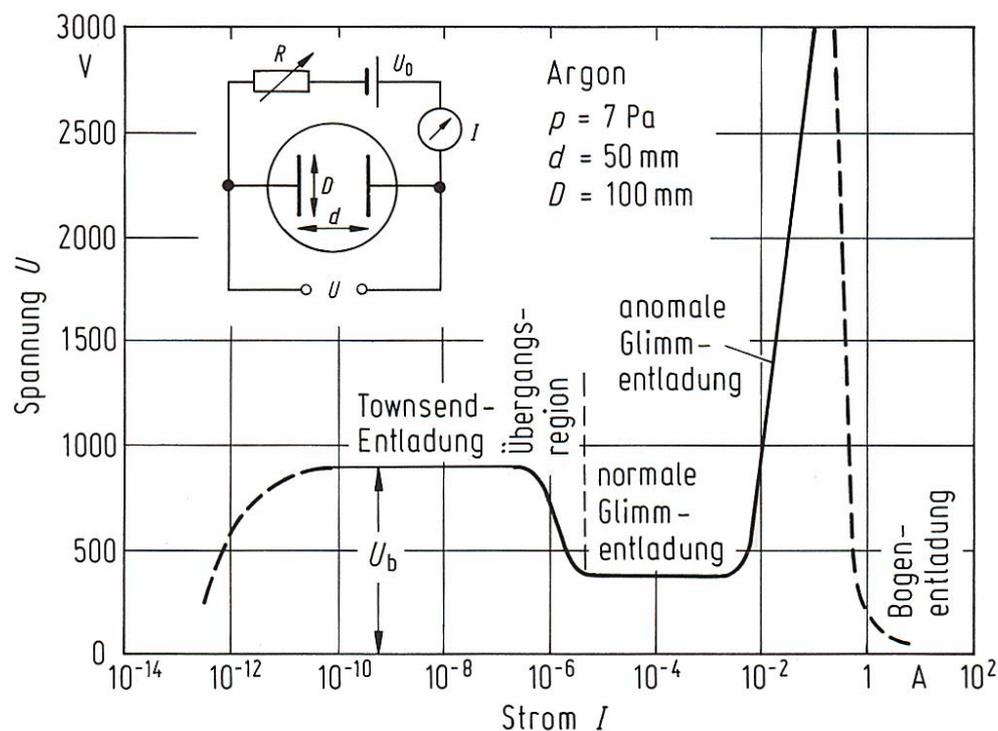


Abb. 8: Strom-Spannungscharakteristik einer Gleichstrom-Glimmentladung nach [32]

Steigt die Stromstärke weiter an, wird der Potenzialverlauf, bedingt durch Raumladungen, vor der Kathode steiler und die Ionisation wird begünstigt. Infolgedessen sinkt die Spannung und der Bereich der *normalen Glimmentladung* wird durchlaufen, in dem die Stromdichte und die Spannung konstant sind.

Die Stromstärke ist proportional zur Elektrodenfläche und ist diese vollständig bedeckt, steigt die Spannung erneut an und es findet eine *anomale Glimmentladung* statt. Die meisten Kaltplasma-Beschichtungsprozesse laufen unter diesen Bedingungen der anomalen Entladung ab [32].

3.4.2 Hochfrequenzentladung

Um eine Gleichstrom-Glimmentladung aufrechtzuerhalten, müssen leitfähige Elektroden mit dem Plasma in Kontakt gebracht werden. Soll allerdings ein dielektrisches Material mit Hilfe des Plasmas abgeschieden werden, belegt sich die Elektrodenoberfläche früher oder später mit einer isolierenden Schicht, welche zur baldigen Auslöschung der Plasmaentladung führen wird. In manchen Fällen kann es auch wünschenswert sein, die Elektroden außerhalb des Plasmareaktors zu installieren, um Verunreinigungen mit dem Elektrodenmaterial zu vermeiden. Unter diesen Umständen bietet sich die *Hochfrequenzentladung* als Alternative an. Wird ein elektrisches Wechselfeld mit niedriger Frequenz (< 100 Hz) zwischen den beiden Elektroden angelegt, agiert jede Elektrode abwechselnd als Kathode und Anode. Sobald die Durchbruchspannung passiert wird, in jedem Halbzyklus, findet eine zeitweilige Gleichstrom-Glimmentladung statt. Fällt die Spannung während des Halbzyklus unter diesen Wert, so wird die Entladung ausgelöscht. Ist die Frequenz niedrig genug, werden die Raumladungen wieder abgebaut, bevor die Polarität umgekehrt wird [38].

Wird die Frequenz des elektrischen Feldes über die kritische Ionenfrequenz f_{ci} , gegeben durch Gleichung (3.34), erhöht, so wird die Zeit, welche die Ionen für ihren Weg benötigen, größer als die halbe Periode des elektrischen Feldes. Die Ionen, welche an der momentanen Anode erzeugt werden, können die Kathode nicht mehr erreichen, bevor sich das Feld umkehrt. Die positive Raumladung bleibt so über die beiden Halbzyklen teilweise erhalten und erleichtert die erneute Zündung der Entladung. Die kritische Ionenfrequenz wird auch Ionen-Übergangs-Frequenz [35] genannt und ist definiert durch [39]:

$$f_{ci} = \frac{\bar{v}_{di}}{2L} \quad (3.34)$$

L ist der Abstand der beiden Elektroden und \bar{v}_{di} ist die mittlere Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen. Ionen-Übergangs-Frequenzen bewegen sich zwischen 500 kHz und einigen MHz. Eine ähnliche kritische Frequenz kann auch für die Elektronen definiert werden:

$$f_{ce} = \frac{\bar{v}_{de}}{2L} \quad (3.35)$$

Hierbei ist \bar{v}_{de} die mittlere Driftgeschwindigkeit der Elektronen.

Wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen, verglichen mit den Ionen, ist f_{ce} sehr viel größer als f_{ci} . Bei höheren Feldfrequenzen als f_{ce} bleiben sowohl die positiven, als auch die negativen Raumladungen zwischen den Zyklen erhalten, was zur Folge hat, dass sich die Spannung, welche zur Initiierung und Aufrechterhaltung der Entladung nötig ist, im Vergleich zur Gleichstrom-Glimmentladung stark erhöht [39], [40]. Da sich die Frequenzen, die für die Hochfrequenzentladung benutzt werden, im Radiowellenbereich befinden, werden Hochfrequenzentladungen auch als Radiowellenentladung oder kurz *RF-Entladung* bezeichnet. Die breitere Anwendung der RF-Anregung ist begründet in den vielen Vorteilen, durch die sich die RF-Entladung gegenüber der DC-Entladung auszeichnet:

- RF-Plasmen können sowohl mit leitenden als auch mit nichtleitenden Elektroden aufrechterhalten werden.
- Die Elektroden im RF-Plasma können innerhalb, aber auch außerhalb des Plasmareaktors montiert sein. Externe Elektroden können notwendig sein, wenn entweder ein korrosives Gas eingesetzt werden soll oder aber eine Verunreinigung des Plasmagases mit Elektrodenmaterial vermieden werden muss.
- RF-Plasmen zeichnen sich durch eine höhere Ionisierungs-Effizienz aus als DC-Plasmen.
- RF-Plasmen lassen sich bei sehr viel niedrigeren Drücken aufrechterhalten als DC-Plasmen
- In RF-Plasmen kann die Energie des Ionenbombardements über einen weiten Bereich durch die Elektrodenspannung (Bias-Spannung) geregelt werden. In DC-Plasmen muss die Spannung immer über der Durchbruchspannung liegen. Dies kann bei empfindlichen Substraten bereits zu Beschädigungen führen.

3.4.3 Self-Bias im RF-Plasma

Wird ein RF-Plasma zwischen zwei Elektroden gezündet, von denen eine Elektrode eine sehr viel größere Fläche hat als die andere, so bilden sich an den Elektrodenoberflächen die Potentiale V_1 und V_2 auf, mit den Randzonendicken d_1 und d_2 . Da das RF-Feld an beiden Elektroden anliegt, wie in Abb. 9a dargestellt, müssen beide das gleiche Potenzial haben, da das Plasmapotenzial überall gleich ist (Abb. 9b):

$$V_1 = V_2 \tag{3.36}$$

$$d_1 = d_2 \tag{3.37}$$

Dies ändert sich jedoch, wenn ein Kondensator zwischen RF-Versorgung und die Elektroden geschaltet wird (Abb. 9c), was in RF-Anlagen häufig der Fall ist. In diesem Fall entwickelt sich eine unsymmetrische Potenzialverteilung, wie in Abb. 9d dargestellt.

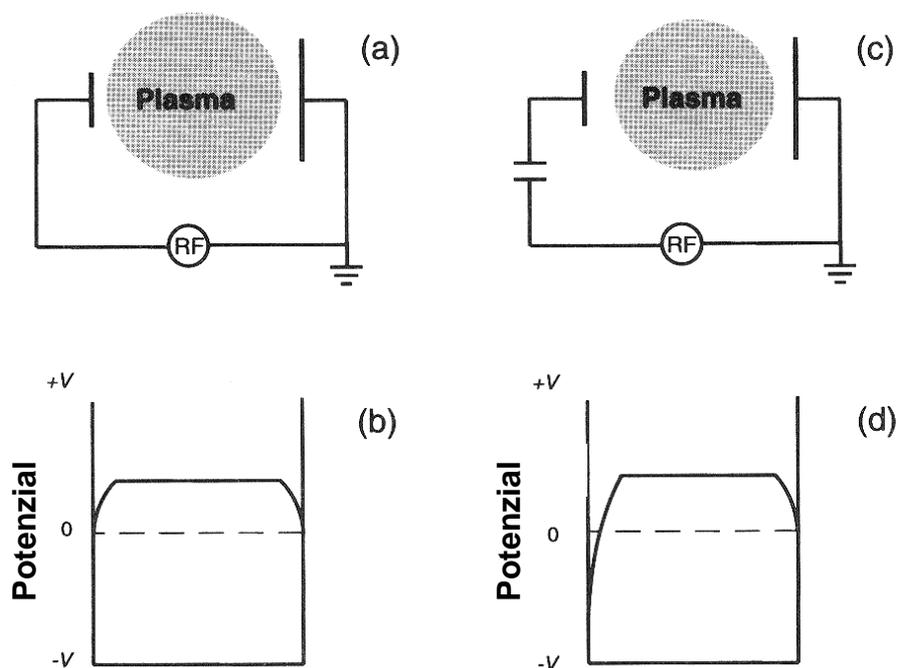


Abb. 9: RF-Plasma in einem Reaktor mit zwei planaren Elektroden mit unterschiedlichen Flächen und dem sich einstellenden Self-Bias: (a) direkte RF-Verbindung der Elektroden; (b) Potenzialverteilung zwischen den Elektroden ohne Kondensator; (c) RF-Verbindung über einen Kondensator; (d) Potenzialverteilung mit Kondensator nach [34]

Wird eine Rechteckspannung der Amplitude V , wie in Abb. 10a dargestellt, an die Elektroden durch einen Kondensator angelegt, ergibt sich im Plasma ein Potenzialverlauf wie in Abb. 10b gezeigt.

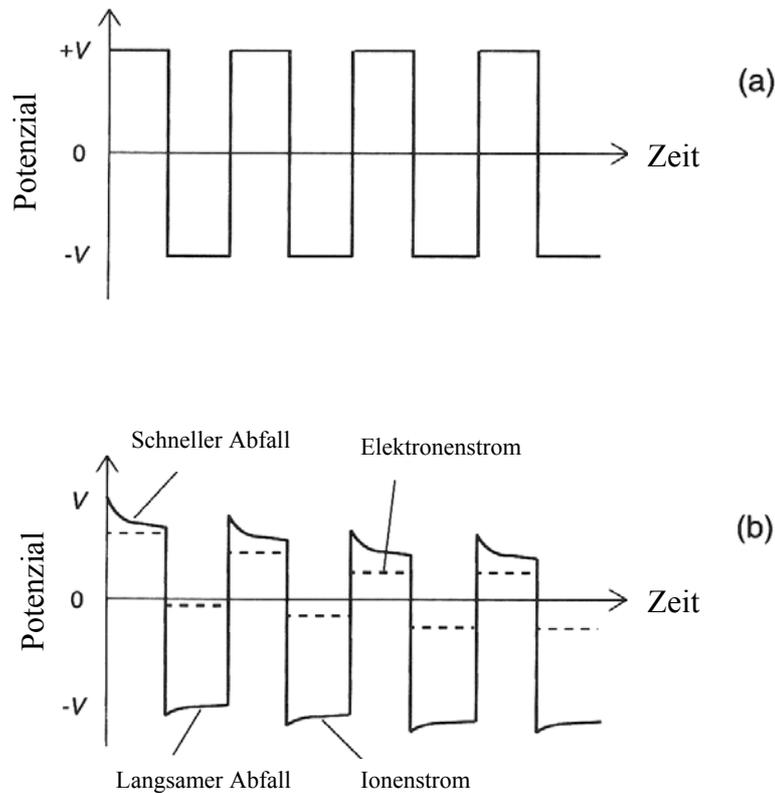


Abb. 10: Zeitliche Entwicklung des Self-Bias zwischen planaren Elektroden im Plasma: (a) angelegte Rechteckspannung; (b) Potenzialverlauf über die Zeit nach [34]

Anfangs entspricht das Plasmapotenzial dem angelegten Potenzial V . Der Kondensator wird durch den Elektronenstrom schnell aufgeladen und das Potenzial fällt relativ schnell ab. Sobald das Vorzeichen der angelegten Spannung wechselt, fällt das Potenzial um $-2 V$, diesmal gefolgt von einem langsameren Abfall, weil der Kondensator nun entgegengesetzt aufgeladen wird vom Strom der weniger mobilen Ionen. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis sich Elektronen- und Ionenstrom im zeitlichen Mittel einander angeglichen haben. Es resultiert ein negatives Bias-Potenzial an der kleineren Elektrode. Häufig ist eine der beiden Elektroden zusammen mit der Reaktorwand geerdet, so dass die effektive Elektrodenfläche sehr groß wird. Infolgedessen wird das Potenzial der Gegenelektrode noch stärker negativ. Das Plasma hat in jedem Fall gegenüber beiden Elektroden ein positives Potenzial.

3.4.4 Mikrowellen Plasma

Mikrowellen Plasmen werden mit einer Frequenz von 2,45 GHz aufrechterhalten, einer Frequenz, die für industrielle Zwecke und Heimanwendungen benutzt wird. Die Anregung erfolgt ähnlich wie bei der RF-Anregung, nur in einem anderen Frequenzbereich. Allerdings sind Mikrowellen Plasmen nur schwer bei niedrigen Drücken aufrechtzuerhalten.

3.4.5 Elektron Zyklotron Resonanz Plasma

Elektron Zyklotron Resonanz Plasmen (electron cyclotron resonance, ECR) ermöglichen hohe Plasmadichten bei gleichzeitig niedrigen Drücken unterhalb 1 Pa, mit entsprechend höherer Ionisationsrate. In den meisten Niederdruckplasmen beträgt die Ionisationsrate 10^{-6} bis 10^{-3} , in ECR-Plasmen kann sie sogar über 10% betragen [41]. Dabei wird ein Magnetfeld B an das Plasmasystem angelegt, in dem sich die geladenen Teilchen auf einer Spiralbahn mit dem Radius r_L und der Winkelfrequenz ω_z um die magnetischen Feldlinien bewegen. r_L ist der sogenannte Larmor Radius und ergibt sich aus [35]:

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{eB} = \frac{1}{eB} \sqrt{2 \frac{W_{\perp}}{m}} \quad (3.38)$$

m : Masse des geladenen Teilchens

v_{\perp} : Geschwindigkeitskomponente des Teilchens in Richtung der Feldlinien

W_{\perp} : zur Geschwindigkeit korrespondierende Energiekomponente

Die Zyklotron Winkelfrequenz ω_z ist gegeben durch:

$$\omega_z = \frac{eB}{m} \quad (3.39)$$

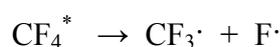
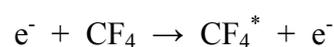
Da die Zyklotron- bzw. Larmorfrequenz unabhängig von der Geschwindigkeit des Teilchens ist, stellt sie eine charakteristische Größe des Plasmasystems dar. In einem Magnetfeld der Stärke 875 gauss beträgt die Zyklotronfrequenz der Elektronen nach Gleichung (3.39) gerade 2,45 GHz. Werden nun Mikrowellen derselben Frequenz zur Anregung und Erhaltung des Plasmas benutzt, so befindet sich die Bewegung der Elektronen in Resonanz mit den Mikrowellen. Dies wird als Elektron-Zyklotron-Resonanz-

Bedingung bezeichnet. Unter dieser Bedingung verstärkt sich die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen in Feldrichtung immer mehr und die Elektronen bewegen sich auf einer spiralförmigen Bahn entlang den magnetischen Feldlinien. Dabei wird der Radius ihrer Bewegung von Kollisionen mit anderen Teilchen oder der Wand begrenzt. Ein Plasma, das in Anwesenheit eines Magnetfelds diese Bedingung erfüllt, heißt dementsprechend ECR-Plasma (electron cyclotron resonance plasma).

Das Plasma wird mit Hilfe eines divergenten Magnetfelds, dessen Feldstärke zum Probenhalter hin abnimmt, aus dem ECR-Reaktor extrahiert. Die geladenen Teilchen werden zu geringeren Feldstärken hin beschleunigt; die Elektronen schneller als die Ionen. Dadurch wiederum entsteht ein elektrisches Feld, in dem die Ionen aus dem Plasma auf den Probenhalter hin beschleunigt werden. Aufgrund der ambipolaren Diffusion, welche die Neutralität des Plasmas gewährleistet, werden die Ionen mit demselben Diffusionskoeffizienten wie die Elektronen aus dem Plasma extrahiert. Dabei erreichen sie Energien von ca. 20 eV [42]. Die Kombination aus niedrigem Prozessdruck und hohen Elektronentemperaturen ($T_e \approx 5$ eV) und damit verbunden hohen Ionenenergien von 20-25 eV haben dazu geführt, dass ECR-Plasmen ein verbreitetes Werkzeug zum Ätzen und Beschichten in der Mikroelektronikindustrie geworden sind. So ist z.B. ein anisotropes Ätzen möglich, ohne dass empfindliche Substrate Schaden nehmen, wie es bei RF-Anregung der Fall wäre [43].

3.5 Reaktionen im Plasma

Atome im Plasma geben ihre Energie größtenteils durch Strahlung wieder ab, bei Molekülen hingegen kann die Anregungsenergie auch zur Dissoziation führen. Ein Beispiel dafür ist CF_4 , das zum Plasmaätzen eingesetzt wird. CF_4 besitzt eine niedrige Anregungsenergie von 12,5 eV und die Anregung erfolgt in zwei Schritten:

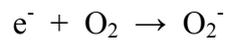


Für den eigentlichen Ätzprozess sind hier die Fluoratome verantwortlich.

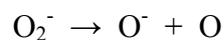
Der Ionisationsprozess kann auch als sogenannte *dissoziative Ionisation* ablaufen:



oder als einfache Ionisation von Molekülen:



mit der Möglichkeit zur weiteren Dissoziation:



Einzelne Atome benötigen zur Rekombination einen dritten Stosspartner, der die überschüssige Energie aufnehmen kann, wenn sie nicht in Form von Strahlung abgegeben werden kann. Sie haben daher in Niederdruckplasmen eine relativ lange Lebensdauer. Treffen allerdings zwei molekulare Radikale aufeinander, so kann die Energie der Stosspartner auf eine große Anzahl Freiheitsgrade verteilt werden, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Assoziation sehr hoch ist. Die ist die Grundlage der *Plasmapolymerisation*:



Ein anderes Beispiel ist das bei der Abscheidung von Kohlenstoffschichten mittels PACVD (siehe Kapitel 3.6.3) häufig eingesetzte CH_4 -Plasma. In einer RF-Glimmentladung findet man im Druckbereich von 13 bis 130 Pa im Methan-Plasma folgende Ionen, freie Radikale und Moleküle [44]:

Ionen: H_2^+ , H_3^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_2^+ , C_2H_2^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , C_2H_6^+ , C_3H_3^+ ,
 C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4^+ , C_5^+ , C_6^+ , C_7^+

Radikale: $\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$

Moleküle: H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_8 ,

3.6 PVD-Verfahren

Zu den PVD-Prozessen (physical vapour deposition) werden alle Techniken gezählt, bei denen das Schichtmaterial physikalisch aus der Gasphase abgeschieden wird. Dazu gehören das Bedampfen, Sputtern, Ionenplattieren sowie reaktive Varianten dieser Methoden. Die genannten Verfahren unterscheiden sich vor allem im Prozessdruck und in der Energie, mit der die Teilchen auf das zu beschichtende Substrat auftreffen. Diese Parameter haben einen erheblichen Einfluss auf die Struktur der aufwachsenden Schicht.

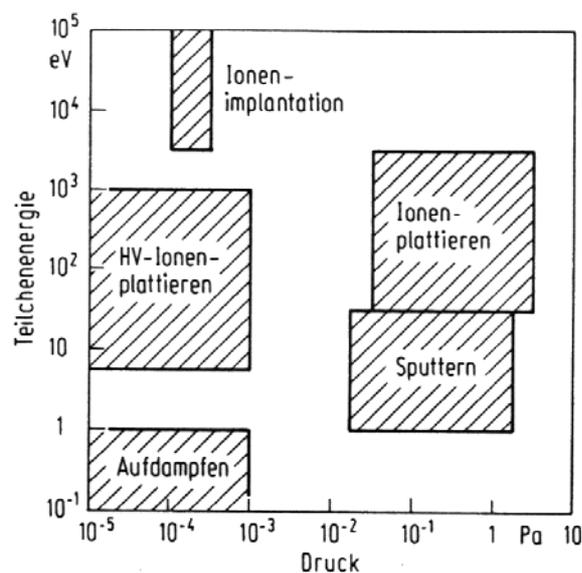


Abb. 11: Schaubild über die Druckbereiche und Teilchenenergien der verschiedenen PVD-Prozesse nach [32]

Die hauptsächlichen Anwendungsgebiete der PVD-Verfahren liegen in der Herstellung dünner Schichten für optische, magnetische und mikroelektronische Bauelemente. Beispiele sind Kontakte und Isolationsschichten, Dünnschichtwiderstände und Dünnschichtkondensatoren in der Elektronikindustrie, des Weiteren die Vergütung von Glaslinsen durch Antireflexionsschichten, Wärmeschutz- und Interferenzfilter, Beschichtungen auf Architekturgläsern zur Wärmedämmung, dekorative Schichten bis hin zur Herstellung verschleißfester Schichten (TiC, TiN, BN) auf Werkstoffen, die sich durch große Härte mit gleichzeitig niedrigem Reibungskoeffizienten auszeichnen. All diese Beispiele zeigen die enorme Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten der PVD-Verfahren.

3.6.1 Bedampfen

Beim Bedampfen wird das Schichtmaterial im Hochvakuum aus einer beheizbaren Quelle heraus verdampft. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um Widerstandsheizungen, aber auch Elektronenstrahlverdampfer kommen zum Einsatz, insbesondere, wenn Tiegelreaktionen verhindert werden sollen. Die Atome oder Moleküle breiten sich nahezu geradlinig aus und schlagen sich auf dem Substrat und den benachbarten Wänden nieder. Für die geradlinige Abscheidung sind hinreichend kleine Drücke erforderlich; der übliche Arbeitsbereich liegt bei $p \leq 10^{-3}$ Pa. Um bestimmte Schichteigenschaften (z.B. Härte, Struktur) zu erzielen, kann es notwendig sein, die Substrate eventuell während des Aufdampfens zusätzlich aufzuheizen oder auch zu kühlen.

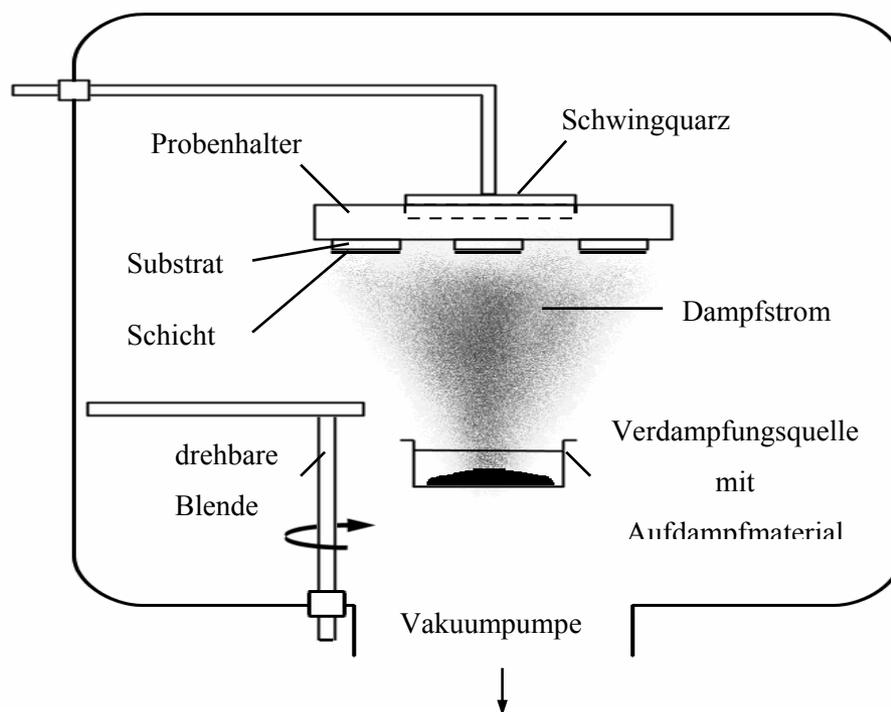


Abb. 12: Schematischer Aufbau einer Bedampfungsanlage mit Schwingquarz zur Schichtdickenüberwachung während des Prozesses

Zum Aufdampfen eignen sich eine Vielzahl von festen Substanzen in Form chemischer Elemente, Verbindungen und Legierungen. Durch spezielle Verfahren wie die sogenannte Mehrtiegelverdampfung kann sogar die Stöchiometrie der aufwachsenden Schicht genau eingestellt werden, indem die einzelnen Komponenten aus getrennten Tiegeln verdampft und anschließend auf dem Substrat kondensiert werden [32].

3.6.2 Sputtern

Beim Sputtern wird das aufzutragende Material im Unterschied zum Bedampfen nicht durch thermische Energie in die Gasphase überführt, sondern durch Impulsübertragung mit beschleunigten Ionen aus einem Plasma. Darin liegt auch der große Vorteil des Sputterns, denn nahezu jedes Material kann mit dieser Methode zerstäubt werden und auch thermisch schwer zu verdampfende (z.B. Kohlenstoff) oder temperaturempfindliche Substanzen wie Kunststoffe, lassen sich auf diese Weise leicht abscheiden.

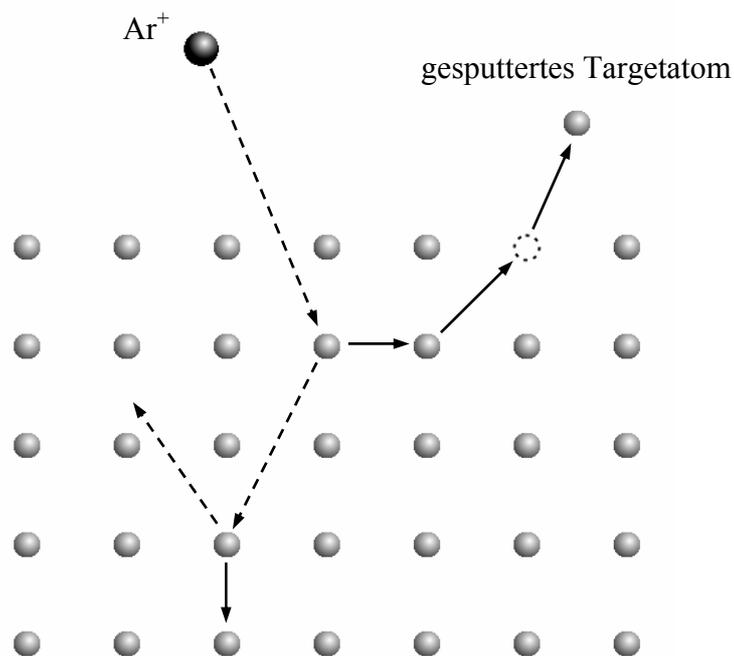


Abb. 13: Wechselwirkung der Plasmaionen mit dem Targetmaterial beim Sputterprozess: in einer Stoßkaskade, ausgelöst durch das auftreffende Ion, werden oberflächennahe Atome aus dem Targetmaterial herausgeschleudert

Eine gebräuchliche Methode zur Erzeugung des Ionenbeschusses besteht darin, in einem inerten Gas (z.B. Ar^+) unter reduziertem Druck eine anomale Glimmentladung zwischen der Targetkathode und dem Substrathalter als geerdeter Anode aufrechtzuerhalten. Dazu wird eine Spannung von mehreren 100 V zwischen Target (Kathode) und Substrathalter (Anode) angelegt. Die positiven Ionen aus dem Plasma (Ar^+) werden im elektrischen Feld auf das Target hin beschleunigt und zerstäuben das Targetmaterial beim Aufprall auf die Kathode in einer Kollisionskaskade (Abb. 13). Die herausgeschlagenen Targetatome und -moleküle breiten sich aufgrund der relativ großen mittleren freien Weglänge bei Drücken von 0,1 - 1 Pa geradlinig aus und scheiden sich auf der Kammerwand und dem Substrat als

dünne Schicht ab. Diese Methode wird auch als Gleichstrom-Sputtern, bzw. *DC-Sputtern* bezeichnet. Wird der Substrathalter gegen Masse isoliert und eine negative Spannung gegenüber dem positiven, geerdeten Pol der Gleichspannungsquelle angelegt, so spricht man vom *Bias-Sputtern*. Dadurch wird die Substratoberfläche einem ständigen, leichten Ionenbeschuss aus dem Plasma (größtenteils Inertgasatome) ausgesetzt, wodurch kleinere Verunreinigungen von der Substratoberfläche entfernt werden und ein gleichmäßigeres Schichtwachstum erzielt werden kann.

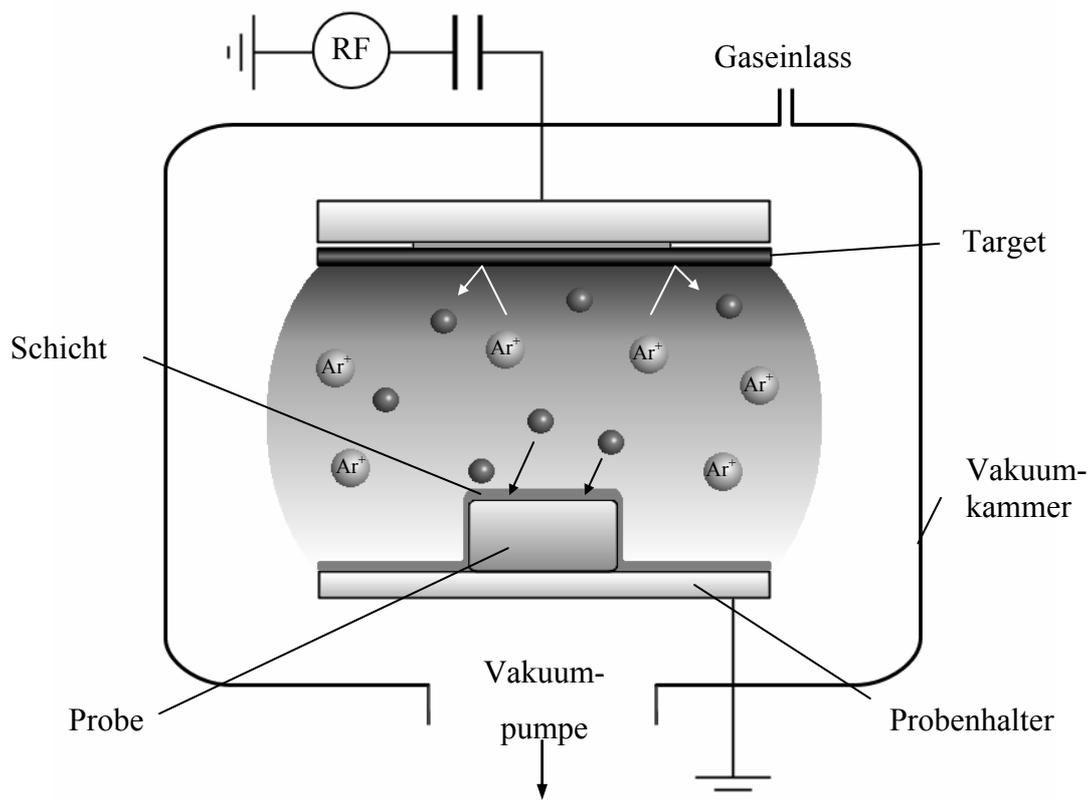


Abb. 14: Schematischer Aufbau einer RF-Sputteranlage; aus dem Plasma beschleunigte Ionen (hier Ar^+) treffen auf das Target und zerstäuben das Schichtmaterial

Wird das Plasma durch eine RF-Entladung bei 13,56 MHz aufrechterhalten (*RF-Sputtern*), kann einerseits bei geringeren Drücken als im DC-Betrieb gearbeitet werden (0,5 bis 2 Pa), andererseits können außer leitenden auch halbleitende Materialien (z.B. Ge, AlN, GaAs) und Isolatoren (SiO_2 , TiO_2 , PTFE - „Teflon“) als Schichtmaterial verwendet werden.

Wie schnell eine Schicht auf dem Substrat abgeschieden werden kann, hängt vor allem von der *Sputterausbeute* oder auch *Sputterrate* ab. Darunter versteht man die mittlere Zahl der Targetatome, die pro auftreffendes Ion aus dem Targetmaterial herausgeschlagen werden.

Damit der Sputterprozess einsetzen kann, muss die Energie der eintreffenden Ionen eine bestimmte Schwellenenergie in der Größenordnung von 10 bis 30 eV übersteigen. Diese Schwellenenergie ist charakteristisch für eine bestimmte Kombination aus Ion und Targetmaterial. Auch der Einfallswinkel der Ionen beeinflusst die Sputterausbeute. Von Null ansteigend, erhöht sich die Ausbeute zunächst, nimmt dann aber mit zunehmend streifendem Einfall wieder ab, da in diesem Fall die Ionen vermehrt reflektiert werden und die erforderliche Richtungsänderung des Impulses zum Austritt der Targetatome zu groß wird.

Auch vom Targetmaterial findet man eine Abhängigkeit. Trägt man die Sputterausbeute gegen die Ordnungszahl der Targetelemente auf, so ergibt sich ein periodischer Verlauf, wie er den verschiedenen Gruppen der Übergangsmetalle entspricht. Eine maximale Sputterausbeute erhält man für den Fall, dass die Masse der auftreffenden Ionen weitgehend der Masse der Targetatome entspricht und die Übertragung der kinetischen Energie maximal wird.

Beim DC-Sputtern kann die Sputterrate durch Vergrößern von Spannung und Strom nur begrenzt erhöht werden, da die Wärmebelastung des Substrats erheblich werden kann. Bei Druckerhöhung nehmen Sputterausbeute und Depositionsrate zunächst zu. Oberhalb eines bestimmten Drucks nehmen aber beide wieder ab, da die Bewegung sowohl der Sputterionen als auch der emittierten Targetatome durch vermehrte Stöße immer mehr gehindert wird. Beim RF-Sputtern entfällt dieser Nachteil weitgehend, da bei viel niedrigeren Drücken gearbeitet werden kann.

3.6.3 Plasma-aktivierte chemische Dampfphasenabscheidung (PACVD)

Bei der PACVD (plasma activated chemical vapour deposition) wird eine Schicht durch chemische Reaktion aus einem Gas abgeschieden, dem durch eine Plasmaentladung Energie zugeführt wird. Durch die Energie der Plasmaentladung dissoziieren die Gasmoleküle, bilden Radikale oder gehen in angeregte Zustände über und können auf diese Weise schon bei wesentlich tieferen Temperaturen reagieren, als sie bei rein thermischer Anregung notwendig wären. Auf diese Weise ist es möglich, auch empfindlichere Substrate zu beschichten, die sonst bei den für eine Bedampfung notwendigen Temperaturen schmelzen, chemisch reagieren oder sogar selbst verdampfen würden. Ein weiterer Vorteil der PACVD ist das Ionenbombardement aus dem Plasma, das

eine Reinigung der Substratoberfläche bewirkt und eine Desorption gasförmiger Reaktionsprodukte begünstigt.

Die Plasmaanregung kann wie beim Sputtern als DC- oder HF-Entladung erfolgen. Die HF-Entladung bietet auch hier wieder die Vorteile niedrigerer Prozessdrücke und der Möglichkeit, isolierende Materialien als Schicht abzuscheiden oder isolierende Substrate zu beschichten. Die am meisten zur PACVD eingesetzte Apparatur ist eine RF-Anlage mit parallelen, gleich großen Elektrodenflächen. Dann ist das Potenzial der unteren gegenüber der oberen Elektrode im zeitlichen Mittel Null und auf beiden Elektroden findet eine Abscheidung statt. Speziell für Kohlenstoffschichten wird jedoch häufig die beim Sputtern üblichen Anordnung mit Blockkondensator und unterschiedlich großen Elektrodenflächen eingesetzt. Dann trägt die untere Elektrode ein negativeres Potenzial, das über ein Anpassungsnetzwerk meist zusätzlich variiert werden kann. So erfolgten auch sämtliche für die vorliegende Arbeit durchgeführten PACVD-Beschichtungen mit Kohlenstoff in einer solchen RF-Apparatur nach Abb. 14.

3.7 Schichtwachstum

Treffen Atome auf eine Festkörperoberfläche, werden sie entweder sofort reflektiert, oder sie geben genügend Energie an das Gitter ab und werden lose gebunden. Als sogenannte *Adatome* diffundieren sie über die Oberfläche, bis sie entweder schließlich doch desorbieren oder als stabiler Keim oder durch Anlagerung an einen vorhandenen Keim kondensieren. Die Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche hängt ab von ihrer kinetischen Energie, der Substrattemperatur und der Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adatom. Bei einer starken Wechselwirkung erhält man eine hohe Keimdichte und umgekehrt, bei geringer Wechselwirkung, eine entsprechend geringe Keimdichte. Durch Anlagerung weiterer Adatome wachsen die vorhandenen Keime zu Inseln. Diese wachsen schließlich zusammen und bilden einen mehr oder weniger zusammenhängenden Film.

3.7.1 Mikrostruktur von PVD-Schichten

Das Schichtwachstum und die Schichtstruktur werden bestimmt durch: die Rauigkeit der Substratoberfläche, die Aktivierungsenergie für die Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome und die Adatom/Substrat-Bindungsenergie. Da die Schichtatome meist aus einer Vorzugsrichtung auftreffen, können aufgrund der Rauigkeit Abschattungseffekte

aufzutreten, wodurch einige Stellen der Oberfläche unbedeckt bleiben und eine poröse Filmstruktur resultiert. Die Oberflächendiffusion kann diese Effekte jedoch teilweise ausgleichen. Die Bindungsenergien sind für viele reine Metalle proportional zu ihrer absoluten Schmelztemperatur T_m . Es wurden verschiedene Strukturzonen-Modelle entwickelt, die den Einfluss von Abschattung, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion auf das Schichtwachstum in Abhängigkeit von der Substrattemperatur beschreiben. Denn in einem bestimmten Bereich von T/T_m , also der auf T_m bezogenen Substrattemperatur, dominiert jeweils einer der drei Effekte die Mikrostruktur der wachsenden Schicht. Movchan und Demchishin stellten dafür ein Drei-Zonen-Modell auf [45]. Dieses Modell wurde von Thornton dahingehend erweitert, dass er als weitere Variable den Inertgasdruck hinzufügte, um den Einfluss der Gasatmosphäre ohne Ionenbombardement zu beschreiben. Außerdem fügte er eine zusätzliche Übergangszone T zwischen die Zonen 1 und 2 ein, die vor allem bei refraktären Verbindungen und mehrphasigen Legierungen auftritt [46], [47]. Die *Zone 1* beschreibt die Struktur bei niedrigen T/T_m Werten, wenn die Adatom-Diffusion zu schwach ist, um die Abschattungseffekte der Rauigkeit auszugleichen. So entstehen aus einer geringen Anzahl von Keimen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe breiter werden und so die Gestalt von auf der Spitze stehenden Kegeln annehmen. Die Schicht ist insgesamt sehr porös und gekennzeichnet durch hohe innere Spannungen.

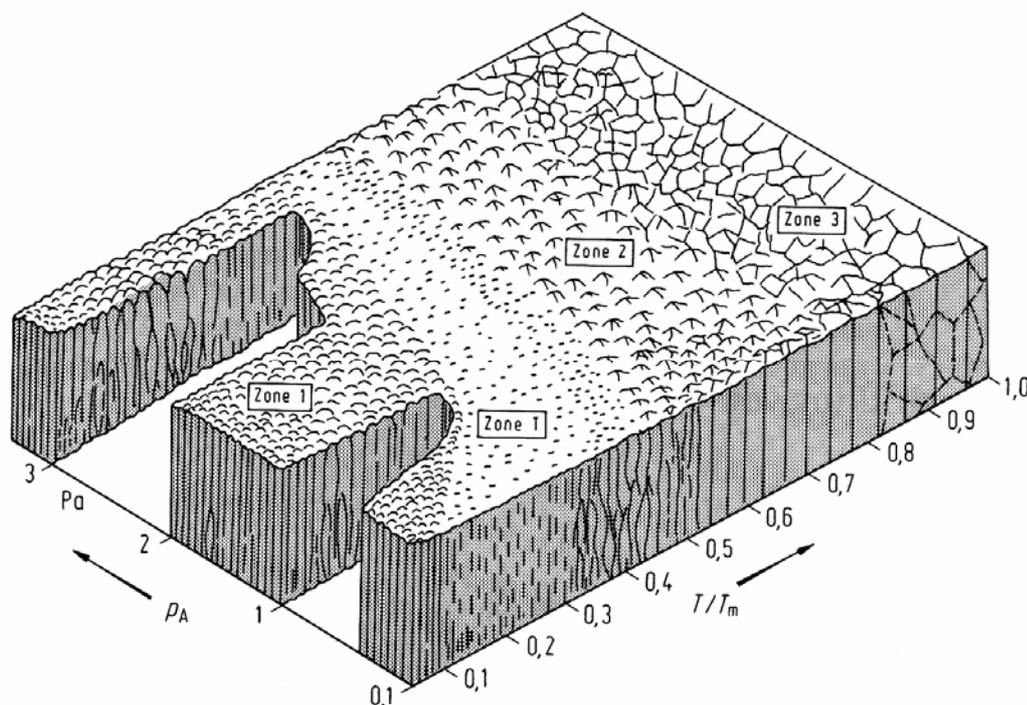


Abb. 15: Strukturzonen-Modell von Thornton nach [32]

In der *Übergangszone T* reicht die Diffusion der Adatome gerade aus, um die Abschattungen auszugleichen, wodurch eine faserförmige Struktur entsteht, mit einer höheren Dichte als in Zone 1.

Zone 2 wird durch die Oberflächendiffusion bestimmt. In diesem T/T_m -Bereich bildet sich wieder eine kolumnare Struktur, deren Säulendurchmesser mit T wächst und die Porosität entsprechend geringer wird.

Die *Zone 3* ist gekennzeichnet durch den Temperaturbereich, in dem die Volumendiffusion dominiert. Es resultiert eine Struktur mit einem rekristallisierten, sehr dichten Gefüge.

Nach dem einfachen M.-D.-Modell ergibt sich die Übergangstemperatur T_1 zwischen Zone 1 und 2 durch ein T/T_m -Verhältnis von 0,30 für Metalle und 0,22 bis 0,26 für Oxide. T_2 ergibt sich entsprechend aus $T/T_m = 0,40$ bis 0,45 für Metalle und Oxide.

Nach dem Thornton-Modell steigen T_1 und T_2 mit wachsendem Inertgasdruck, weil die Kollision der Gasteilchen mit den Adatomen deren Beweglichkeit einschränkt, so dass sich die Übergangstemperaturen zu höheren T/T_m -Werten verschieben. Gleichzeitig tritt aber auch ein gegenläufiger Effekt auf, denn bei hinreichend hohem Druck bewirkt die Streuung der Schichtatome im Gasraum einen isotropen Einfall auf das Substrat, wodurch die Wirkung der Abschattung teilweise aufgehoben wird.

Ein Ionenbombardement kann das Schichtwachstum ebenfalls positiv beeinflussen. Treffen die beschleunigten Ionen auf die Substratoberfläche, erzeugen sie dort Punktdefekte und erhöhen somit die Keimdichte. Zusätzlich übertragen sie ihre Energie auf die Adatome und erhöhen so deren Beweglichkeit auf der Oberfläche. Es resultiert eine Struktur aus sehr dicht gepackten Kristalliten und die Zonengrenzen verschieben sich zu tieferen T/T_m -Werten.

3.7.2 *Übergangszone zwischen Substrat und Schicht*

Nicht nur die innere Struktur einer Schicht ist für die Haftung auf dem Substrat entscheidend, vor allem die Kräfte zwischen Substrat und Schicht, im sogenannten *Interface*, bestimmen, wie lange eine aufgebrauchte Schicht auf einem Substrat intakt bleibt. Nach Mattox werden fünf verschiedene Arten von Substrat/Schicht-Übergängen unterschieden [48].

Bei dem *mechanischen Übergang* (Abb. 16a) ist das Schichtmaterial an der Oberflächenrauigkeit des Substrats verankert und die Haftung ist eine rein mechanische. Meist weist die Struktur einer solchen Schicht, bedingt durch die Abschattungen, eine hohe Porosität auf, was die Haftfestigkeit zusätzlich beeinträchtigt.

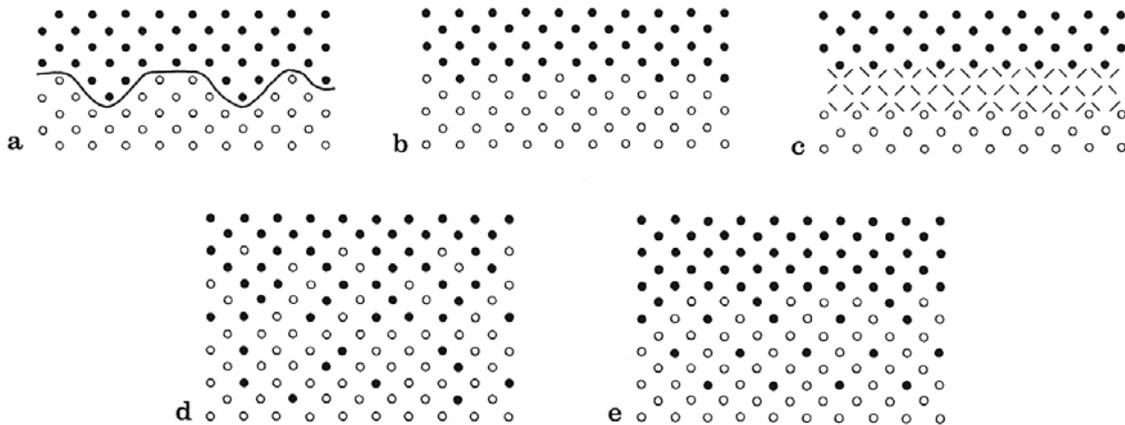


Abb. 16: Schematische Darstellung nach [32] der fünf Übergangs-Zonen zwischen Substrat und Schicht nach Mattox: a) mechanisch, b) Monoschicht/Monoschicht, c) chemische Bindung, d) Diffusion, e) Pseudodiffusion

Findet der Übergang vom Substrat zur Schicht abrupt innerhalb weniger Atomlagen statt, spricht man vom *Monoschicht/Monoschicht-Übergang* (Abb. 16b). Solche Übergänge kann man z.B. beim Aufdampfen finden, wenn keine Diffusion oder chemische Reaktion zwischen Schicht und Substrat stattfinden, keine gegenseitige Löslichkeit besteht oder Verunreinigungen auf dem Substrat vorliegen.

Der *Verbindungsübergang* (Abb. 16c) entsteht, wenn Substrat und Schichtmaterial miteinander eine chemische Reaktion eingehen, was vor allem durch hohe Temperaturen begünstigt wird. Dabei kommt es zur Ausbildung einer mehrere Atomabstände umfassenden Zone einer intermetallischen Verbindung, eines Oxids oder einer anderen Verbindung. Intermetallische Verbindungen neigen häufig zu Sprödigkeit und Bruch, während z.B. Oxidschichten einen günstigen Übergang von Metall zu Keramik bilden können [49].

Zu einem *Diffusionsübergang* (Abb. 16d) kann es kommen, wenn die Temperatur hoch genug ist und Substrat und Schichtmaterial eine gute Löslichkeit ineinander aufweisen. Charakteristisch ist der kontinuierliche Übergang der chemischen Zusammensetzung, sowie der Gitterparameter und der inneren Spannung in beiden Materialien. Sind die Diffusionsgeschwindigkeiten allerdings sehr unterschiedlich, können in der Übergangszone durch den Kirkendall-Effekt Porositäten entstehen [30]. Zu finden sind solche Übergänge beim Ionenplattieren, CVD-Verfahren und Schmelztauchen. Aber auch beim Sputtern oder Aufdampfen können sie auftreten, wenn das Substrat während des Prozesses entsprechend aufgeheizt wird.

Der *Pseudodiffusionsübergang* (Abb. 16e) ist mit dem Diffusionsübergang vergleichbar, jedoch sind hier die Materialien nicht ineinander löslich, sondern die gegenseitige Vermischung erfolgt durch Energieeintrag auf die Substratoberfläche. Dies kann z.B. durch Ionenbombardement oder Ionenimplantation erfolgen, wenn hoch beschleunigte Ionen in das Substratmaterial eindringen und dort stecken bleiben, ohne dass eine Diffusion eintritt. Ein ähnliches Beispiel stellen geschmolzene Metalle dar, wenn sie, nachdem sie sich miteinander gemischt haben, schockartig abgekühlt werden wie beim Beschichten mit Laserstrahlen [50].

3.8 Schichtmaterialien

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten und untersuchten Schichten basieren alle auf dem Element Kohlenstoff, das durch seine vielen Modifikationen ein weites Spektrum an Möglichkeiten zur Synthese der unterschiedlichsten Materialien ermöglicht: von weichen Polymeren bis hin zu hartem und sprödem Diamant, von leitend bis nichtleitend. All diese Struktureigenschaften können mittels PVD-Methoden gezielt eingestellt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtmaterialien sollen nun im folgenden vorgestellt werden.

3.8.1 Amorpher Kohlenstoff

Im Gegensatz zu Graphit und Diamant besitzt amorpher Kohlenstoff keine einheitliche Struktur, sondern er stellt ein Netzwerk aus sp^3 (diamantartig), sp^2 (graphitartig) und sp^1 gebundenen Kohlenstoffatomen dar. Es handelt sich um eine metastabile, amorphe Phase, die je nach Versuchsbedingungen weich und polymerartig aber auch hart und spröde sein

kann. Daher werden amorphe Kohlenstoffschichten auch als DLC (diamond like carbon) bezeichnet. DLC-Filme zeichnen sich ebenfalls aus durch eine hohe optische Transparenz (erkennbar an deutlichen Interferenzfarben), einen niedrigen Reibkoeffizienten, einen hohen elektrischen Widerstand (bis zu $10^{11} \Omega \text{ m}$), eine hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon \approx 14$) und eine weitgehende Resistenz gegen Säuren, Laugen und Lösungsmittel. Diese Eigenschaften und die Möglichkeit, mittels PVD-Methoden eine Vielzahl von Materialien mit dünnen Filmen zu beschichten, machen die Anwendung von amorphem Kohlenstoff als Korrosions- und Verschleiß-Schutzschicht so interessant. Nachteilig sind dabei jedoch die sehr hohen intrinsischen Spannungen, die auch eine Eigenschaft von amorphem Kohlenstoff sind. Diese Spannungen wachsen mit der Schichtdicke an und können ab einer Dicke von ca. $1 \mu\text{m}$ zum Abplatzen der Schicht führen. Abhilfe kann hier eine Schichtkombination von Metall und Kohlenstoff bringen [51].

Abhängig von den Herstellungsbedingungen kann amorpher Kohlenstoff einen Wasserstoffgehalt von <10 bis zu 60 Prozent aufweisen. Daher ist für amorphen Kohlenstoff neben *a-C* auch die Abkürzung *a:C-H* gebräuchlich. Der Wasserstoff hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der *a:C-H*-Schicht. Er dient der Absättigung der im Material vorhandenen freien Bindungen (dangling bonds) und stabilisiert so die sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs. Wird der Wasserstoff z.B. durch Erhitzen auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ abgespalten, verlieren die Schichten ihre Härte, der elektrische Widerstand sinkt von $10^{11} \Omega \text{ m}$ auf $1 \Omega \text{ m}$, und die Filme werden schwarz.

Die Herstellung von DLC-Filmen kann mit DC- oder RF- angeregter CVD erfolgen, aber auch mittels Sputtern, Ionenstrahlgestützter Abscheidung (ion beam assisted deposition, IBAD) und mittels Lichtbogenabscheidung, ausgehend von den unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien [52]-[54]. Die hauptsächlich angewandten Techniken sind jedoch verschiedene PACVD-Methoden, am meisten verbreitet ist die Variante mit parallelen Elektroden in RF-Systemen, aber auch Mikrowellen- und ECR-Plasmen werden eingesetzt [55], [56].

Praktisch jeder Kohlenwasserstoff mit genügend hohem Dampfdruck kann als Ausgangsmaterial zur DLC-Herstellung dienen. Als Precursor kommen z.B. in Frage: Acetylen, Benzol, Butan, Cyclohexan, Ethan, Ethen, Methan, Propan, etc. Ähnlich vielfältig wie die Auswahl der Ausgangsstoffe sind die variablen Bereiche der Beschichtungsparameter, wie RF-Leistung, Substrat-Bias, Substrattemperatur und Prozessdruck. Bei der PACVD von *a:C-H*-Filmen wird an das Substrat eine negative Bias-Spannung angelegt, um die wachsende Schicht einem ständigen Ionenbombardement

auszusetzen. Die metastabile Struktur der Filme rührt von den thermischen Spitzen (spikes) und Druckspitzen her, die bei dem Ioneneinschlag in dem Material auftreten. So verteilt sich die Energie eines 100 eV Ions in einem kleinen oberflächennahen Volumen in einer Größenordnung von einigen Angström. Daraus errechnen sich Temperaturen von 3283 °K und Drücke bis zu $1,3 \cdot 10^{10}$ Pa über einen Zeitraum von $7 \cdot 10^{-11}$ s, was sehr viel länger ist, als eine Schwingungsperiode für Diamant ($2,6 \cdot 10^{-14}$ s) und daher lang genug zur Ausbildung einer Bindung [57]. Hohe Quench-Raten stabilisieren die entstandene, metastabile DLC-Phase. Ein weiterer Effekt des Ionenbeschusses ist nach Vandentop et. al. die stärkere Fragmentierung der Kohlenwasserstoffe in wasserstoffärmere Radikalspezies. Die Abscheiderate der DLC-Filme erhöht sich mit sinkender Substrattemperatur und höherem Ionenbeschuss. Die Wachstumsrate wird bestimmt durch den Ioneneinschlag und die Zeit, wie lange die Ionen auf der Oberfläche verweilen. Letztere verkürzt sich mit steigender Temperatur und erklärt die Abhängigkeit von Temperatur und Ionenfluss [59].

Die Eigenschaften der mittels PACVD abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten haben sich als weitgehend unabhängig vom eingesetzten Ausgangsstoff erwiesen. Eine starke Abhängigkeit besteht dagegen von der Energie der einfallenden Ionen [60]. Daher sind auch die für die Abscheidung dominierenden Plasmaparameter der Gasdruck und die Substrat-Bias-Spannung V_B . Nach [59] besteht zwischen der RF-Leistung und diesen Parametern folgender Zusammenhang:

$$V_B \propto \left(\frac{P_{RF}}{P} \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

Die mittlere Energie der Ionen aus einem RF-Plasma beim Auftreffen auf die Oberfläche hängt nach folgender Beziehung von Druck und Bias-Spannung ab [61]:

$$E \propto \frac{V_B}{P^{1/2}} \quad (3.41)$$

Aus diesem Grund lassen sich die Eigenschaften der amorphen Kohlenstoffschichten entweder über direkte Variation der Bias-Spannung oder durch Veränderung des Gasdrucks einstellen.

3.8.2 Fullerene

Im Jahr 1985 versuchte der englische Professor Sir Harold W. Kroto von der Universität Sussex zusammen mit seinen texanischen Kollegen Robert Curl und Richard Smalley an der Rice-Universität in Houston den Mechanismus der Bildung langkettiger Kohlenstoffmoleküle im interstellaren Raum aufzuklären. Dazu verdampften sie aus einer Graphitscheibe Kohlenstoff durch Laserbestrahlung im Heliumstrom [62]. Als Reaktionsprodukt fanden sie u.a. besonders stabile Cluster, welche aus 60 Kohlenstoffatomen bestanden. Diese Entdeckung sollte ihnen später auch den Nobelpreis für Chemie bescheren, denn sie stellte sich als neue, dritte Modifikation des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant heraus. Sie gaben ihr den Namen *Buckminster Fullerene*, kurz: *Fullerene*, in Anlehnung an den Architekten Buckminster-Fuller, der zur Expo 1967 in Montreal eine Kuppelkonstruktion aus sechseckigen und fünfeckigen Zellen entworfen hatte [63]. Tatsächlich ist auch das C_{60} -Molekül – genau wie ein Fußball (daher auch *buckyball* genannt) – aus 20 Sechsringen und 12 Fünfringen aufgebaut:

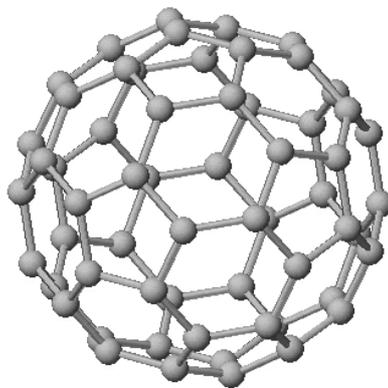


Abb. 17: C_{60} -„Buckyball“-Molekül

Ähnlich dem graphitischen Kohlenstoff sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert und äquivalent. Jedoch sind die π -Elektronen nicht delokalisiert wie in den Graphitschichten, sondern halten sich bevorzugt in den Bindungen zwischen den Sechsecken auf. Daher ist C_{60} im Unterschied zu Graphit auch ein Isolator. In kristallinem C_{60} liegen die Moleküle in einer kubisch-dichtesten Packung vor. Werden Alkalimetalle in das Kristallgitter eingelagert, so wird C_{60} metallisch leitend. Die Phasen Me_3C_{60} sind sogar Supraleiter mit Sprungtemperaturen bis 28 K. Bei weiterer Metalleinlagerung nimmt die Leitfähigkeit wieder ab,

die Me_6C_{60} -Phasen sind wieder Isolatoren [63]. Außer C_{60} gehören noch viele weitere Vertreter zu denen Fullerenen wie C_{70} , C_{82} , oder C_{90} . Allen gemeinsam ist die ungewöhnliche Käfigstruktur aus Fünf- und Sechsecken, die für viele Forscher eine Inspiration zu vielfältigen Anwendungen war und ist. Diese reichen von Solarzellen, basierend auf dünnen Fullerenfilmen bis hin zum Einsatz in der Medizin. So verspricht man sich von Fullerenen, die innerhalb ihres Käfigs radioaktive Elemente eingelagert haben - sogenannte endohedrale Metallofullerene - eine Einsatzmöglichkeit als diagnostische oder therapeutische Radiopharmaka. Durch eine geeignete Wahl der Substituenten am Käfig sollen die Metallofullerene gezielt an bestimmten Organen angereichert und später auch wieder entfernt werden [64].

Bis vor kurzer Zeit stellten die hohen Kosten des Materials eine große Hürde für die Anwendung dar, da sowohl Herstellung und Trennung der Moleküle sehr aufwendig und die Ausbeuten meist gering sind [65]-[68]. Mittlerweile sind jedoch auch größere Mengen von bis zu 1 kg täglich zu vertretbaren Preisen herstellbar.

Fullerene kommen auch in der Natur in verschiedenen Gesteinsformationen vor. So wurde unter anderem über das Vorhandensein von Fullerenen im Shungit (Shunga, Russland) [69], in Kreide-Tertiär Grenzschichten (Neuseeland) [70], in Fullgurit [71] und in Kratern von Meteoriteneinschlägen (Sudbury, Kanada) [72] berichtet.

Für die Herstellung dünner Schichten sind die Fullerene insofern interessant, da sie aufgrund der inneren Spannung im Molekül einen aktivierten Precursor darstellen, aus dem sich die unterschiedlichsten Arten von Kohlenstoffschichten herstellen lassen [26], [73].

3.8.3 *Poly(para-xylylen)*

Poly(para-xylylen) (PPX) ist ein Polymer, das zur Gruppe der *Parylene* gehört, einer ganzen Familie thermoplastischer Kunststoffe, die sich u. a. als Beschichtungsmaterial für Schaltkreise und andere empfindliche, elektronische Bauelemente bewährt hat. Es stellt einen wirkungsvollen Schutz vor aggressiven Medien wie korrosiven Gasen, Flüssigkeiten, Salzwasser und Feuchtigkeit dar. Obwohl es ursprünglich für den Einsatz in militärischem Equipment, speziell für Luft- und Seefahrt, entwickelt wurde, hat sich Parylen mittlerweile ein breites Anwendungsgebiet auch im zivilen Sektor erschlossen, wie in der Telekommunikation und in medizinischen Anwendungen. Aufgrund des Abscheidungsprozesses aus der Gasphase bildet Parylen einen homogenen, stressfreien Schutzfilm auf dem Substrat, der auch kleinste Hohlräume und Strukturen versiegelt, die

für ein flüssiges Material unzugänglich wären. Parylenfilme sind transparent und chemisch weitgehend inert, auch gegen die meisten gängigen Lösungsmittel. Das Polymer ist ein hervorragender, elektrischer Isolator und seine Biokompatibilität ermöglichen den Einsatz bei Implantaten, Schrittmachern, Elektroden, etc. [74]. Der große Vorteil von PPX gegenüber anderen Kunststoffen ist aber die Tatsache, dass alle zuvor genannten Eigenschaften schon bei sehr geringen Schichtdicken erfüllt werden. Daher ist seine Anwendung gerade in den Bereichen Medizin und Telekommunikation mit fortschreitender Miniaturisierung so attraktiv.

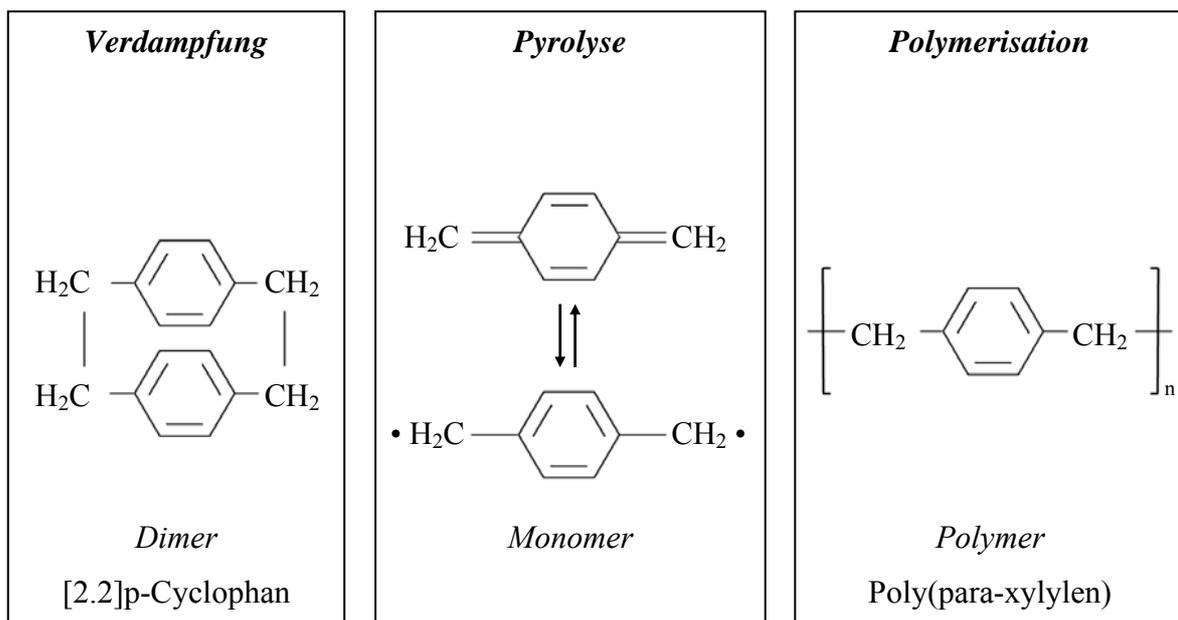


Abb. 18: Zwischenstufen im PPX-Beschichtungsprozess

Der Beschichtungsprozess nach Gorham [75] erfolgt lösungsmittel- und katalysatorfrei durch Abscheidung aus der Gasphase. Ähnlich wie bei der Plasmabehandlung der Fullereene wird auch hier ein aktivierter Precursor eingesetzt, [2.2]p-Cyclophan, welches als aktiviertes Paraxylen mit hoher Ringspannung betrachtet werden kann [76]. Im ersten Schritt wird das Dimer unter reduziertem Druck verdampft. Danach erfolgt die Pyrolyse in der Gasphase unter Bildung des reaktiven Monomers. Dieses kondensiert bei Raumtemperatur auf dem Substrat und polymerisiert dabei spontan. Der Prozessdruck liegt um mehrere Größenordnungen über dem bei klassischen PVD-Methoden üblichen Druck. Daraus resultiert eine sehr viel kürzere mittlere freie Weglänge der Moleküle, so dass ihre Ausbreitung nicht mehr linear erfolgt. Durch vermehrte Stöße und die damit verbundenen Richtungsänderungen erreichen die Teilchen auch schwer zugängliche Substratstrukturen und das zu beschichtende Objekt wird von einem einheitlichen Film allseitig beschichtet.

4 Experimentelles

4.1 Vorbehandlung der Eisensubstrate

Als Substratmaterial zur Abscheidung der untersuchten Schichten dient Reinst Eisen (99,8 %) der Firma Materials Research, Toulouse. Die Tatsache, dass Eisen in wässrigen Medien relativ schnell korrodiert, macht es zum idealen Substratmaterial für die Untersuchung der Porosität dünner Schichten. Dadurch ist es möglich, innerhalb relativ kurzer Zeit, nach wenigen Messzyklen, Informationen über die Permeabilität der aufgetragenen Schichten zu erhalten. Aus dem Rohmaterial in Stabform (\varnothing 9 mm) werden zunächst 10 mm hohe Zylinder gesägt. Um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse für die unterschiedlichsten Schichten zu gewährleisten, müssen die Eisensubstrate eine homogene Fläche mit einheitlicher Rauigkeit aufweisen. Dazu werden alle Substrate einer Schleif- und Polierprozedur unterzogen:

Schleifen:

Die Proben werden nass geschliffen mit einem Siliziumcarbid-Schleifpapier, in mehreren Schritten mit immer feinerer Körnung: P60 (260 μm), P180 (76 μm), P320 (46 μm), P600 (26 μm), P1200 (15 μm) und P2500 (10 μm). Zwischen den einzelnen Schleifschritten werden die Proben gründlich unter fließendem Wasser gereinigt, damit keine größeren Partikel auf der Oberfläche in den nächsten Schritt verschleppt werden.

Polieren:

Abschließend erfolgt eine Feinpolitur mit Polieröl und einer Paste aus natürlichen, monokristallinen Diamanten, zunächst in der Größe 6 μm und schließlich 1 μm . Nach jedem Polierschritt werden die Proben im Ultraschallbad in 2-Propanol gereinigt.

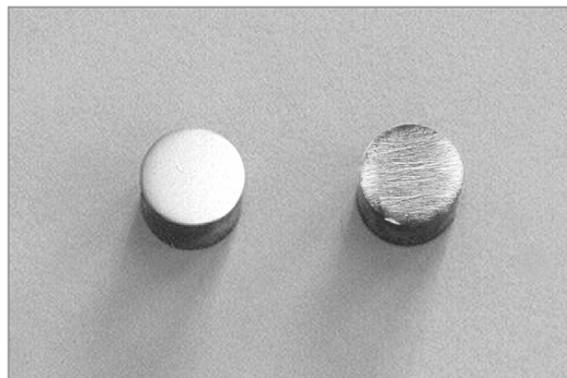


Abb. 19: Spiegelblank polierte Probe (links), geschliffene Probe (rechts, Körnung P600)

4.2 *Aufdampfen der Fullerschichten*

Der Aufdampfprozess wurde in einer modifizierten Anlage der Firma Edwards entsprechend Abb. 12 durchgeführt. Der Probenhalter fasst maximal acht Proben, die auf diese Weise gleichzeitig beschichtet werden können. In einem Tiegel aus Tantal wurden 0,05 g eines Fullergemisches aus 76,13 % C₆₀ und 23,87 % C₇₀ unter Vakuumbedingungen bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ Pa verdampft. Vor der eigentlichen Verdampfung wurde der Tiegel für 5 min auf 500 K aufgeheizt, um Gaseinschlüsse aus dem Fullergemisch zu entfernen. Die Verdampfungstemperatur wurde dann auf ca. 700 K erhöht und manuell nachgeregelt, damit die Verdampfungsrate während des Prozesses stets zwischen 0,2 und 0,4 nm/s lag. Die Schichtdicke und die Verdampfungsrate konnten während des Aufdampfprozesses online mittels eines Schwingquarzes verfolgt werden. Als Referenz zur Kalibrierung des Schwingquarzes wurde ein ca. 0,5 cm² großes Stück Siliziumwafer mitbedampft und die aufgebraachte Schichtdicke anschließend mit Hilfe eines Profilometers nachgemessen (siehe Abschnitt 4.6). Es wurden unterschiedliche Schichtdicken von 50 bis 225 nm aufgedampft.

Tabelle 1: Fullerenfilme, aufgedampft mit unterschiedlichen Schichtdicken

<i>Probe</i>	<i>Beschichtung</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>
01	C _{60/70}	53
02	C _{60/70}	97
03	C _{60/70}	159
04	C _{60/70}	200
05	C _{60/70}	225

4.3 *Modifizierung der Fullerschichten im Plasma*

Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich Fullerenfilme durch Ionenbeschuss teilweise in amorphen Kohlenstoff umwandeln lassen. Dabei werden die Fullerenmoleküle durch das Bombardement geöffnet und fragmentiert, was zu einer größeren Vernetzung der Kohlenstoffatome führt, wodurch die Porosität der Schicht verringert wird [23]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere mögliche Einflussgrößen auf die Vernetzung untersucht werden.

4.3.1 Ionenbombardement bei unterschiedlicher Ionendosis

Um den Einfluss der Ionendosis auf die Porosität der Fullerschichten zu untersuchen, wurden die mit $C_{60/70}$ beschichteten Proben in die Vakuumkammer einer modifizierten RF-Sputteranlage der Firma R. D. Mathis entsprechend Abb. 14 gebracht. Nach Evakuierung der Kammer bis auf einen Restdruck von 10^{-4} Pa wurde mittels eines Gasflussreglers ein konstanter Argonfluss von 30 sccm eingestellt, wodurch sich in der Kammer ein Druck von 0,5 Pa einstellte. Durch RF-Anregung mit einer Frequenz von 13,56 MHz wurde in der Kammer ein Plasma gezündet. Die Bias-Spannung am Probenhalter ließ sich über ein externes Netzgerät variieren. Um einen konstanten Beschuss mit Argonionen zu gewährleisten, wurde an den Probenhalter ein negatives Potenzial von -2 kV angelegt, wodurch die Argonionen aus dem Plasma auf den Probenhalter hin beschleunigt wurden. Der Aufbau entspricht dem Schema in Abb. 20.

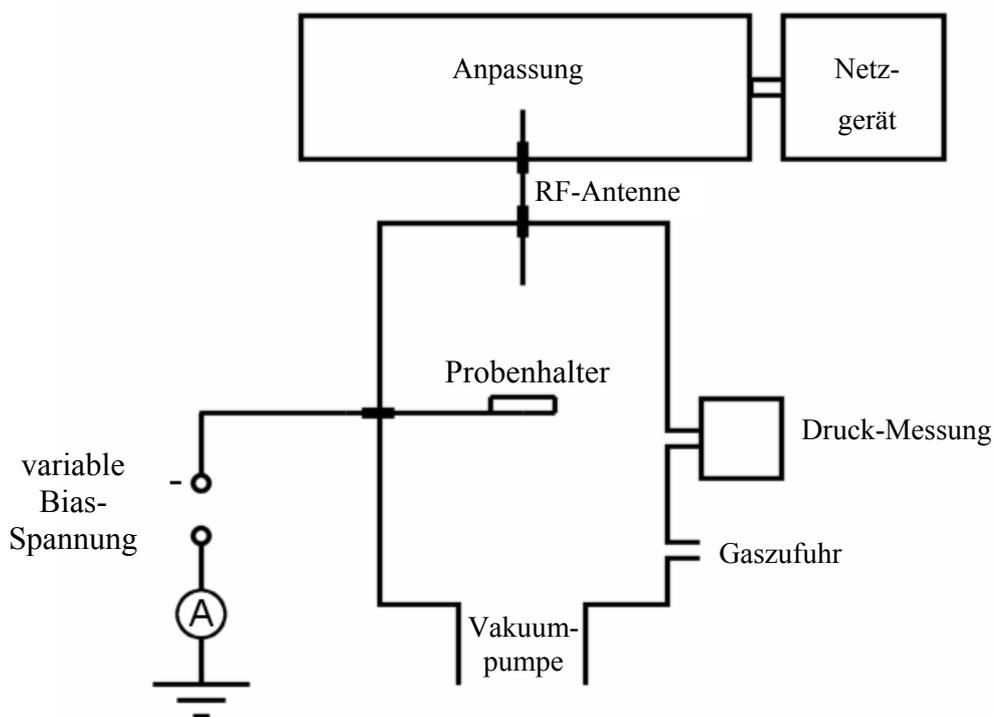


Abb. 20: Schematischer Versuchsaufbau für die Plasmamodifikation der Fullerenfilme

Die Einstellung einer definierten Dosis der Argonionen auf die Probenfläche erfolgte durch Variation der Prozesszeit, über welche die Probe dem Ionenbeschuss ausgesetzt war. Die Ionendosis D lässt sich dann aus dem gemessenen Strom am Probenhalter und der Prozesszeit errechnen, allerdings ohne Berücksichtigung der Sekundärelektronen-Emission.

$$D = \frac{I \cdot t}{e \cdot A} \quad (4.1)$$

I : durch den Ionenbeschuss erzeugter Elektronenstrom am Probenhalter

t : Prozesszeit

e : Elementarladung des Elektrons ($1,6 \cdot 10^{-19}$ As)

A : Oberfläche des Probenhalters ($30,7 \text{ cm}^2$)

Tabelle 2: Parameter der Plasmamodifikation der Fullerenfilme, $d = 160 \text{ nm}$

<i>Probe</i>	<i>Plasmagas</i>	<i>Bias-Spannung / V</i>	<i>Ionendosis D / cm^{-2}</i>	<i>Eindringtiefe der Ionen / nm</i>
06	Argon	-2000	$1,0 \cdot 10^{16}$	10
07	Argon	-2000	$1,9 \cdot 10^{16}$	10
08	Argon	-2000	$5,0 \cdot 10^{16}$	10
09	Argon	-2000	$6,2 \cdot 10^{16}$	10
10	Argon	-2000	$1,0 \cdot 10^{17}$	10
11	Argon	-2000	$5,0 \cdot 10^{17}$	10
12	Argon	-2000	$1,0 \cdot 10^{18}$	10

4.3.2 Ionenbombardement mit unterschiedlichen Plasmagasen

Aufgrund der unterschiedlichen Größe ihrer Atome oder Moleküle besitzen die Ionen verschiedener Gase im Plasma auch unterschiedliche Energien und Eindringtiefen in das Material, wenn sie auf die Probenoberfläche auftreffen. Daher sollte der Einfluss des Plasmagases auf die Porosität bei der Behandlung der Fullerenfilme durch Ionenbeschuss untersucht werden.

Tabelle 3: Fullerenfilme, $d = 180 \text{ nm}$, modifiziert im N_2 - und Ar-Plasma

<i>Probe</i>	<i>Plasmagas</i>	<i>Bias-Spannung / V</i>	<i>Ionendosis D / cm^{-2}</i>	<i>Eindringtiefe der Ionen / nm</i>
13	nur aufgedampft	-	-	-
14	Stickstoff	-2000	$1,0 \cdot 10^{17}$	10
15	Argon	-2000	$1,0 \cdot 10^{17}$	15

Die Eisenprobe Nr. 13 wurde nur mit 200 nm Fulleren beschichtet und keinem Ionenbombardement ausgesetzt. Sie dient als Vergleichsprobe für Nr. 14 und 15. Die Reichweite der Wechselwirkung der Ionen im Schichtmaterial wurde mit dem Monte-Carlo-Programm TRIM des Softwarepakets SRIM-2000.40 berechnet [77]. Die weiteren Prozessparameter entsprachen den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der negativen Vorspannung am Probenhalter auf die Porosität untersucht. Als Plasmagas wurden Argon und Helium bei einem Druck von 0,5 Pa eingesetzt. Die Ionendosis wurde konstant gehalten und betrug in jedem Fall 10^{17} cm^{-2} .

Tabelle 4: Fullerenfilme, $d = 200 \text{ nm}$, modifiziert im Ar- und He-Plasma

<i>Probe</i>	<i>Plasmagas</i>	<i>Bias-Spannung / V</i>	<i>Ionendosis D / cm^{-2}</i>	<i>Eindringtiefe der Ionen / nm</i>
16	Argon	-250	$1,0 \cdot 10^{17}$	3
17	Argon	-500	$1,0 \cdot 10^{17}$	4
18	Argon	-1000	$1,0 \cdot 10^{17}$	6
19	Helium	-250	$1,0 \cdot 10^{17}$	10
20	Helium	-500	$1,0 \cdot 10^{17}$	20
21	Helium	-1000	$1,0 \cdot 10^{17}$	35

4.4 Abscheidung der Kohlenstoffschichten mittels PACVD

4.4.1 Abscheidung aus einem Methan/Argon-Plasma

Auch die PACVD-Beschichtungen erfolgten in der RF-Sputteranlage. Es sollten amorphe Kohlenstoffschichten aus einem Methan/Argon-Plasma abgeschieden werden. Der Prozessgasdruck in der Plasmakammer betrug dabei 3 Pa. Des Weiteren wurde der Probenhalter diesmal gegen Masse isoliert (*floating*), wodurch sich ein negatives Self-Bias einstellen konnte, das nicht über das externe Netzgerät bestimmt wurde. Diese Parameter wurden gewählt, um den Versuchsbedingungen nach [78] möglichst nahe zu kommen, um eine eventuelle Korrelation der Porosität mit den dort untersuchten Schichteigenschaften wie z.B. Härte und intrinsischer Stress zu überprüfen. Dazu wurden sowohl der Inertgasanteil im Gasgemisch mit Hilfe der Gasflussregler variiert, als auch die Schichtdicke über die Prozesszeit, um deren Einfluss auf die Permeabilität der Filme zu untersuchen. Die Dicke der Schichten wurde nachträglich mit einem Dektak[®]-Profilometer bestimmt.

Tabelle 5: Amorphe Kohlenstoffschichten, abgeschieden aus einem CH₄/Ar-Plasma

<i>Probe</i>	<i>Argongehalt / Prozent</i>	<i>Self-Bias / V</i>	<i>Prozesszeit / min</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>
22	17	-90	5	45
23	17	-90	10	90
24	17	-90	20	180
25	23	-90	2,5	25
26	23	-90	5	50
27	23	-90	10	95
28	23	-90	20	190
29	5	-90	10	90
30	10	-90	10	90
31	30	-90	10	95

4.4.2 Abscheidung aus einem Tetrafluormethan/Methan-Plasma

Die Abscheidung von fluorierten Kohlenstoffschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke erfolgte in der RF-Anlage mit einer Leistung von 200 W aus einem CF₄/CH₄-Plasma bei einem Druck von 0,3 Pa. Als Plasmagas wurde ein Gemisch aus 95 % Tetrafluormethan und 5 % Methan gewählt, da in diesem Fall nach [79] für die abgeschiedenen Kohlenstoffschichten ein möglichst hoher Fluorgehalt bei gleichzeitig hoher Abscheiderate zu erwarten war. Die Schichtdicke wurde über die Beschichtungszeit variiert. Die Dickenmessung erfolgte nachträglich mit einem Profilometer.

Tabelle 6: Fluorierte amorphe Kohlenstoffschichten; CF₄/CH₄-Plasma mit 95 % CF₄

<i>Probe</i>	<i>Self-Bias / V</i>	<i>Prozesszeit / min</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>
32	-70	15	140
33	-70	30	280
34	-70	45	420
35	-70	60	560

4.5 Herstellung der PPX-Filme durch Polymerisation aus der Gasphase

Die Beschichtungen der Eisenproben mit PPX erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Greiner mit einer Anlage der Firma Specialty Coating Systems, „Labcoater Model 1“. Die Proben wurden, zusammen mit einem Objektträger aus Glas zur Schichtdickenbestimmung, in die Vakuumkammer gebracht und diese bis auf einen Restgasdruck von 1 kPa evakuiert. Der Probenhalter für die Eisensubstrate und den Objektträger war eine rotierende Scheibe, so dass eine gleichmäßige Beschichtung von allen Seiten möglich war. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Polymerfilme ließ sich nur grob über die eingewogene Menge der Ausgangssubstanz einstellen. Die genaue Bestimmung erfolgte nach der Beschichtung mittels eines Dektak[®]-Profilometers.

Von dem Ausgangsdimer [2.2]Paracyclophan wurden zwischen 100 und 500 mg aus einem Aluminium-Tiegel bei einer Temperatur von 175 °C und einem Druck von 2 kPa verdampft. Durch Pyrolyse bei 650 °C entstand aus dem Monomer das stabile monomere Diradikal para-Xylylen, welches nach Eintritt in die Vakuumkammer bei ca. 35 °C

kondensierte und sofort unter Polymerisation einen homogenen Film aus Poly(para-xylylen) auf Probe und Kammerwand bildete. Es wurden Schichten zwischen 150 und 1000 nm abgeschieden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Oberflächentopographie der Eisensubstrate untersucht. Dazu wurden je eine polierte, eine geschliffene (P600er Körnung) und eine direkt vom Stab abgesägte Probe in einem Prozess beschichtet, damit für alle drei Proben Filme mit derselben Schichtdicke erhalten wurden. Die Rauigkeit der polierten und geschliffenen Probe wurde ähnlich der Schichtdickenbestimmung mit Hilfe eines Dektak[®]-Profilometers bestimmt. Dazu wurde aus dem Oberflächenprofil die mittlere Abweichung vom Mittelwert der Profilhöhe \bar{R} errechnet. Die Rauigkeit der abgesägten Probe war für eine Profilometer-Messung zu groß und wurde daher optisch abgeschätzt.

Tabelle 7: Polymere Kohlenstoffschichten aus Poly(para-xylylen)

<i>Probe</i>	<i>Substrat- vorbehandlung</i>	<i>Substrat- rauigkeit \bar{R} / nm</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>
36	poliert	10^2	140
37	poliert	10^2	240
38	poliert	10^2	500
39	poliert	10^2	700
40	poliert	10^2	240
41	geschliffen	10^3	240
42	unbehandelt	10^5	240

4.6 Bestimmung der Schichtdicke

Beim Aufdampfprozess kann die Schichtdicke während des Prozesses verfolgt werden, bei den anderen PVD-Prozessen sowie bei der Polymerisation von PPX wurde die Dicke der aufgetragenen Schicht nachträglich mit einem Profilometer gemessen.

4.6.1 Schichtdickenmessung mit einem Schwingquarz

Diese Methode ist in den PVD-Verfahren am meisten verbreitet. Das Prinzip beruht auf der Änderung der Resonanzfrequenz $f = N / d_q$ eines Quarzkristalls, wenn er mit einer Schicht der Masse $m = \rho A d$ belegt wird. Dabei ist d_q die Dicke des Quarzes, N steht für seine Frequenzkonstante, die für den sogenannten AT-Schnitt $N = 1,67 \text{ mm MHz}$ beträgt. ρ ist die Dichte des Schichtmaterials, A und d stehen für die Fläche bzw. Dicke der abgeschiedenen Schicht. Die Belegung des Schwingquarzes wirkt sich aus wie eine Zunahme der Quarzdicke $\Delta d_q = m / (\rho_q A_q)$, wobei ρ_q die Dichte und A_q die Fläche des Quarzplättchens darstellen.

Die Resonanzfrequenz nimmt dann proportional zur Dicke d der aufgetragenen Schicht ab:

$$-\Delta f = \frac{Nm}{d_q^2 \rho_q A_q} = \frac{Af^2 m}{A_q N \rho_q A} = C \frac{m}{A} = C \rho d \quad (4.2)$$

Die Konstante C ist ein Maß für die Wäageempfindlichkeit.

Der übliche Dickenbereich, der mit einem Schwingquarz gemessen werden kann, erstreckt sich von 0,1 nm bis zu ca. 100 μm .

4.6.2 Schichtdickenmessung mit einem Profilometer

Die Kalibrierung des Schwingquarzes sowie sämtliche Dicke-Bestimmungen der PVD- und Polymerschichten erfolgten mit einem Dektak[®]-Profilometer. Dabei wird die zu messende Probe mit einer Nadel mit Diamantspitze abgetastet. Die Nadel wird auf die Probenoberfläche aufgesetzt und langsam über die Oberfläche bewegt. Aus der Auslenkung der Nadel kann ein Höhenprofil der Probe errechnet und abgebildet werden.

Um die Schichtdicke eines dünnen Films zu bestimmen, wird das Schichtmaterial auf einem harten Substrat mit glatter Oberfläche, wie Glas oder Silizium abgeschieden. Dann wird die Schicht mit einem Skalpell angekratzt, wobei das Substrat unbeschädigt bleibt. Mit der Nadel wird nun das Profil des Kratzers in der Schicht vermessen und die Schichtdicke kann daraus bestimmt werden. Alternativ dazu kann auch vor der Beschichtung ein Teil der Substratoberfläche abgedeckt werden und die Schichtdickenmessung anschließend an der durch die Abdeckung erhaltenen Stufe auf der Substratoberfläche erfolgen.

4.7 Raman-Spektroskopie

Die aufgedampften und im Plasma modifizierten Fullerschichten, sowie die aus dem CH₄/Ar-Plasma abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten wurden mit Hilfe eines Raman-Spektrometers der Firma Jobin-Yvon charakterisiert. Die Spektrenaufzeichnung erfolgte rechnergestützt mit der von Jobin-Yvon ausgelieferten Software. Zur Anregung diente dabei ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,817 nm und einer Leistung von 15 mW. Über das Objektiv des eingebauten Mikroskops konnte der Laser auf der Probenoberfläche fokussiert werden, um eine maximale Streuintensität zu erzielen.

4.8 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Die Rasterelektronen-Mikroskopie ermöglicht die Abbildung von Festkörperoberflächen im Submikromaßstab. Dabei wird die Probenoberfläche mit einem durch magnetische Linsensysteme scharf fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. Durch Detektion der Elektronen nach Wechselwirkung mit der Festkörperoberfläche (z.B. rückgestreute Elektronen, Emission von Sekundärelektronen, Auger-Elektronen) kann ein indirektes Bild der Oberfläche erstellt werden. Dazu wird über das Ausgangssignal des Detektors die Intensität des entsprechenden Bildpunktes auf einer Kathodenstrahlröhre kontrolliert. So kann eine bis zu 100.000fache Vergrößerung erreicht werden. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen konnte die Oberflächenrauigkeit der Eisensubstrate sichtbar gemacht und verglichen werden.

4.9 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie eignet sich zur Analyse von Oberflächen, dünnen Schichten und Systemen von dünnen Schichten. Die Methode beruht auf dem Beschuss der zu untersuchenden Probenoberfläche mit einem Ionenstrahl, welcher z.B. aus Ar^+ -, Cs^+ -, N_2^+ -, O_2^+ -, oder O^- -Ionen bestehen kann, mit einer Energie zwischen 5 keV und 20 keV.

Der Ionenstrahl wird in einer Ionenkanone erzeugt, in der gasförmige Atome oder Moleküle durch eine Elektronenstoßquelle ionisiert werden. Die gebildeten Ionen werden in einem elektrischen Feld durch eine hohe Gleichspannung auf die Probenoberfläche hin beschleunigt. Beim Aufprall dieser Primärionen wird die oberste Schicht der Oberfläche durch Sputtern abgetragen, meist in Form neutraler Teilchen. Ein geringer Bruchteil der Teilchen ist jedoch elektrisch geladen. Diese positiv oder negativ geladenen Sekundärionen können unter reduziertem Druck in ein Massenspektrometer überführt werden, wo die Ionen entsprechend ihrer Masse und Ladung getrennt und elektronisch gezählt werden. Auf diese Weise ist sowohl eine qualitative Analyse (Art der Elemente) als auch eine quantitative Analyse (Anteil der Elemente in der Schicht) möglich.

Die Nachweisempfindlichkeit variiert für unterschiedliche Ionen oder Moleküle um mehrere Größenordnungen. Sie kann für Ionen mit kleiner Massenzahl im ppb-Bereich liegen, nimmt aber mit zunehmender Masse ab bis in den Prozent-Bereich.

Da die Sekundärionen nur aus einer Tiefe von wenigen Nanometern stammen, ist es möglich, durch länger andauernden Beschuss Tiefenprofile zu erstellen und die Verteilung der Schichtzusammensetzung über die ganze Schichtdicke zu messen. Die örtliche Auflösung hängt in erster Linie von dem Durchmesser des Primärionenstrahls ab und liegt, je nach Ionenquelle, zwischen 1 und 100 Mikrometern.

Der Fluorgehalt der in der vorliegenden Arbeit untersuchten fluorierten Kohlenstoffschichten wurde mit dem Gerät IMS 5 f der Firma Cameca bestimmt. Normalerweise bestimmt man Fluor mit Cs-Ionen. Aufgrund von Problemen mit der Aufladung der Probenoberfläche während der Messung kamen in diesem Fall stattdessen $^{16}\text{O}^-$ -Ionen zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung der Ionen betrug 12,5 kV und die Größe der Detektionsfläche 60 μm .

4.10 Elektrochemische Korrosionsmessung

Die Untersuchung der Schichtporosität beruht auf dem Prinzip, dass dem Eisensubstrat ein Potenzial von außen aufgeprägt wird, bei dem es aktiv korrodiert, bzw. das Metall als Fe^{2+} -Ion in Lösung geht. Der Fluss der Ionen durch die Poren in der Schicht kann über die Auflösestromdichte direkt gemessen werden. Je größer die Poren sind, bzw. je größer der Anteil der Substratoberfläche ist, welcher mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, desto höher ist auch die Auflösestromdichte. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Prozesse an der Metalloberfläche in situ verfolgbar sind und zusätzliche Informationen über die Reaktionsmechanismen gewonnen werden können.

4.10.1 Aufbau der elektrochemischen Messapparatur

Die zu untersuchende, beschichtete Probe wurde zunächst mit Silberleitkleber mit einem Kupferkabel elektrisch kontaktiert. Das Kabel wurde durch ein Glasrohr mit einem nicht leitenden Zwei-Komponenten-Klebstoff fixiert und so gegen den wässrigen Elektrolyten abgeschirmt. Schließlich wurde die Probe allseitig mit mehreren Schichten eines isolierenden Lacks der Firma Turco versehen, bis auf die polierte, beschichtete Fläche, so dass allein diese mit dem korrosiven Medium in Wechselwirkung treten konnte.



Abb. 21: Kontaktierte und lackierte Arbeitselektrode

Als *Arbeitselektrode* wurde die so präparierte Probe in einen Drei-Elektroden-Aufbau integriert [80]. Eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Bezugselektrode (Kalomelektrode) mit einem Standardpotenzial von $E^0 = 0,242 \text{ V}$, in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode, diente als Referenz zur Bestimmung der absoluten Potenziale. Würde man das Potenzial der stromdurchflossenen Arbeitselektrode gegen die ebenfalls stromdurchflossene Referenzelektrode messen, so wäre letztere als Potenzialbezugspunkt unbrauchbar, da sich durch den Stromfluss Überspannungen einstellen würden. Dies wurde durch den Einsatz einer

ritten, inerten Gegenelektrode (in diesem Fall aus Platin) verhindert. Auf diese Weise floß der Strom durch die Arbeitselektrode und die Platin-Gegenelektrode, während die Bezugslektrode keiner Stromlast unterlag. In Abb. 22 ist die Messzelle dargestellt:

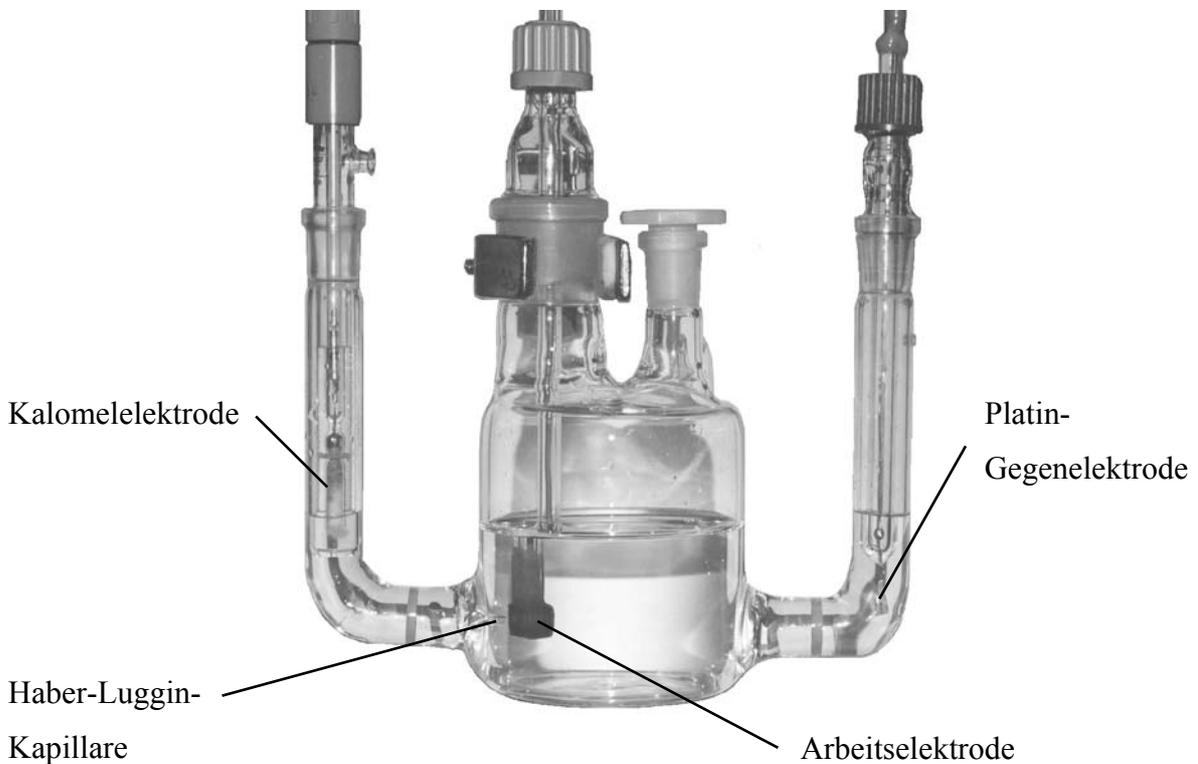


Abb. 22: Aufbau der Messapparatur mit drei Elektroden

Die sogenannte *Haber-Luggin-Kapillare* ist eine verlängerte Elektrolytbrücke, die erst kurz vor der Probenoberfläche endet. Dadurch wird der ohmsche Spannungsabfall in der Elektrolytlösung vermindert, der sonst zwischen Elektrolytbrücke und Arbeitselektrode auftreten und eine Potentialmessung verfälschen würde.

Der Elektrolyt war eine Acetatpufferlösung (1 mol Natriumacetat / 0,01 mol Essigsäure) mit einem pH-Wert von 6,75. Unter diesen Bedingungen ist die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens hoch genug, so dass schon nach kurzer Zeit Veränderungen an der Probenoberfläche messbar sind. Eine zu schnelle Auflösung bei niedrigerem pH ist nicht erwünscht, damit auch geringe Unterschiede in den Schichtporositäten durch die Strommessungen noch zu differenzieren sind.

4.10.2 Zykelvoltammetrie

Um Informationen über den Ionenfluss durch die abgeschiedenen Schichten zu erhalten, wurde der Auflösestrom des Eisensubstrats gemessen. Dazu wurde an die Arbeitselektrode eine Dreiecksspannung angelegt. Das bedeutet, ausgehend von -1000 mV wurde das Potenzial mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s erhöht, bis es den Wert von +1000 mV erreicht hatte. Anschließend wurde der gleiche Potenzialbereich erneut überstrichen, mit derselben Vorschubgeschwindigkeit, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, bis zum Ausgangspunkt von -1000 mV. Durch die Vorzeichenumkehr wurde erreicht, dass die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche in der zweiten Hälfte des Messzyklus teilweise umgekehrt und abgeschiedene Korrosionsprodukte zum Teil entfernt wurden und auf diese Weise eine Erneuerung der Elektrodenoberfläche stattfand.

Eine mehrfache Wiederholung der Messzyklen simulierte einen korrosiven Angriff über einen längeren Zeitraum und erlaubte Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten der Probe und die Haftfestigkeit der Beschichtungen. Daher wurde jede Probe über einen Zeitraum von 99 Zyklen gemessen.

Zunächst wurde eine Reihe von Reinst Eisenproben mit unterschiedlich großer freier Eisenoberfläche gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Tabelle 8: Unbeschichtete Reinst Eisenproben mit unterschiedlich großer Oberfläche

<i>Probe</i>	<i>Substratvorbehandlung</i>	<i>Freie Eisenoberfläche / cm²</i>
43	poliert	0,36
44	poliert	0,28
45	poliert	0,19
46	poliert	0,13
47	poliert	0,10

4.10.3 Messung des freien Korrosionspotenzials

Vor Beginn jeder zykelvoltammetrischen Messreihe wurde für 5 Minuten das freie Korrosionspotenzial stromlos gemessen, welches sich auf der Probenoberfläche einstellt, sobald diese mit dem korrosiven Medium in Kontakt gebracht wird. Da die anodische und kathodische Teilstromdichte gleichgroß sind und sich nur im Vorzeichen unterscheiden, ist der resultierende Summenstrom gleich Null.

Um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde darauf geachtet, dass beim Einbau der Elektrode in die Messzelle der Zeitraum vom Eintauchen der Probe in den Elektrolyten bis zum Start der eigentlichen Messung immer 2 Minuten betrug. Denn gerade die Potenzialmessung ist am Anfang, wo die Probe vom Gleichgewichtszustand noch weit entfernt ist, besonders sensibel für Veränderungen auf der Oberfläche.

Sämtliche elektrochemischen Messungen erfolgten mit einem Potenziostaten der Firma EG&G (Modell 273A), rechnergestützt mit der mitgelieferten Software SoftCorr III. Mit Hilfe der gewonnenen Stromdichte-Potenzial-Kurven (Zyklovoltammogramme) konnte die Entwicklung der Auflösestromdichten sowie der Korrosionspotenziale über den Verlauf von 99 Zyklen verfolgt werden. Anhand dieser Daten ließen sich das Korrosionsverhalten und die Porosität der unterschiedlich beschichteten Proben miteinander vergleichen.

4.10.4 Bestimmung der Probenoberfläche

Da die gemessenen Auflöseströme abhängig sind von der Größe der Elektrodenfläche, ist es notwendig, diese zu kennen, um die Ergebnisse unterschiedlicher Proben zu vergleichen. Dazu wurde von jeder Probe nach der zyklometrischen Messung ein hochaufgelöstes elektronisches Bild (2400 dpi) mit Hilfe eines Farb-Scanners erstellt (Abb. 23a). Am Rechner wurde dann die vom Lack unbedeckte Fläche der Probe nachgezeichnet (Abb. 23b) und neu eingefärbt (Abb. 23c). Die Probenoberfläche konnte anschließend aus der Anzahl der eingefärbten Pixel errechnet werden. Als Referenz hierfür diente ein Stück Millimeterpapier, das mit der gleichen Auflösung gescannt wurde.

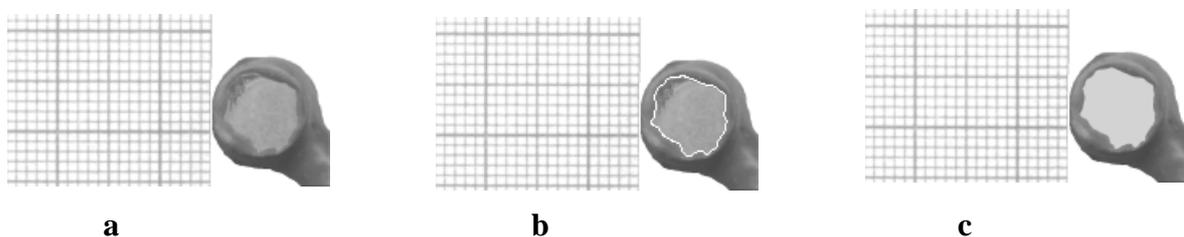


Abb. 23: Bearbeitung der Probenbilder zur Oberflächenbestimmung

Durch die hohe Auflösung hängt die Genauigkeit der Bestimmung praktisch nur davon ab, wie exakt die Fläche am Rechner nachgezeichnet wird. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben beträgt der Fehler ca. $\pm 1 \text{ mm}^2$ bei einer typischen Flächengröße um $0,4 \text{ cm}^2$ und ist für die Betrachtung der Stromdichten vernachlässigbar klein.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Fullerenfilme mittels Raman-Spektroskopie

Vergleicht man das Ramanspektrum einer aufgedampften Fullerschicht (Abb. 24) mit dem Spektrum der Ausgangssubstanz (Abb. 25), so zeigt sich, dass die Fullerenmoleküle den Aufdampfprozess unzersetzt überstehen.

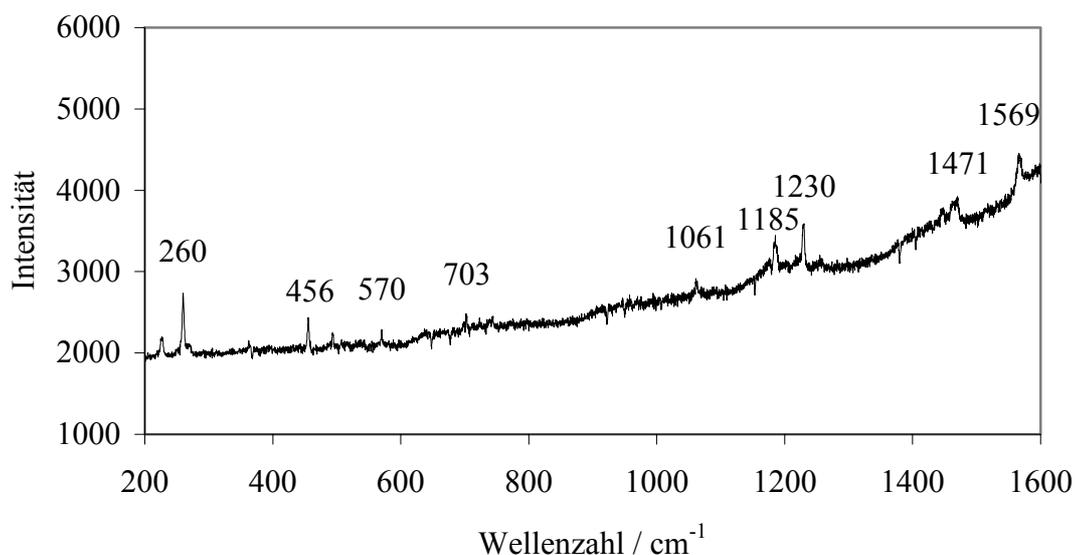


Abb. 24: Ramanspektrum der aufgedampften Fullerschicht

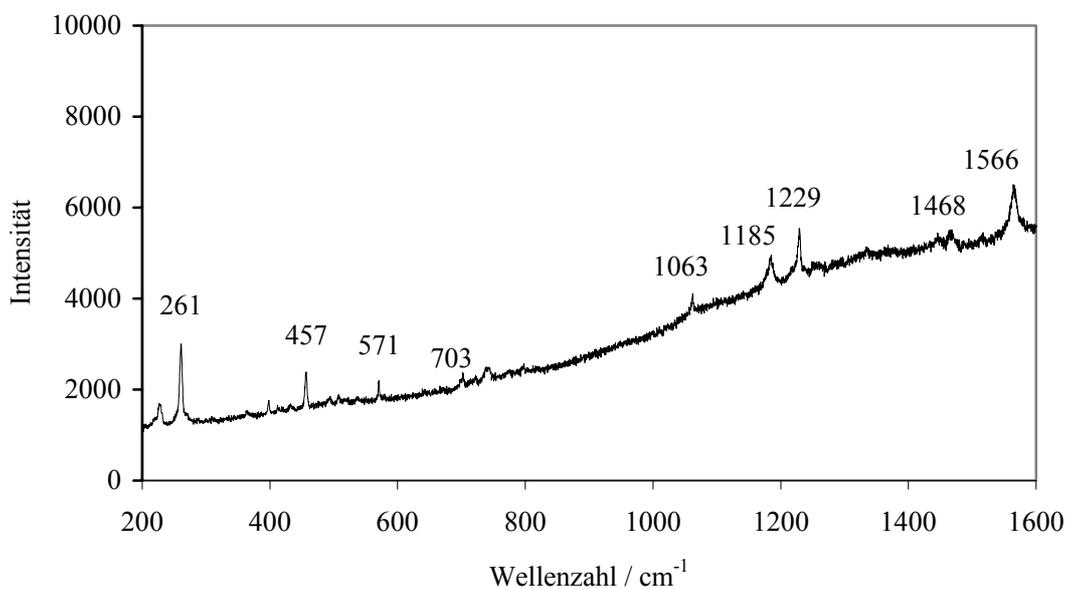


Abb. 25: Ramanspektrum des C_{60/70}-Gemisches

5.2 Raman-Spektroskopie amorpher Kohlenstoffschichten

Die Struktur von amorphem Kohlenstoff kann das ganze Spektrum an Modifikationen von Diamant, über diamantartig bis hin zu Graphit aufweisen. Zur Charakterisierung solcher Kohlenstoffschichten hat sich die Raman-Spektroskopie bewährt, da die einzelnen Modifikationen sehr unterschiedliche, leicht zu identifizierende Spektren liefern.

Ramanspektren vom hochgeordneten Diamant zeigen eine einzelne, scharfe Linie bei 1332 cm^{-1} [81]. Im Spektrum von Graphitkristallen dagegen findet man bei 1580 cm^{-1} den sogenannten G-Peak, welcher der C-C-Streckschwingung in der Ebene der Graphitschichten zugeordnet wird.

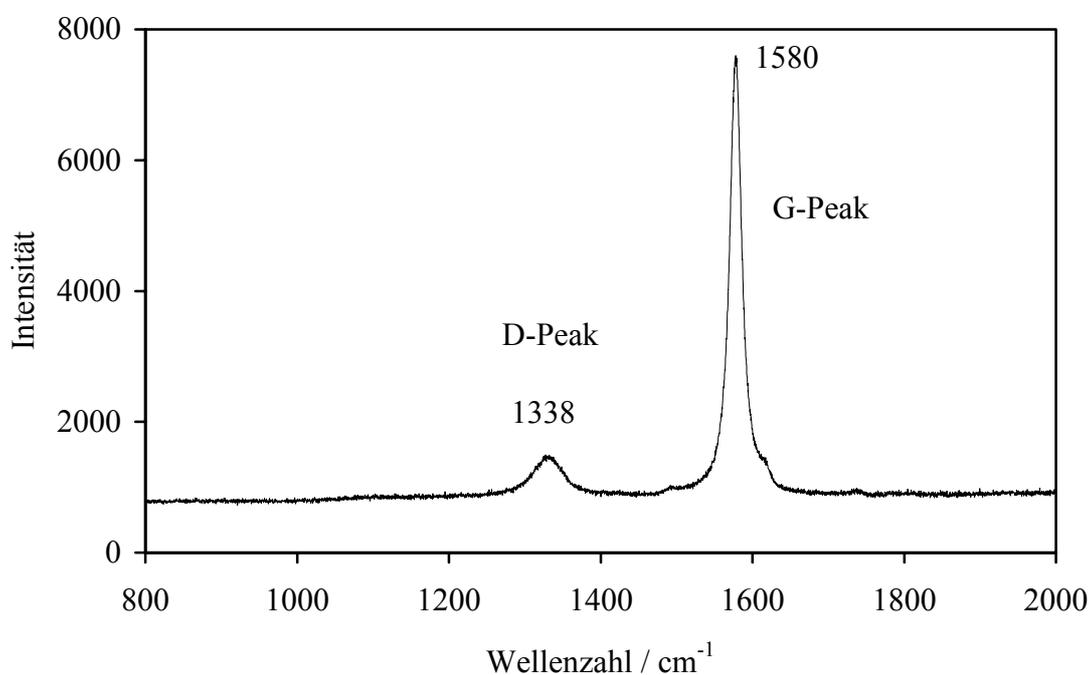


Abb. 26: Ramanspektrum von Graphit (Materialprobe einer Graphitelektrode)

Eine weiterer sogenannter Disorderpeak (D-Peak) ist bei 1338 cm^{-1} sichtbar. Die Intensität dieses Peaks verstärkt sich bei einem höherem Anteil von ungeordnetem Kohlenstoff [82], wie man am Beispiel des Spektrums von Glaskohlenstoff sehen kann (Abb. 27).

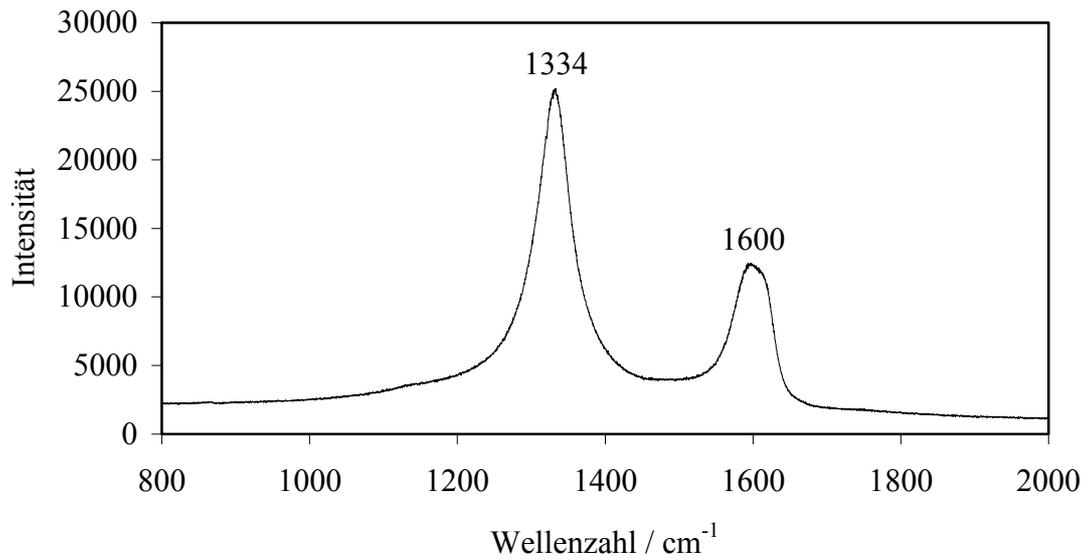


Abb. 27: Ramanspektrum von Glaskohlenstoff (Materialprobe einer Glaskohlenstoff-Elektrode)

Während die Peaks in polykristallinem Graphit und Glaskohlenstoff relativ schmal sind, findet man für stärker ungeordnete sp^2 -Kohlenstoff-Strukturen häufig stark verbreiterte D- und G-Banden. Mitunter bilden sie auch gemeinsam eine einziges, breites Signal.

5.3 Ramanspektren der bestrahlten Fullerenfilme

Durch Ionenbeschuss lassen sich die Fullerenmoleküle öffnen und es entstehen dichtere, vernetztere Schichten aus amorphem Kohlenstoff [26].

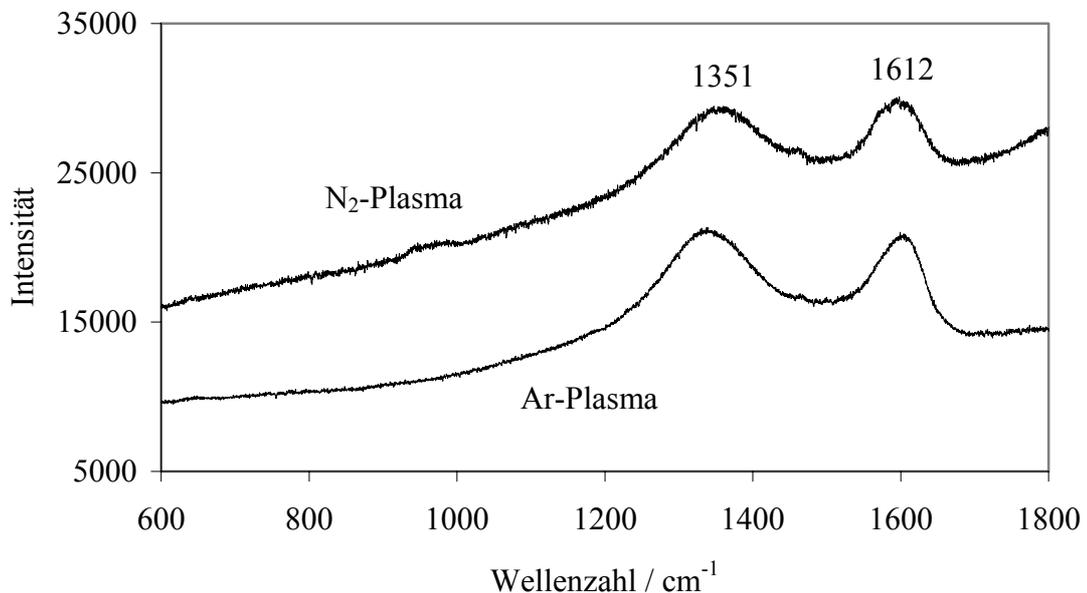


Abb. 28: Ramanspektren von Fullerenproben, im Plasma modifiziert: $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ kV}$, Ionendosis $D = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

Dabei scheint der Einfluss des Plasmagases auf die entstehende Struktur des Kohlenstoffs von geringer Bedeutung zu sein, wie man anhand von Abb. 28 sehen kann. Obwohl die größeren Argonionen sehr viel mehr Energie in ein kleineres Schichtvolumen eintragen sollten als die Stickstoffteilchen, zeigen beide Proben ein sehr ähnliches Spektrum mit gleichen Peaklagen und gleichen D/G - Intensitätsverhältnissen.

Offenbar führt der Ionenbeschuss nach Überschreiten eines bestimmten Schädigungsschwellenwertes zu einer Umwandlung von Fullerenen zu amorphem Kohlenstoff. Die Struktur des a-C, soweit sie mit der Raman-Spektroskopie zu charakterisieren ist, hängt dabei offenbar wenig von der Art der Ionen und ihrer Energie innerhalb der gewählten Parameter ab.

5.4 Ramanspektren der PACVD-Schichten

Bei der PACVD-Abscheidung von Kohlenstoffschichten aus einem Methan/Argon-Plasma hat die Gaszusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die Härte und den intrinsischen Stress der wachsenden Schicht [78]. Vergleicht man die Spektren einer Probe, welche bei einem Argongehalt von 23 % abgeschieden wurde mit dem Spektrum einer Probe, die bei 30 % Argon abgeschieden wurde, so zeigt die Raman-Spektroskopie auch hier keinen signifikanten Unterschied in der Schichtstruktur. Die absoluten Intensitäten wurden nicht berücksichtigt, da sie im Wesentlichen von den Einstellungen des Spektrometers abhängen und nicht für jede Probe reproduzierbar sind.

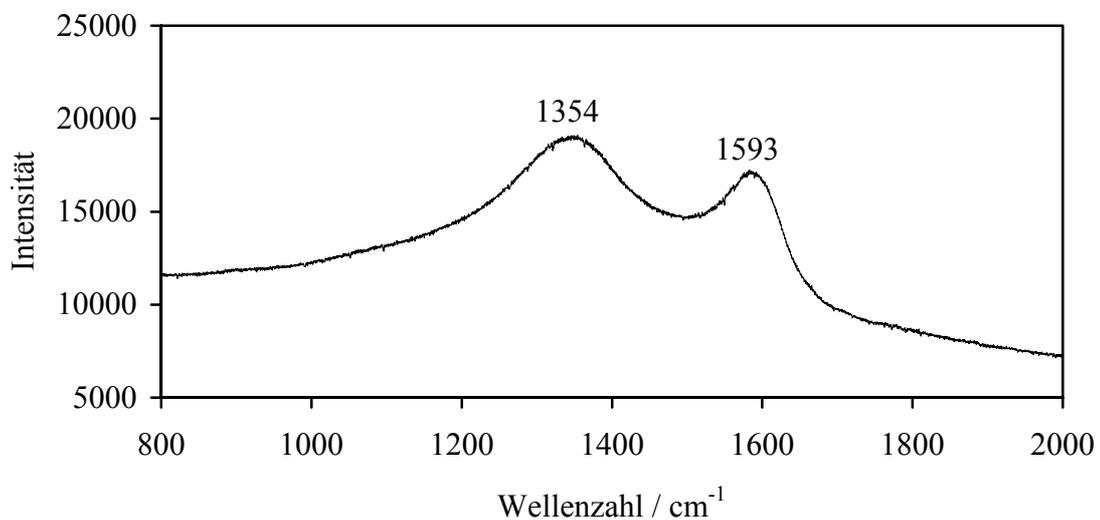


Abb. 29: Ramanspektrum einer a:C-H-Schicht, abgeschieden aus einem CH₄/Ar-Plasma mit einem Ar-Gehalt von 23 %

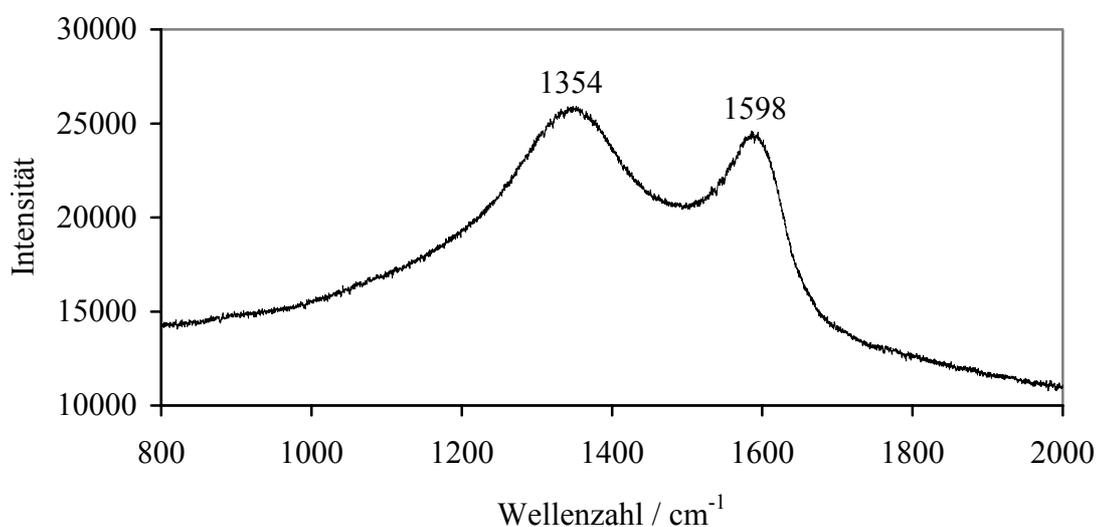


Abb. 30: Ramanspektrum einer a:C-H-Schicht, abgeschieden aus einem CH₄/Ar-Plasma mit einem Ar-Gehalt von 30 %

5.5 SIMS-Analyse der fluorierten a:C-H-Schichten

Die Beschichtung erfolgte unter Bedingungen, die nach der Literatur [79] einen möglichst hohen Fluorgehalt gewährleisten sollten. Die Überprüfung mittels SIMS bestätigt den Einbau von Fluor in die abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschicht (Abb. 31).

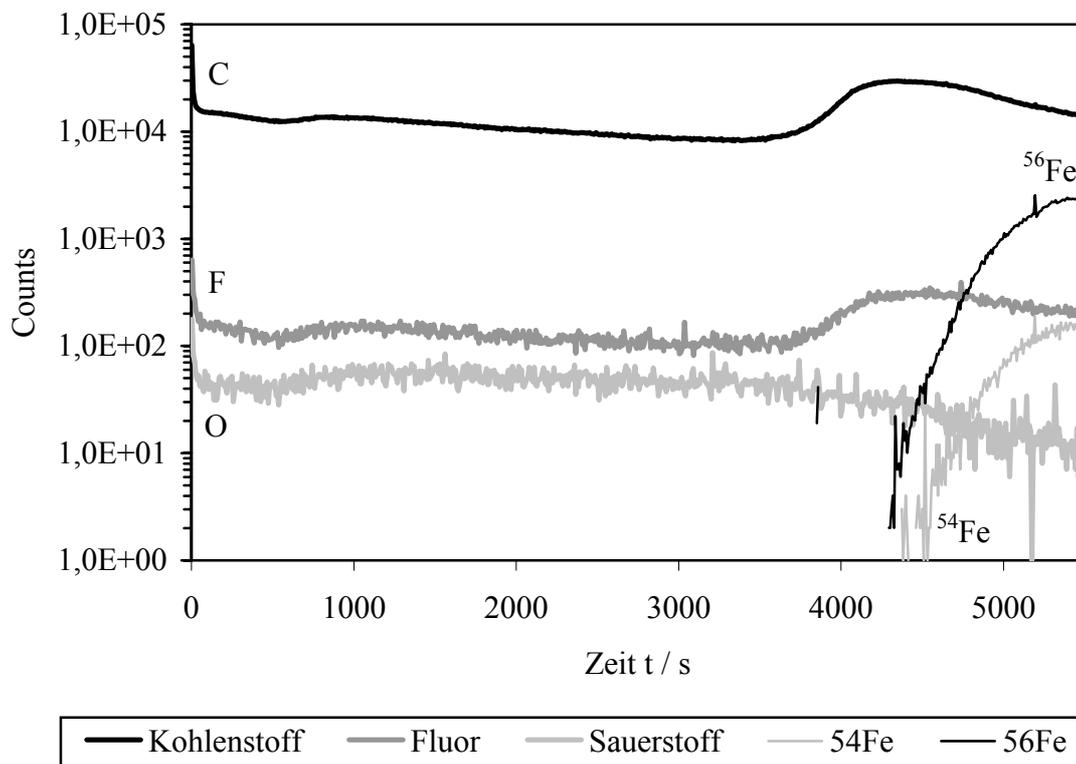


Abb. 31: Ergebnisse der SIMS-Analyse mit $^{16}\text{O}^-$ -Ionen für eine fluorierte a:C-H-Schicht mit einer Schichtdicke von $3\ \mu\text{m}$

Der genaue Gehalt an Fluor lässt sich anhand der SIMS-Analyse nicht angeben, er dürfte sich aber in der Größenordnung von einigen Atomprozent bewegen.

5.6 Korrosionsverhalten des unbeschichteten Substrats

Um den Einfluss der Schichten auf das Korrosionsverhalten der Eisensubstrate zu verstehen, mussten zunächst unbeschichtete Proben gemessen werden. Abb. 32 zeigt ein Zyklovoltammogramm, bestehend aus dem Vorwärts- und Rückscan. Wie man erkennen kann ist der Peak der Eisenabscheidung im Rückscan kaum noch vorhanden, da bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s das meiste Eisen von der Elektrodenoberfläche wegdiffundiert ist. Aus diesem Grund und zur besseren Übersicht sollen im folgenden zunächst nur die Stromdichte-Potenzial-Kurven der ersten Hälfte eines Zyklus betrachtet werden.

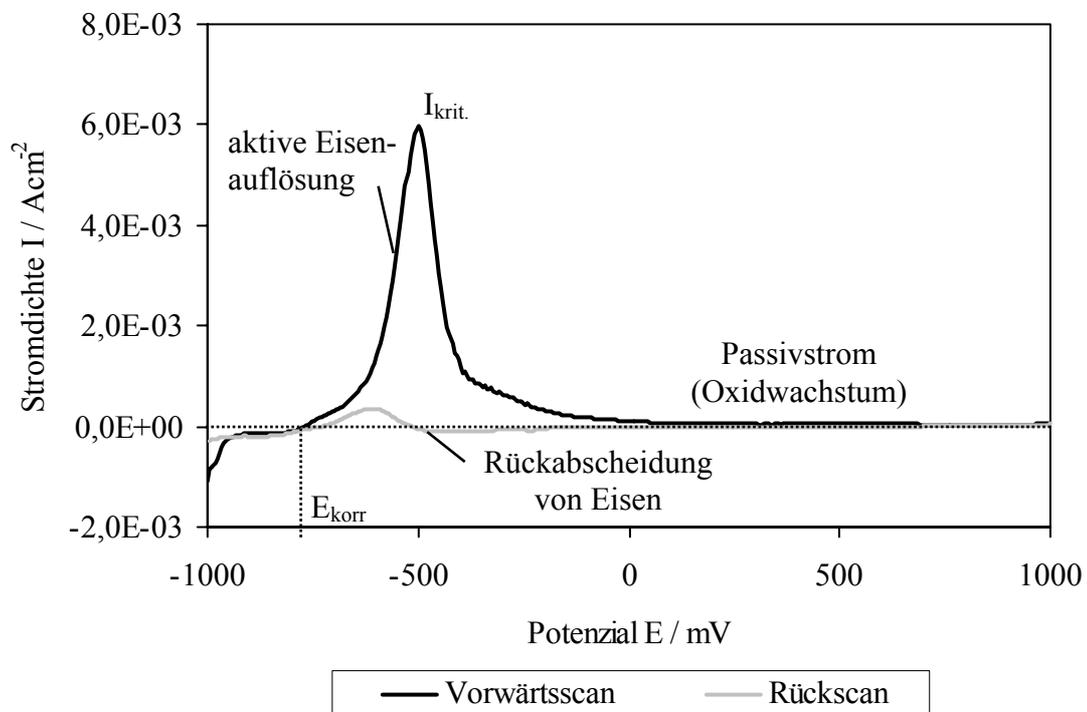


Abb. 32: Stromdichte-Potenzial-Kurve einer unbeschichteten Reinst Eisenprobe (Nr. 43)

Bis zum freien Korrosionspotenzial $E_{\text{korr.}}$ trägt die Stromdichte ein negatives Vorzeichen, da der Anteil der kathodische Teilreaktion (Wasserstoffentwicklung) am Summenstrom größer ist. Wird das Potenzial weiter anodisch, dominiert die aktive Eisenauflösung, welche mit der Stromdichte $I_{\text{krit.}}$ ihren maximalen Wert erreicht. Danach fällt die Stromdichte steil ab, bedingt durch die Ausbildung einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten. Bei weiterer Erhöhung des Potenzials fließt schließlich nur noch ein schwacher Passivstrom und es kommt zu einem Wachstum der Oxidschicht auf der Eisenoberfläche.

Anschaulicher ist die logarithmische Auftragung, wie in Abb. 33 für die unbeschichteten Proben 55 - 59 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie sich die Stromdichte proportional mit der Reduzierung der Oberfläche verringert, während das freie Korrosionspotenzial $E_{\text{korr.}}$ praktisch unverändert bleibt.

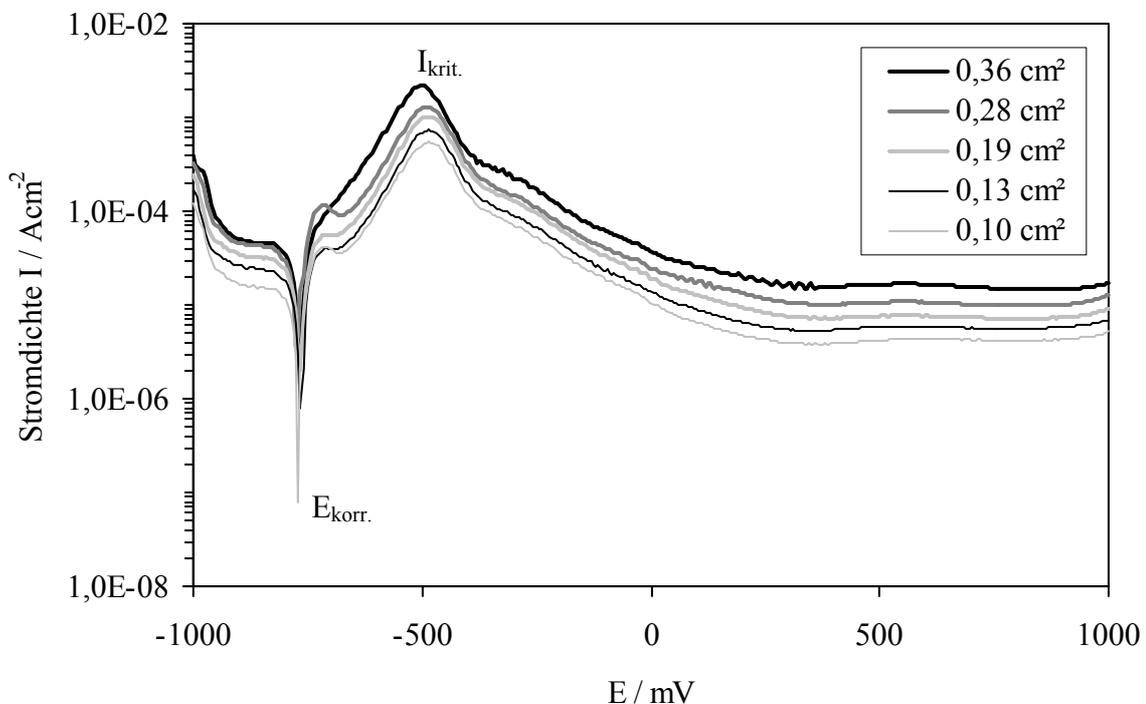


Abb. 33: Zyklovoltammogramme der unbeschichteten Reinst Eisenproben für unterschiedlich große Probenflächen; der erste Zyklus ist dargestellt

Für die kritische Stromdichte $I_{\text{krit.}}$ und das freie Korrosionspotenzial $E_{\text{korr.}}$ findet man, in Abhängigkeit von der freien Eisenoberfläche folgende Werte:

Tabelle 9: Auflösestromdichten und Korrosionspotenziale der Reinst Eisenproben

Probe	Fläche / cm^2	$I_{\text{krit.}} / \text{A}$	$I_{\text{krit.}} / \text{Acm}^{-2}$	$E_{\text{korr.}} / \text{mV}$
43	0,36	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$5,94 \cdot 10^{-3}$	-765
44	0,28	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-3}$	-775
45	0,19	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$	-765
46	0,13	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$5,69 \cdot 10^{-3}$	-765
47	0,10	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	-770

Die Normierung auf die dem Korrosionsmedium ausgesetzte Eisenoberfläche zeigt, dass sich das verwendete Reinst Eisen unter den gegebenen Bedingungen mit einer maximalen

Auflösestromdichte von $(5,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ auflöst. Das Korrosionspotenzial liegt dabei um $-770 \pm 5 \text{ mV}$. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle im folgenden genannten Potenziale auf die gesättigte Kalomelektrode mit einem Standardpotenzial von $E^0 = 0,242 \text{ mV}$ gegen SWE.

Anhand der Auftragung der kritischen Stromdichte $I_{krit.}$ gegen die Anzahl der Zyklen lässt sich das Langzeitverhalten der Probe abschätzen, da mehrere Messzyklen einen korrosiven Angriff über einen längeren Zeitraum simulieren. In Abb. 34 ist dies für die unbeschichtete Probe Nr. 43 dargestellt.

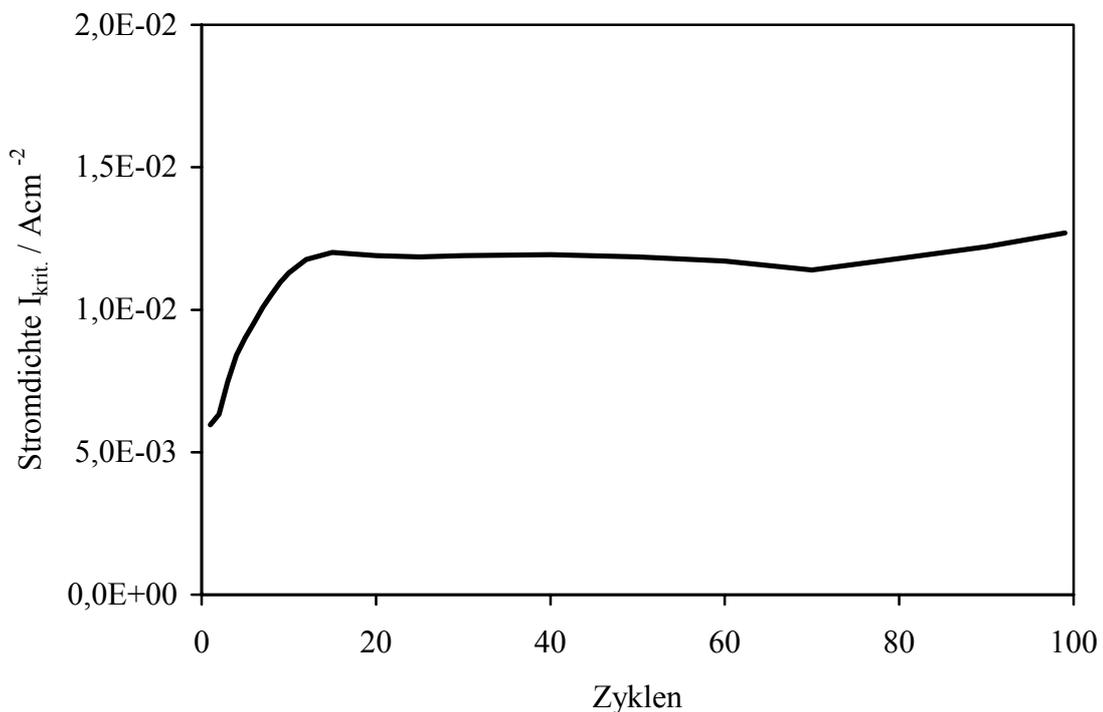


Abb. 34: Korrosionsverhalten einer unbeschichteten Eisenprobe über 99 Zyklen

Es fällt auf, dass die Auflösestromdichte $I_{krit.}$ in den ersten acht Zyklen zunächst ansteigt, danach aber weitgehend konstant bleibt. Der Anstieg rührt daher, dass die Veränderungen auf der Oberfläche in den ersten Messzyklen am stärksten sind. So wird die Oberfläche rauer, damit vergrößert sich die Fläche, welche einem korrosiven Angriff ausgesetzt ist und Korrosionsprodukte beginnen, sich auf der Oberfläche abzuscheiden. Ist ein Gleichgewicht zwischen Abtrag und Belegung der Oberfläche erreicht, verläuft die Metallauflösung mit konstanter Geschwindigkeit. Im weiteren Verlauf nimmt die Geschwindigkeit der Korrosion wieder leicht zu, da die Fläche, welche dem korrosiven Angriff ausgesetzt ist, durch den Materialabtrag am Rand merklich größer wird.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der Verlauf des freien Korrosionspotenzials $E_{\text{kor.}}$ (Abb. 35). Auch hier ist die Veränderung in den ersten acht Zyklen am stärksten und das Potenzial verschiebt sich um 30 mV in kathodische Richtung. Danach strebt es langsam einem Wert von -850 mV zu und bleibt im weiteren Verlauf der Messung konstant. Das freie Korrosionspotenzial ist unabhängig von der Fläche, wird aber stark beeinflusst von chemischen Veränderungen des Materials und des Elektrolyten. Vor allem die Ausbildung elektrochemisch aktiver Deckschichten kann eine Verschiebung des Potenzials zur Folge haben.

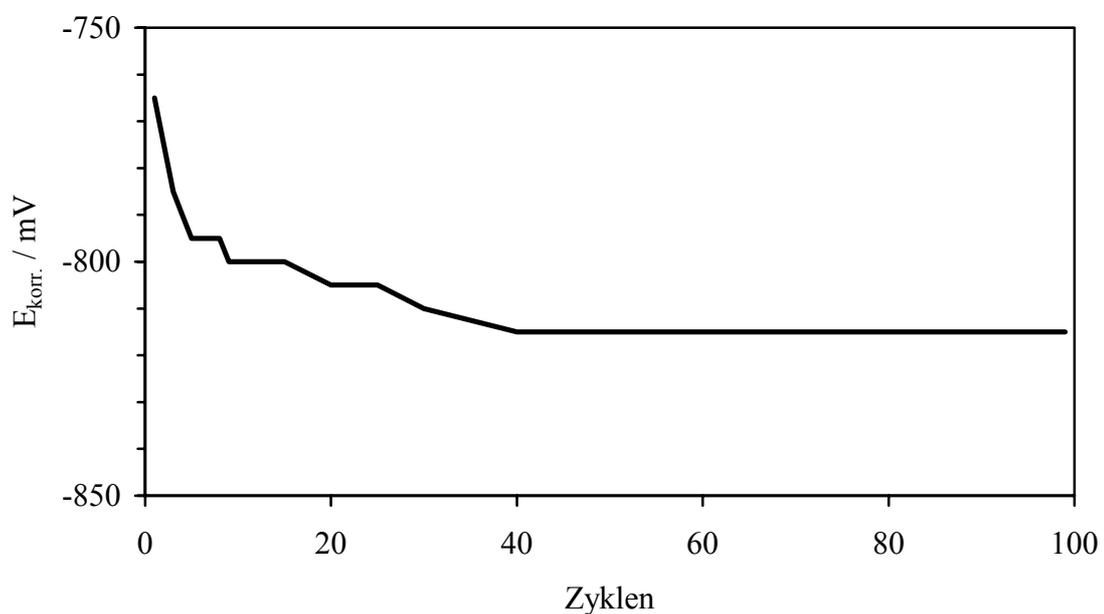


Abb. 35: Verlauf des freien Korrosionspotenzials $E_{\text{kor.}}$ bei unbeschichtetem Eisen über einen Zeitraum von 99 Zyklen (Probe Nr. 43)

So ist die starke Potenzialverschiebung zu Beginn der Messung auf den Abbau der auf der Eisenoberfläche vorhandenen Oxidschicht zurückzuführen. Im weiteren Verlauf des korrosiven Angriffs verändert sich das Potenzial dann nur noch geringfügig, da die Reaktion in einem dynamischen Gleichgewicht fortschreitet.

5.7 Korrosionsverhalten der Fulleren-beschichteten Proben

In Abb. 36 sind die kritischen Stromdichten der Fullerenfilme für die unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. Zum Vergleich ist durch die gestrichelte Linie noch einmal der Verlauf der Auflösestromdichte einer unbeschichteten Eisenprobe angegeben. Alle im folgenden angegebenen Stromdichten sind bereits auf die Elektrodenfläche normiert und somit ein Maß für die Bedeckung der Substratoberfläche bzw. die Porosität der Schicht.

Zu Beginn der Messungen sind die Stromdichten um bis zu drei Größenordnungen erniedrigt gegenüber der unbeschichteten Eisenprobe Nr. 43. Die Deckschicht aus Fulleren schirmt also die Metalloberfläche gegen das korrosive Medium ab und die Auflösung kann nur noch stark gehemmt durch Poren in der Fullerschicht stattfinden. Nach dem ersten Zyklus erfolgt jedoch ein rapider Anstieg und bereits nach sechs Zyklen haben die Stromdichten eine mit unbeschichtetem Eisen vergleichbare Größenordnung erreicht. Der enorme Anstieg um drei Größenordnungen ist hier nicht zu vergleichen mit dem, welcher bei den unbeschichteten Eisenproben zu beobachten ist (siehe Abb. 34).

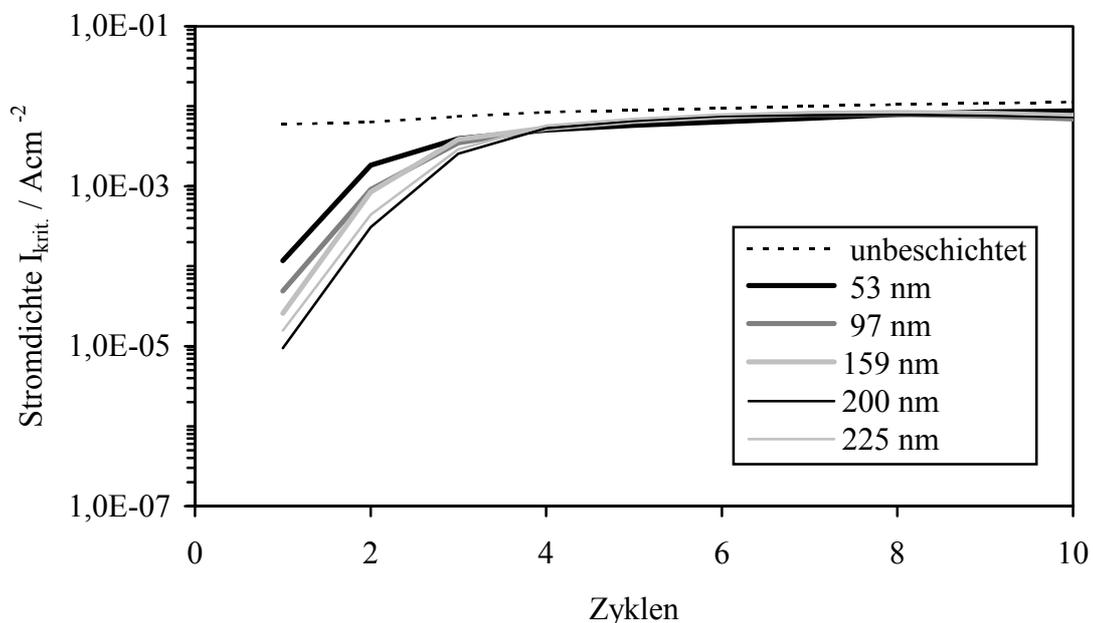


Abb. 36: Auflösestromdichte $I_{krit.}$ der ersten 10 Zyklen

In diesem Fall scheint die Schicht ihre Haftung auf der Oberfläche zu verlieren, Elektrolyt dringt zum Metall vor und der Korrosionsstrom steigt an. In den ersten Zyklen lässt sich aber noch eine deutliche Abhängigkeit der Auflösestromdichte von der Dicke des

Fullerenfilms erkennen. Je dicker die Schicht ist, desto niedriger sind die gemessenen Stromdichten. Ein solcher Verlauf ist auch zu erwarten, denn je länger der Bedampfungsprozess andauert, umso mehr werden vorhandene Löcher in der Schicht mit ansteigender Filmdicke geschlossen und die Porosität sinkt. Oberhalb einer Dicke von 200 nm ist jedoch keine weitere Verbesserung zu beobachten. Vermutlich führt Stress innerhalb des Schichtmaterials dazu, dass bei größeren Schichtdicken Risse entstehen und die Porosität wieder zunimmt. Nachfolgend sind die Stromdichten für den ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Auf diese Art lassen sich die Proben zum gleichen Zeitpunkt des korrosiven Angriffs sehr gut vergleichen.

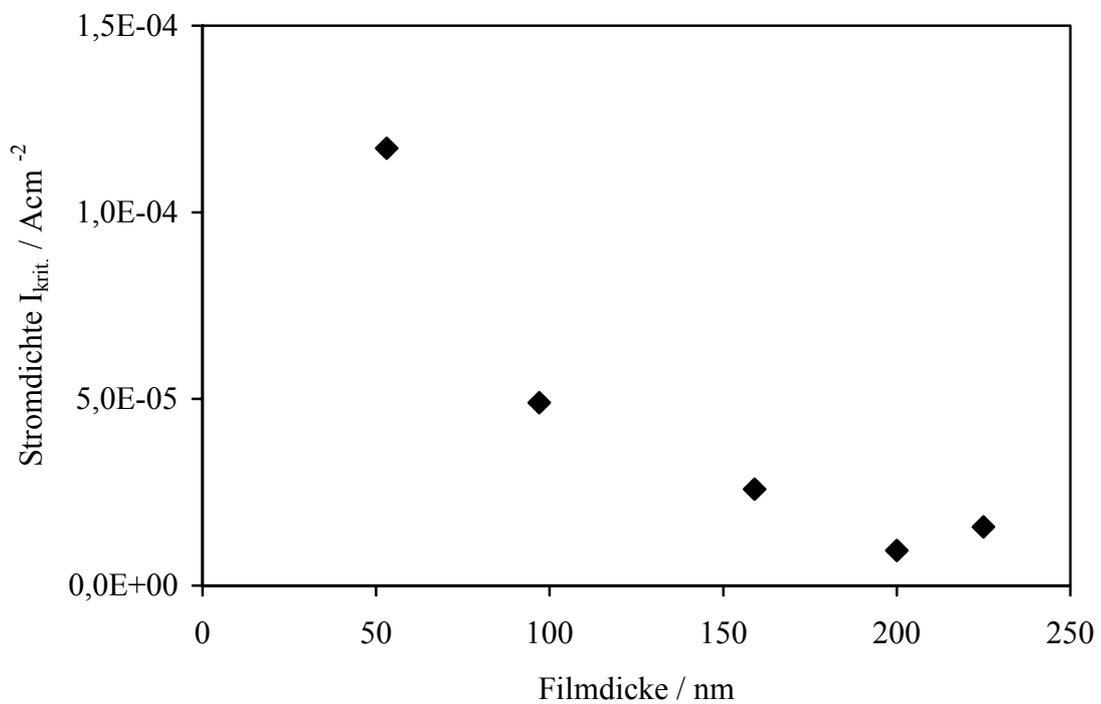


Abb. 37: Die maximale Auflösestromdichte $I_{krit.}$ im ersten Zyklus der aufgedampften Fullerenproben

Tabelle 10: Porosität der Fullerenschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

<i>Probe</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>	<i>I_{krit.} / Acm⁻²</i>	<i>Porosität / %</i>
43	0	$5,94 \cdot 10^{-3}$	100
01	53	$1,17 \cdot 10^{-4}$	1,96
02	97	$4,90 \cdot 10^{-5}$	0,82
03	159	$2,59 \cdot 10^{-5}$	0,43
04	200	$9,44 \cdot 10^{-6}$	0,16
05	225	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,26

Da die kritischen Stromdichte proportional zur Größe der freien Eisenoberfläche ist, lässt sich die Schichtporosität ausrechnen, indem man für die unbeschichtete Referenzprobe eine Porosität von 100% annimmt. Setzt man nun die normierte Stromdichte der beschichteten Probe aus dem ersten Zyklus mit der normierten Stromdichte der unbeschichteten Probe ins Verhältnis, so erhält man den Flächenanteil der unbedeckten Eisenoberfläche. So ergibt sich für Schichten einer Dicke von 200 nm eine Porosität von ca. 0,1 %.

5.8 Porosität der Fullerenfilme nach Bestrahlung mit Ar-Ionen

Wie schon anhand der Ramanspektren gezeigt, lassen sich Fullerenfilme durch Ionenbombardement in amorphen Kohlenstoff umwandeln. Dieser sollte eine geringere Porosität als die Fullerenfilme aufweisen, da bei Raumtemperatur abgeschiedene Fullerenmoleküle sich nicht sehr dicht und nur schwach gebunden aneinander lagern, während amorpher Kohlenstoff großvolumig vernetzt ist. Dabei sollte die Bestrahlungszeit einen erheblichen Einfluss auf die Schichtporosität haben, solange die minimale Dosis noch nicht erreicht ist, welche notwendig ist, um die Schicht vollständig umzuwandeln. Hierbei ist nach Simulationen mit dem Programm SRIM 2000 für die Argonionen eine Eindringtiefe in die Fullerschicht von ca. 10 nm zu erwarten. Dieser Wert ist nur eine grobe Abschätzung, da die genaue Dichte der Fullerenfilme nicht bekannt ist. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Schicht nicht in ihrer ganzen Tiefe umgewandelt werden kann. Im Eindringbereich der Ionen sollte jedoch eine Abhängigkeit von der Ionendosis sichtbar sein. Nachfolgend ist der Verlauf der kritischen Stromdichten mit der Zyklenzahl dargestellt.

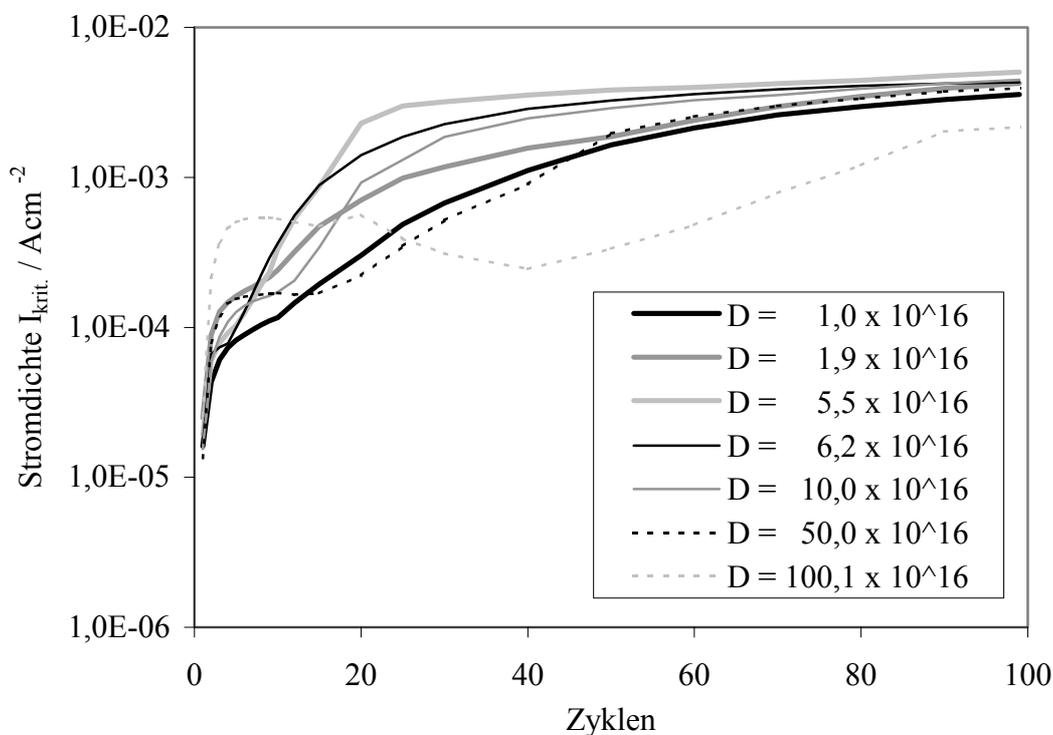


Abb. 38: Stromdichte $I_{krit.}$ vs. Anzahl der Zyklen für unterschiedliche Ionendosen D / cm^{-2}

Der Stromdichteverlauf über mehrere Zyklen schwankt sehr stark und lässt keinen Zusammenhang zur Bestrahlungszeit bzw. Ionendosis erkennen. Zum Vergleich der Porosität der Schichten zu Beginn der Messung wird wieder der jeweils erste Zyklus betrachtet.

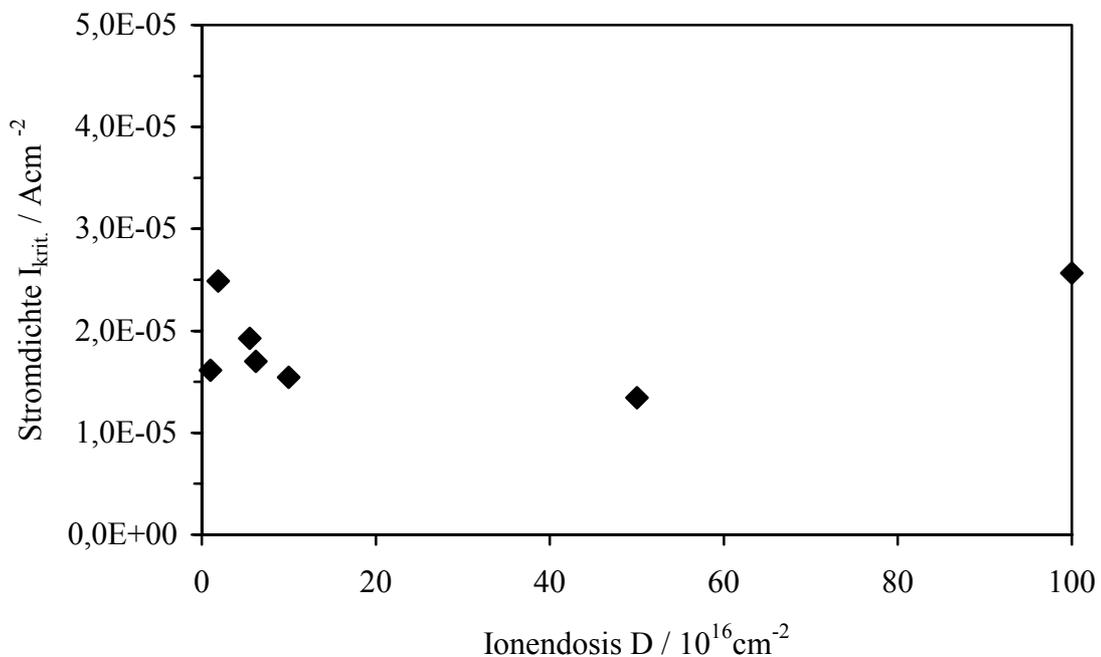


Abb. 39: Stromdichte $I_{\text{krit.}}$ in Abhängigkeit von der Ionendosis

Auch hier ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Vermutung, dass sich die Porosität mit der Ionendosis verringert, lässt sich nicht bestätigen. Die Stromdichten der Proben liegen unregelmäßig in einem Intervall von $1 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ verteilt, eine relativ schmale Verteilungsbreite, wenn man die Schichten mit den aufgedampften Fullerenfilmen vergleicht, wo sich die Stromdichten über eine ganze Größenordnung erstrecken (Abb. 38). Das bedeutet, dass die Anfangsporosität der Fullerschichten mit Stromdichten um $2 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ durch das Ionenbombardement nicht beeinflusst wird. Dieses Ergebnis ist ungewöhnlich und zunächst nicht zu verstehen, da in der Literatur Veränderungen im Schichtmaterial durch Bestrahlung der Fullerene durch Ionen beobachtet worden sind [83], [84], welche sich eigentlich auch auf die Porosität auswirken sollten. So wurde mittels Raman-Spektroskopie herausgefunden, dass für eine Bestrahlung mit Helium mit 30 keV eine Dosis von 10^{16} cm^{-2} nötig ist für eine vollständige Amorphisierung [85]. Da die Ionendosis durch Variation der Bestrahlungszeit eingestellt wurde und diese bei einer Dosis von 10^{16} cm^{-2} nur bei 30 s lag, war es nicht sinnvoll, noch kürzere Zeiten zu wählen,

da der Fehler dann zu groß würde. So ist es aber durchaus möglich, dass schon die kleinste Dosis von 10^{16} cm^{-2} ausreichend war, um eine weitgehend vollständige Amorphisierung in der für die Ionen erreichbaren Eindringtiefe zu erzielen. Eine weitere Bestrahlung bis hin zu 10^{17} cm^{-2} würde unter diesen Umständen keine weitere Verbesserung bringen, was erklären würde, warum kein Trend in den Stromdichten mit der Ionendosis zu erkennen ist. An späterer Stelle soll dieses Ergebnis in anderem Zusammenhang noch einmal genauer diskutiert werden.

5.9 Einfluss des Plasmagases auf die Porosität der bestrahlten Filme

Zum Vergleich, wie Ionen von unterschiedlichen Gasen die Porosität der amorphen Kohlenstoffschichten, ausgehend von Fullerenen, beeinflussen, wurden Fullerenfilme der Dicke 276 nm sowohl mit Argon- als auch mit N_2 -Ionen beschossen. Die Entwicklung der Stromdichten im Vergleich zum unbeschichteten Eisen ist in Abb. 40 dargestellt.

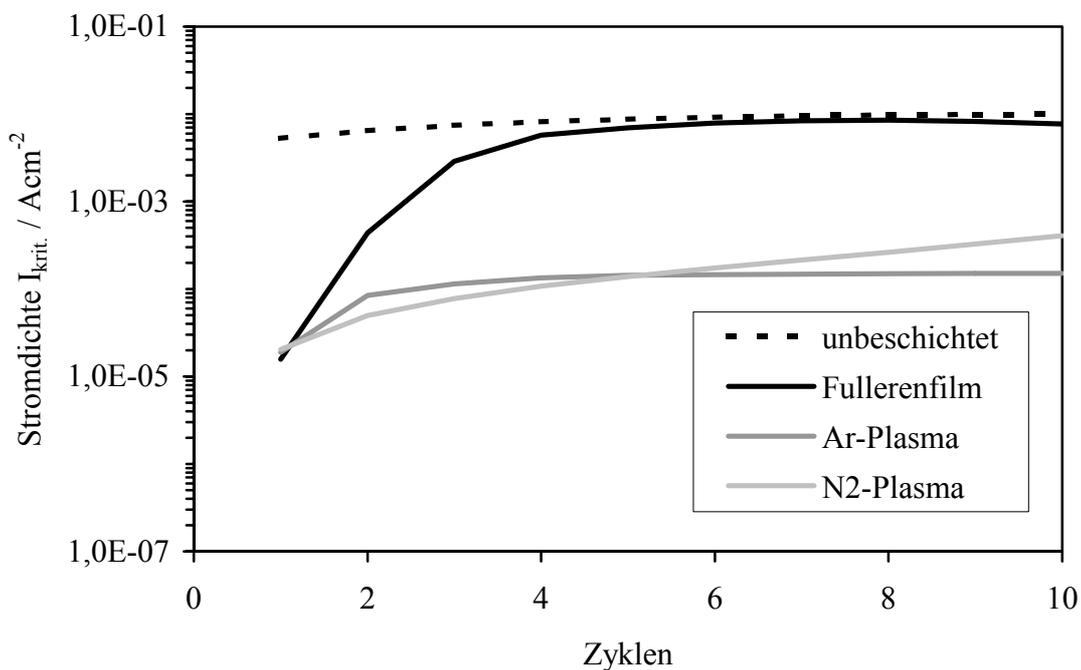


Abb. 40: Stromdichteverlauf in Abhängigkeit von der Art des Plasmagases

Man erkennt die deutlich höhere Stabilität der bestrahlten Proben, deren Korrosionsstromdichten auch nach zehn Messzyklen noch um zwei Größenordnungen unter denen des unbeschichteten Eisens liegen, während die Fullerenerschicht, wie schon zuvor beobachtet, relativ schnell zerstört wird.

Offensichtlich wirkt die obere, durch den Ionenbeschuss gebildete Randschicht aus amorphem Kohlenstoff wie eine Versiegelung, welche die darunter liegende Fullerschicht stabilisiert.

Wieder fällt auf, dass der Ionenbeschuss die anfängliche Porosität der Schicht nach dem Aufdampfprozess nicht wesentlich zu beeinflussen scheint. Alle drei beschichteten Proben zeigen im ersten Zyklus eine ähnliche maximale Auflösestromdichte um $2 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, ähnlich den Proben aus der Ionendosis-Variation. Zwar ist Argon schwerer als Stickstoff und sollte daher mehr Energie in ein kleineres Schichtvolumen eintragen, andererseits hat Stickstoff eine um 50 % höhere Eindringtiefe in die Schicht und sollte damit einen dickeren Schichtbereich beeinflussen. Was die Porosität betrifft, lässt sich anhand der Stromdichten aber kein wesentlicher Unterschied für die beiden Gase feststellen.

5.10 Argon- und Heliumplasma bei unterschiedlicher Vorspannung

Der Verlauf von I_{krit} zeigt für die Spannungswerte -250 V und -1000 V höhere Stromdichten und einen früheren Anstieg, was auf eine Zerstörung der Schicht hindeutet (Abb. 41). Von den gewählten Vorspannungen am Probenhalter erweist sich der Wert von -500 V als optimal, um eine möglichst geringe Porosität zu erreichen.

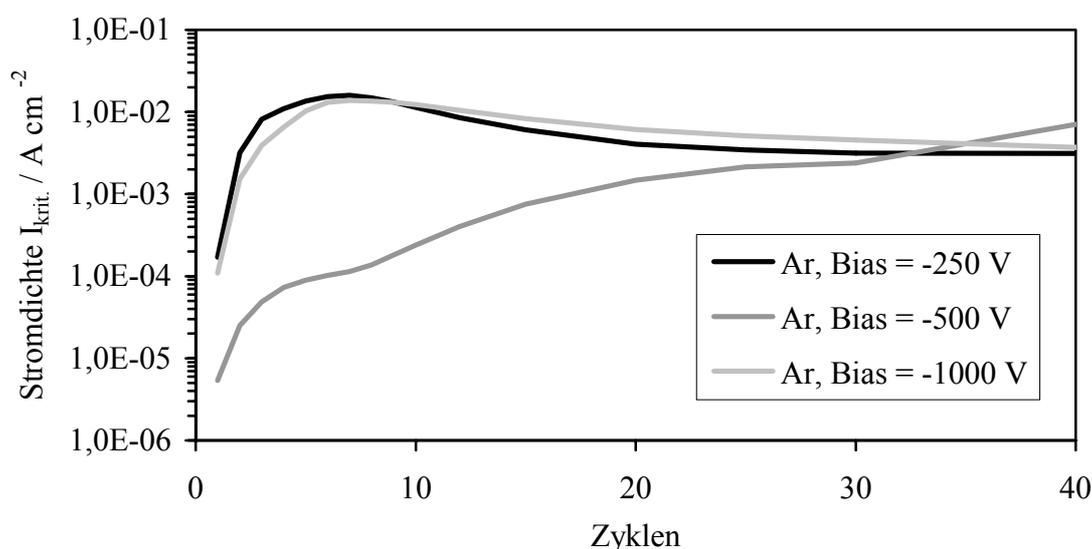


Abb. 41: Stromdichten von Fullerenproben (200 nm), nach Ionenbeschuss mit Ar^+ bei unterschiedlicher Bias-Vorspannung

Ein ganz ähnliches Bild zeigt sich bei den Proben, die im Helium-Plasma bestrahlt wurden:

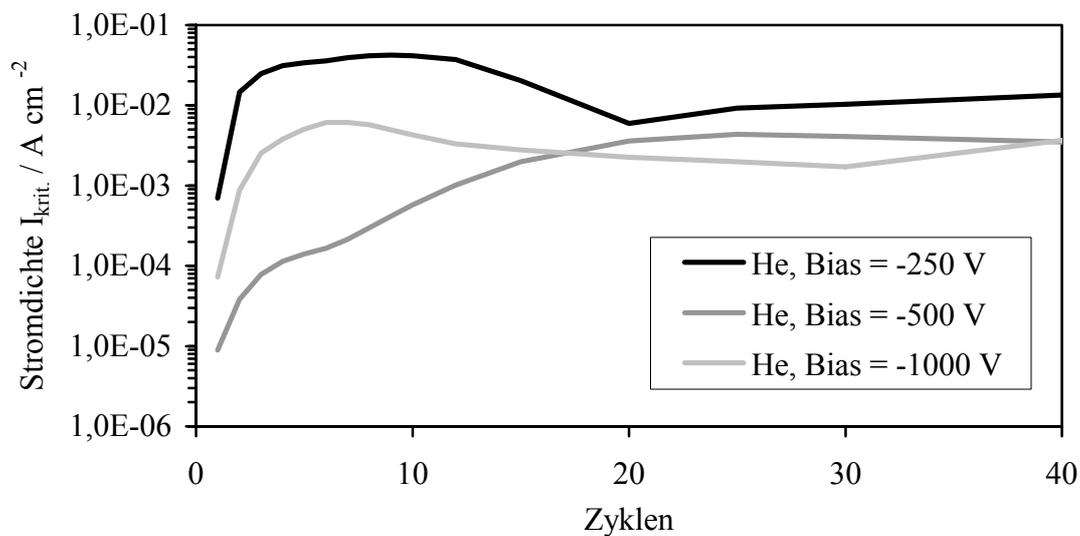


Abb. 42: Stromdichten von Fullerenproben (200 nm), nach Ionenbeschuss mit He^+ bei unterschiedlicher Bias-Vorspannung

Vergleicht man den Verlauf der Stromdichten sowie die Werte von $I_{\text{krit.}}$ im ersten Zyklus (Abb. 43), so wird erneut deutlich, dass die Art des Gases bei dem Ionenbeschuss nur einen geringen Einfluss hat.

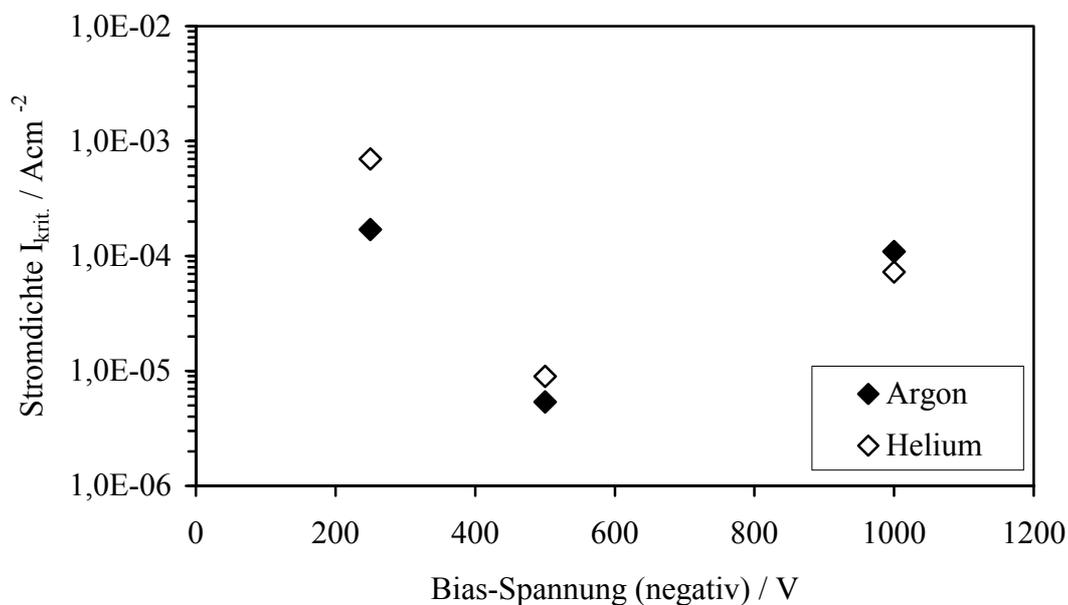


Abb. 43: Stromdichte $I_{\text{krit.}}$ im ersten Zyklus nach Bestrahlung mit Ar^+ - bzw. He^+ -Ionen

Daher sind die Stromdichten im Fall von Argon als Plasmagas gegenüber Helium nur leicht erniedrigt (He: $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$; Ar: $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$). Zwar dringen Heliumionen tiefer in die Schicht ein (20 nm bei -500 V nach SRIM gegenüber 4 nm für Argon), dafür scheinen die schwereren Argonionen ein dichteres Netzwerk aus amorphem Kohlenstoff zu erzeugen. Allerdings führt eine mittlere Spannung von -500 V in beiden Fällen offensichtlich neben einer höheren Stabilität der Schicht auf dem Substrat auch zu einer minimalen Porosität. Höhere Spannungswerte führen für beide Gase zu einer größeren Porosität; hier scheint der Stress in den Schichten wieder zuzunehmen.

5.11 Porosität der fluorierten, amorphen Kohlenstoffschichten

Die Abscheidung aus einem Tetrafluormethan/Methan-Plasma erfolgte mit einem Methangehalt von 5 %. Die gemessenen Stromdichten zeigen schon von Beginn an relativ hohe Werte im Bereich um $1 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$. Der Grund dafür dürfte vor allem in der schlechten Haftung zum Substrat liegen, wie man anhand der Probe mit einer Schichtdicke von 420 nm erkennen kann (Abb. 44). Bei dieser Probe ist die Porosität am Anfang sehr gering, denn die Stromdichte ist mit $2 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ sehr niedrig, doch steigt sie schon innerhalb weniger Zyklen sehr stark an. Dies spricht für eine sehr geringe Belastbarkeit der Schicht und schlechte Haftung auf dem Substrat. Die anderen Proben versagen offenbar schon zu Beginn der Messung und zeigen sofort hohe Stromdichten.

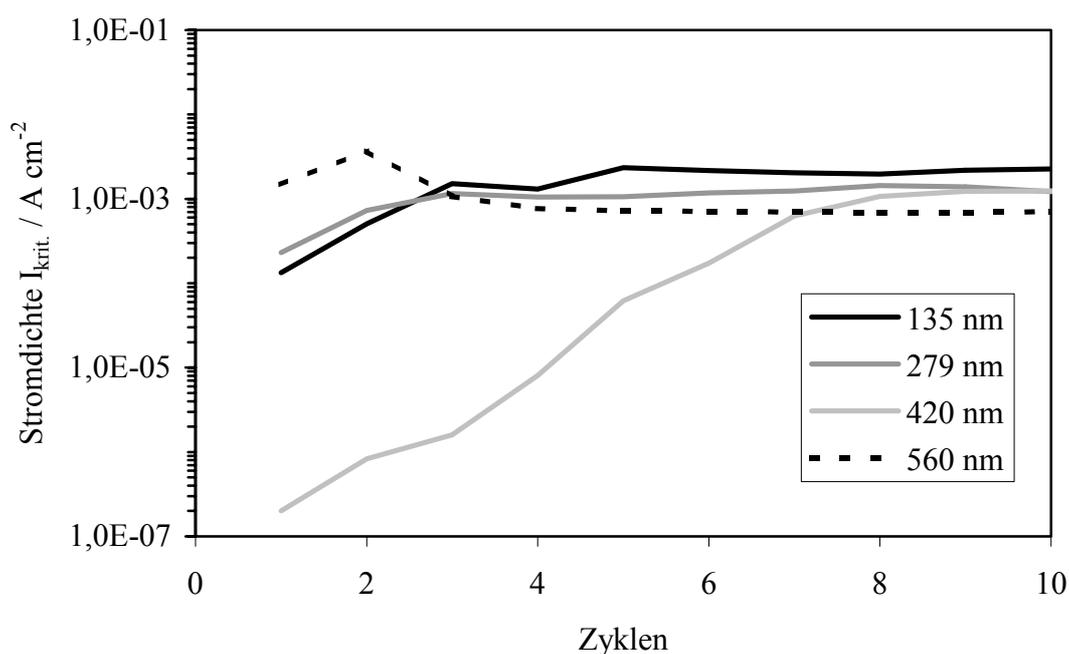


Abb. 44: Auflösestromdichte I_{krit} der CF_x -Schichten bei unterschiedlicher Filmdicke

Amorpher, bzw. diamantartiger Kohlenstoff hat eine mäßig hydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von Wasser an der Luft um 60° [86]. Durch den Einbau von Fluoratomen kann eine Steigerung der Hydrophobie erreicht werden, die sogar die von PTFE (Polytetrafluorethylen) erreicht. Der hydrophobe Charakter der Schicht sollte die Abschirmung des Substrats gegen das wässrige Medium zusätzlich verstärken. Verantwortlich für die Hydrophobie sind CF_2 - und CF_3 -Gruppen auf der Oberfläche des Schichtmaterials. Bei CF-Gruppen dagegen ist ein solcher Effekt kaum ausgeprägt [87]. Der Mechanismus der Fluorierung kann über reaktive Spezies auf der Oberfläche fortschreiten und erfolgt vermutlich durch Substitution von gebundenem Wasserstoff. Der Kontaktwinkel mit Wasser sollte sich mit höherem Prozessdruck erhöhen [87].

Zwar wurden die Prozessbedingungen nach [79] so gewählt, dass ein möglichst hoher Fluorgehalt erzielt wird und auch die SIMS-Analyse bestätigt den Einbau von Fluor in die Kohlenstoffschicht. Jedoch lässt sich anhand der Auswertung der Stromdichten keine Verbesserung der Abschirmung des Substrats erkennen. Der niedrige Wert im ersten Messzyklus der 420 nm dicken Probe von $2 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ deutet zwar auf eine sehr gute Abdeckung der Eisenoberfläche hin, doch offensichtlich kann das Material dieses Potenzial aufgrund der schlechten Haftung nicht zur Geltung bringen.

So hat auch eine weitere Erhöhung der Schichtdicke keine weitere Verbesserung zur Folge. Im Gegenteil, die Stromdichten liegen sogar um mehrere Größenordnungen höher, da die schlechte Adhäsion dominierend ist.

Die teilweise schlechte mechanische Stabilität der fluorierten Schichten wird in der Literatur beschrieben [88] und tritt häufig auf, wenn die Filme bei einer hohen RF-Leistung ($> 50\text{W}$) abgeschieden werden [89], [90]. Bei der verwendeten Sputteranlage war jedoch ein Betrieb bei niedrigerer Leistung nicht möglich.

5.12 Porosität amorpher Kohlenstoffschichten aus einem CH_4/Ar -Plasma

Die Messergebnisse der a:C-H - Schichten, abgeschieden aus einem Plasma mit 23 % Argonanteil, zeigen den Trend, dass die Stromdichten mit zunehmender Schichtdicke abgesenkt werden, was einer Verringerung der Porosität entspricht (Abb. 45).

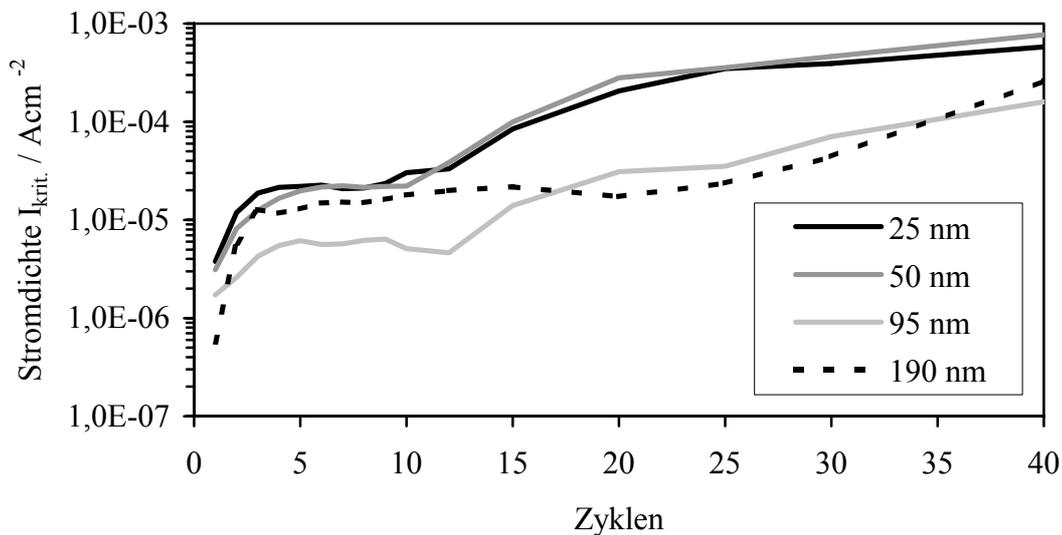


Abb. 45: Stromdichteverlauf für unterschiedliche Schichtdicken von a:C-H-Filmen, abgeschieden aus einem CH_4/Ar -Plasma mit einem Argonanteil von 23 %

Betrachtet man den Anfangsbereich der Kurven, besonders den ersten Messzyklus, so sieht man, wie sich die Porosität kontinuierlich verringert und bei der dicksten Schicht von 190 nm am geringsten ist, mit einer Auflösestromdichte von $6 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$.

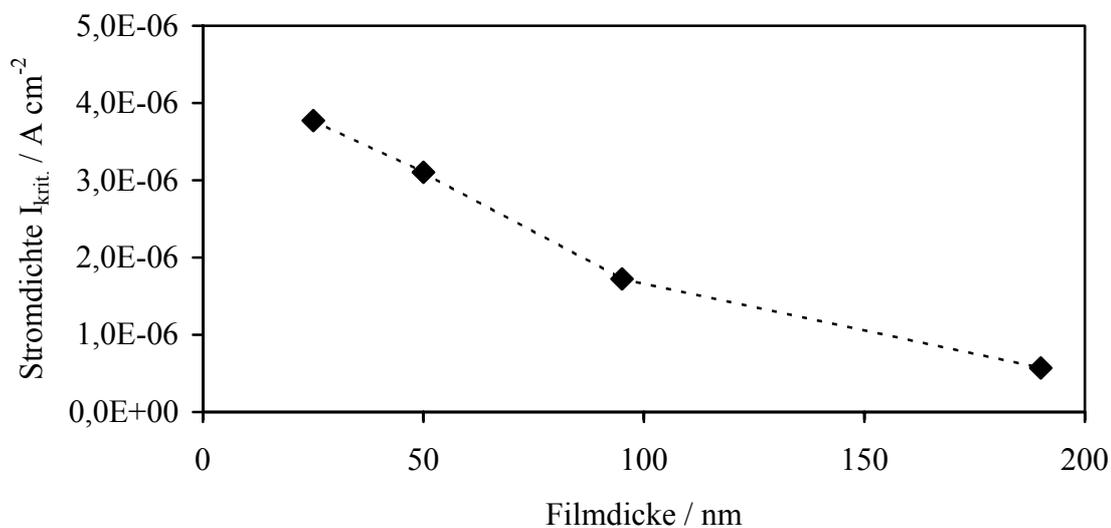


Abb. 46: Auflösestromdichte $I_{\text{krit.}}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke der a:C-H-Filme, abgeschieden aus einem CH_4/Ar -Plasma mit einem Argonanteil von 23 %

Mit zunehmender Beschichtungszeit werden somit vorhandene Poren entweder geschlossen oder ihr Durchmesser verringert sich. Mit fortschreitender Korrosion beginnen die Schichten nach einem Zeitraum von 12 Zyklen, sich verstärkt vom Substrat abzulösen. Bei der 190 nm dicken Schicht beobachtet man schon sehr viel früher einen Anstieg der Stromdichte (Abb. 45). Da diese Probe aber die niedrigste Anfangsstromdichte und damit geringste Porosität hat, scheint auch hier wieder intrinsischer Stress zu einer Verschlechterung der Substratabdeckung zu führen. Berücksichtigt man die Stabilität, so zeigt die 95 nm dicke Schicht die beste Schutzwirkung für das Substrat.

Bei einem niedrigeren Anteil von 17 % Argon im Plasma zeigt sich ein ähnlicher Trend, auch hier ist für eine Schichtdicke von 90 nm die beste Abdeckung des Substrats zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt zu keiner Verringerung der Porosität (Abb. 47).

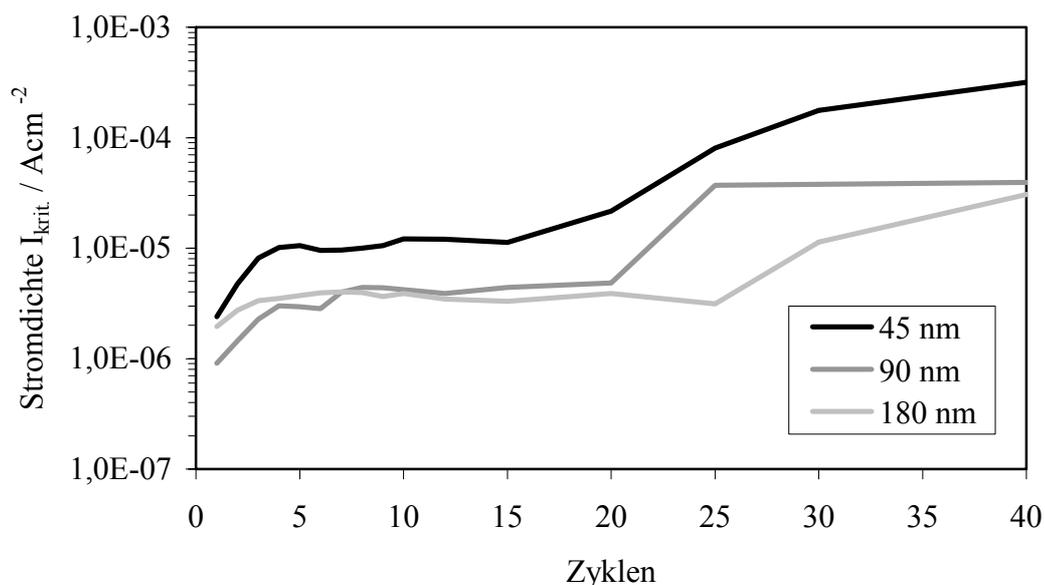


Abb. 47: Stromdichteverlauf für unterschiedliche Schichtdicken von a:C-H-Filmen, abgeschieden aus einem CH₄/Ar-Plasma mit einem Argonanteil von 17 %

Am Verlauf der Kurven fällt aber auf, dass die Stromdichten über einen längeren Zeitraum relativ niedrige Werte zeigen und jetzt erst nach ca. 20 Zyklen beginnen, sich in höherem Maße vom Substrat zu lösen. Dies entspricht fast dem doppelten Zeitraum, der bei den Proben, welche bei höherem Ar-Gehalt abgeschieden wurden, zu einem Versagen der Haftung geführt hat. Zum besseren Vergleich sind die Stromdichten in Abb. 48 für den jeweils neunten Messzyklus dargestellt.

Dieser Zyklus wurde gewählt, da bis zu diesem Zeitpunkt die Proben sowohl für 17 % als auch 23 % Argongehalt noch eine gute Stabilität aufweisen.

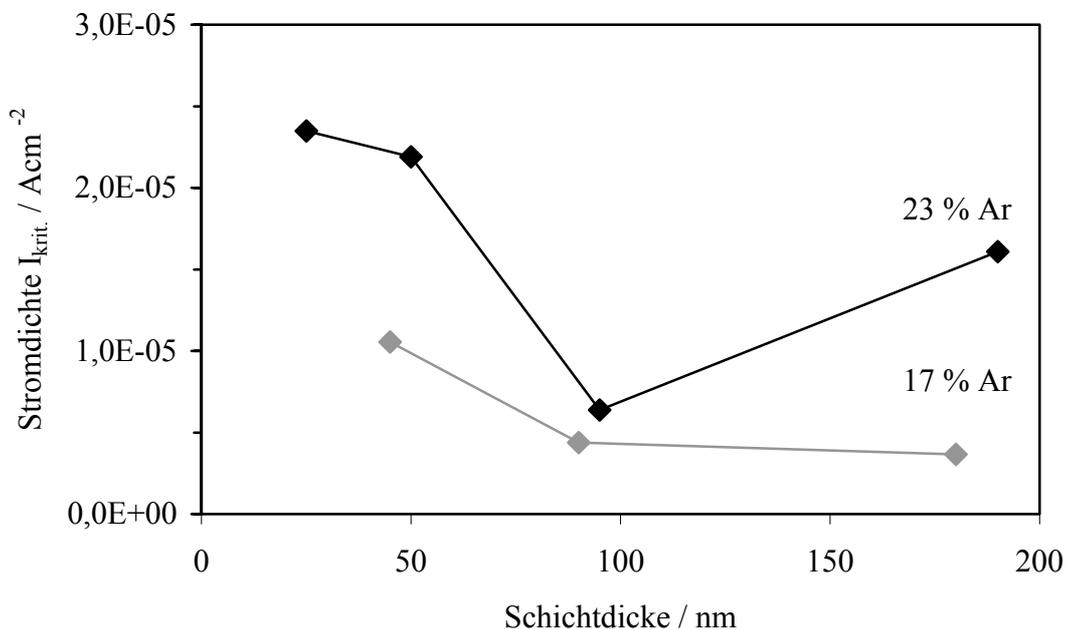


Abb. 48: Stromdichte I_{krit} im neunten Messzyklus bei unterschiedlichen Schichtdicken

Für einen Argongehalt von 23 % wird ein Minimum der Schichtporosität bei einer Filmdicke um 90 nm beobachtet. Der höhere Argongehalt könnte einen höheren Stress im Schichtmaterial verursachen, weswegen eine weitere Erhöhung der Schichtdicke bei höheren Argonkonzentrationen wieder zu einem Anstieg der Stromdichte führt.

Um den Einfluss der Inertgaskonzentration deutlicher herauszustellen wurden Eisenproben bei Argongehalten im Plasma von 5 % bis 30 % beschichtet. Die Prozesszeit wurde mit 10 min so gewählt, dass eine Schichtdicke um 90 nm erhalten wurde, welche einer minimalen Porosität nach Abb. 48 entspricht. Die Ergebnisse sind in Abb. 49 wieder für den neunten Zyklus dargestellt.

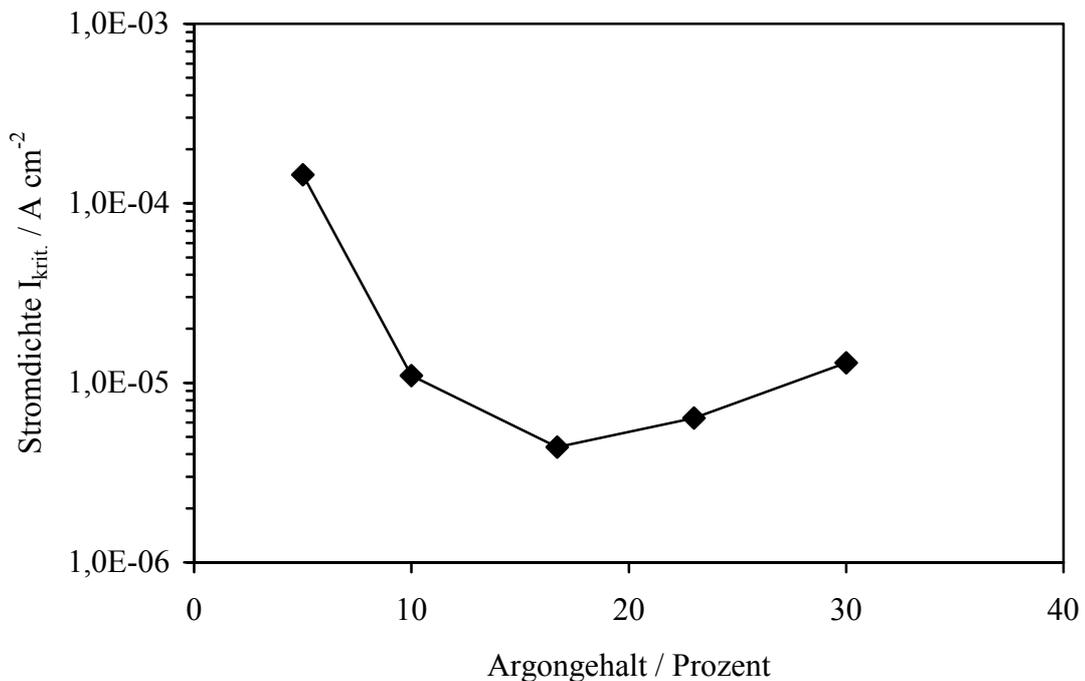


Abb. 49: Auflösestromdichten $I_{krit.}$ von a:C-H-beschichteten Eisenproben mit einer Schichtdicke von 90 - 95 nm in Abhängigkeit vom Argongehalt des Plasmagases im jeweils neunten Messzyklus

Deutlich sichtbar wird ein Minimum in der Porosität der abgeschiedenen Schichten bei einem Argongehalt im Plasma von 17 % durchlaufen. Offenbar wirkt sich ein höherer Argongehalt anfangs günstig auf das Wachstum einer dichteren Schicht aus. Dies kann geschehen durch verstärkte Keimbildung oder Energieübertragung und Mobilisierung adsorbierter Kohlenstoffatome auf der Oberfläche. Eine zu hohe Argonkonzentration vergrößert dagegen wieder die Porosität und erhöht den intrinsischen Stress der Schichten durch vermehrten Einbau von Inertgasatomen.

5.13 Porosität polymerer Kohlenstoffschichten aus PPX

Die Polymerfilme wurden in unterschiedlichen Schichtdicken von 140 bis 1000 nm abgeschieden. Der Verlauf der kritischen Stromdichten ist in Abb. 50 dargestellt.

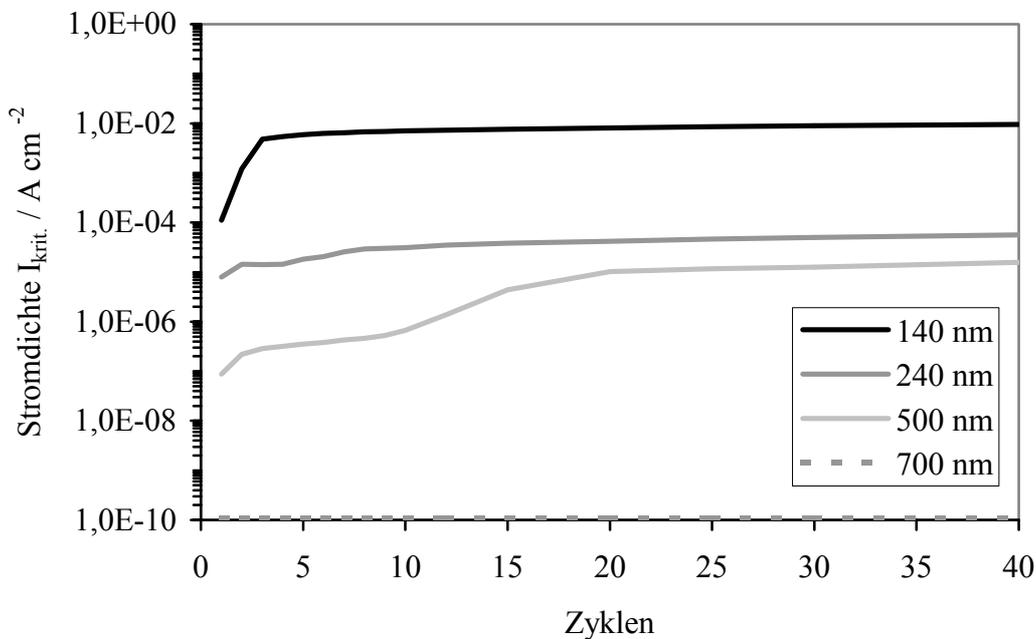


Abb. 50: Maximale Auflösestromdichte polierter Eisensubstrate, beschichtet mit unterschiedlich dicken PPX-Filmen

Mit zunehmender Schichtdicke sinken die Auflösestromdichten kontinuierlich ab. Oberhalb einer Dicke von 700 nm verschwinden die Ströme ganz. Die Stromdichte-Potenzial-Kurven zeigen dann nicht mehr den charakteristischen Verlauf, der durch die Korrosionsreaktion bestimmt wird, stattdessen ist nur noch Rauschen messbar. Das bedeutet, dass die Polymerfilme oberhalb dieser Schichtdicke definitiv porenfrei sein müssen, da kein Kontakt mehr zwischen metallischem Substrat und dem wässrigen Elektrolyten besteht.

Weiterhin fällt auf, dass die Polymerschichten im Gegensatz zu den meisten gemessenen PVD-Schichten keine Stressphänomene zeigen. Zwar löst sich die dünnste Schicht mit 140 nm recht früh vom Substrat, erkennbar an dem Anstieg der Stromdichte um zwei Größenordnungen innerhalb von nur vier Messzyklen. Die dickeren Schichten jedoch zeigen allesamt niedrige Stromdichten, über einen Zeitraum von 40 Zyklen. Die Abscheidung des Polymers scheint also wirklich weitgehend stressfrei zu erfolgen und die Porosität der Schichten verringert sich mit zunehmender Schichtdicke, bis ab 700 nm auf den polierten Substraten porenfreie Filme erhalten werden.

Vergleicht man die Stromdichten im ersten Zyklus, wird der Zusammenhang von Schichtdicke und Porosität noch deutlicher, wie Abb. 51 belegt.

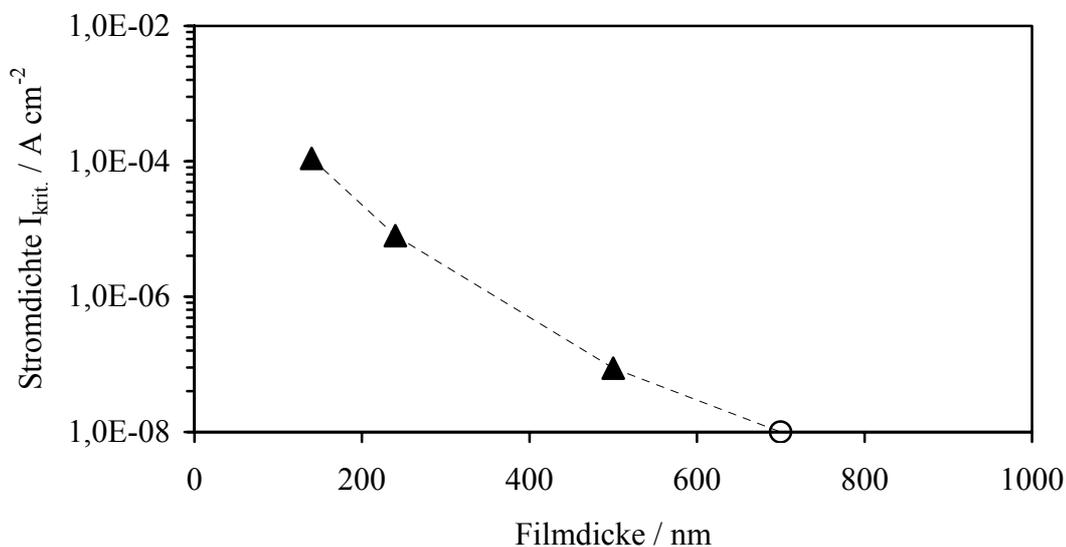


Abb. 51: Auflösestromdichte im ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Schichtdicke der PPX-Proben

5.14 Einfluss der Substrat-Topographie auf die Porosität der PPX-Filme

Durch die Beschichtung von Substraten mit unterschiedlich rauher Oberfläche sollte untersucht werden, inwiefern das Wachstum der Filme von der Topographie des Substrats abhängig ist. Aufgrund der kleinen mittleren freien Weglänge der Teilchen, bedingt durch den relativ hohen Prozessdruck, sollten Abschattungseffekte einer rauhen Oberfläche weitgehend ausgeglichen werden.

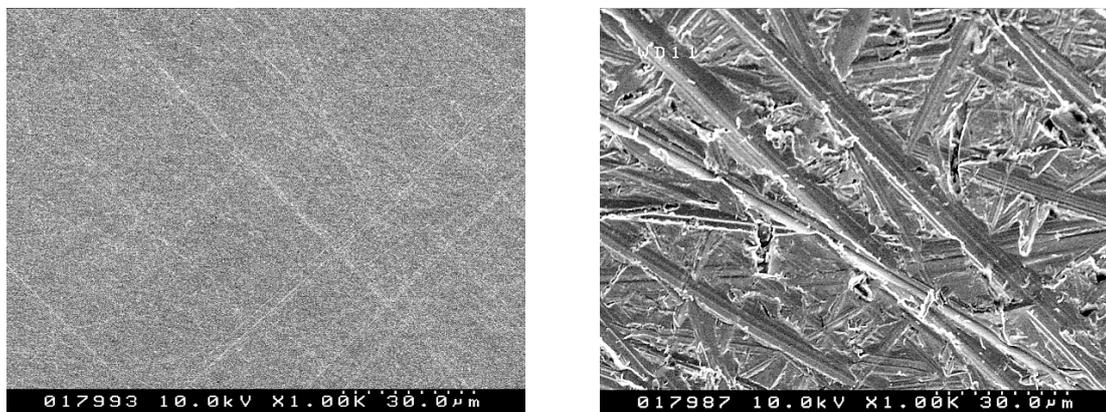


Abb. 52: REM-Aufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate: links: poliert auf Spiegelglanz; rechts: geschliffen mit Schleifpapier mit 600er Körnung

In Abb. 53 sind die Ergebnisse für unterschiedliche Rauigkeiten dargestellt. Alle Proben stammen aus dem gleichen Beschichtungsprozess mit einer Schichtdicke von 240 nm.

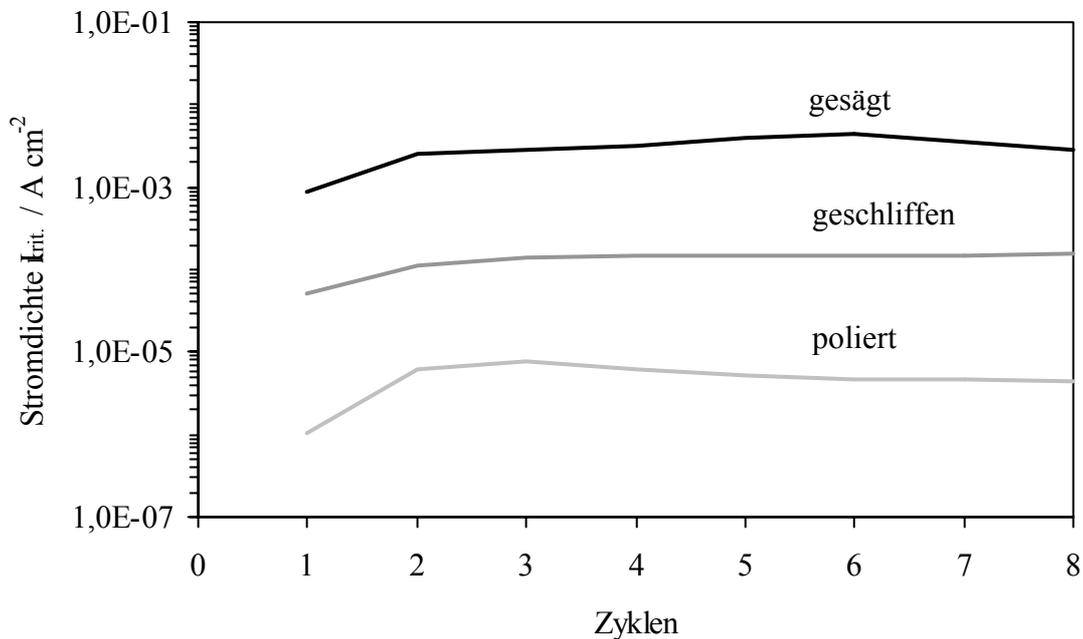


Abb. 53: Stromdichten von PPX-beschichteten Eisenproben (Schichtdicke $d = 240$ nm) mit unterschiedlich vorbehandelter Oberfläche: poliert auf Spiegelglanz, geschliffen mit Schleifpapier mit 600er Körnung, direkt vom Stab des Rohmaterials gesägt

Es ist deutlich zu sehen, wie die Stromdichten mit zunehmender Rauigkeit größer werden. Zwar findet eine allseitige Beschichtung der Proben statt, jedoch scheint der Effekt der reduzierten mittleren freien Weglänge nicht auszureichen, um die Abschattungen durch mikroskopische Unebenheiten auf der Eisenoberfläche auszugleichen. Dementsprechend dürfte auch die minimal notwendige Schichtdicke von 700 nm zur Erzeugung porenfreier Filme stark abhängig sein von der Oberflächenstruktur des Substrats.

5.15 Das freie Korrosionspotenzial der Argon-bestrahlten Fullerenfilme

Das freie Korrosionspotenzial einer Metallelektrode sollte unabhängig sein von der Größe der Elektrodenfläche und daher auch nicht beeinflusst werden vom Bedeckungsgrad einer Metallprobe, welche mit einem nichtleitenden Material beschichtet wurde.

Ist das Schichtmaterial jedoch elektrisch leitend, so kann die Oberfläche der Schicht als große Elektrodenfläche fungieren. Je nachdem, ob eine elektrochemische Teilreaktion am Schichtmaterial beschleunigt oder gehemmt verläuft, verglichen mit dem unbeschichteten Substrat, kann sich das Korrosionspotenzial kathodisch oder anodisch verschieben. Letztendlich entspricht dies einer Erhöhung oder Erniedrigung der Überspannung der elektrochemischen Reaktion.

Dies soll zunächst für die Fullerenproben untersucht werden, welche mit unterschiedlichen Argondosen bestrahlt wurden. Fullerene sind Isolatoren, amorpher Kohlenstoff dagegen kann elektrische Leitfähigkeit zeigen. Mit fortschreitender Dauer der Ionenbestrahlung sollte die Schicht in zunehmendem Maße amorphe Eigenschaften zeigen und wenn die Leitfähigkeit steigt, sollte auch eine Verschiebung des Korrosionspotenzials zu beobachten sein. Die vor Beginn der Zyklovoltammetrie gemessenen freien Korrosionspotenziale sind für unterschiedliche Ionendosen in Abb. 54 dargestellt.

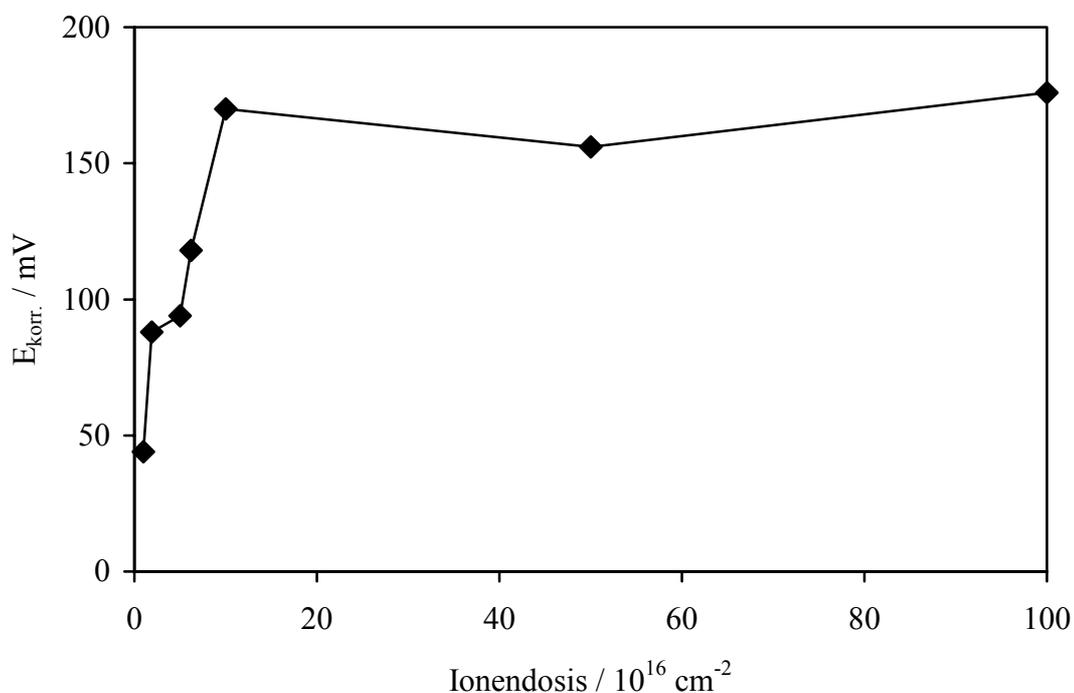


Abb. 54: Das freie Korrosionspotenzial der bestrahlten Fullerenproben in Abhängigkeit von der Ionendosis der Argonionen, gemessen vor Beginn der Zyklovoltammetrie

Es ist deutlich zu sehen, wie sich das Potenzial $E_{\text{kor.}}$ zunächst mit ansteigender Ionendosis anodisch verschiebt. Oberhalb einer Argondosis von 10^{17} cm^{-2} findet jedoch kaum noch eine Veränderung des Potenzials statt. Dieses Ergebnis ist zunächst erstaunlich, da für die Stromdichten zuvor keine Abhängigkeit von der Ionendosis gefunden werden konnte.

Auch für die freien Korrosionspotenziale aus den Zyklovoltammogrammen ergibt sich ein ähnliches Bild. Insgesamt liegen alle Potenziale deutlich kathodischer als vor Beginn der Zyklovoltammetrie, was daran liegt, dass hier die Oxidschicht von der Eisenoberfläche durch Reduktion zu Beginn des ersten Messzyklus entfernt wurde. Wiederum findet man eine zunehmende anodische Verschiebung von $E_{\text{kor.}}$ bis zu einer Ionendosis von 10^{17} cm^{-2} .

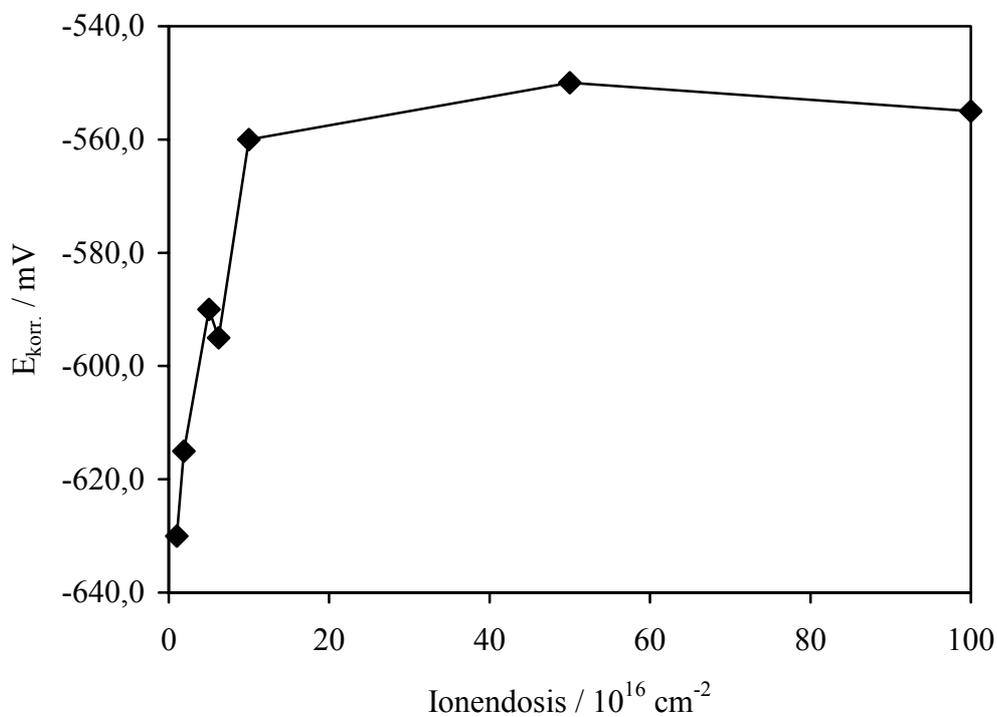


Abb. 55: Das freie Korrosionspotenzial der bestrahlten Fullerenproben in Abhängigkeit von der Ionendosis der Argonionen, entnommen aus den Zyklovoltammogrammen des jeweils ersten Zyklus

Diese Beobachtung passt zu der Erwartung, dass sich die Leitfähigkeit der Schicht mit zunehmendem Ionenbeschuss erhöht, bis zu dem Punkt, an dem das Material vollständig in amorphen Kohlenstoff umgewandelt ist. Dieser Punkt scheint bei einer Dosis von 10^{17} cm^{-2} erreicht zu sein. Jedoch sollte die Reichweite der Argonionen in der Schicht nach den Berechnungen mit SRIM nur ca. 10 nm betragen. Auch wenn dieser Wert nur eine grobe Abschätzung ist, da die exakte Dichte der Fullerenfilme nicht bekannt ist, wurde durch

Raman-Messungen bestätigt, das die Schicht tatsächlich nicht vollständig in amorphen Kohlenstoff umgewandelt wird, sondern in der Nähe des Substrats stets noch intaktes Fulleren zurückbleibt [23]. Um das Korrosionspotenzial des Substrats zu beeinflussen, muss eine Veränderung der Leitfähigkeit jedoch in der gesamten Schicht erfolgen, da ein elektrischer Kontakt zum metallischen Substrat notwendig ist. Da dies hier aber sehr unwahrscheinlich ist, kann die Änderung der Leitfähigkeit allein nicht der Grund für die anodische Verschiebung von $E_{\text{korr.}}$ sein. Zum besseren Verständnis sollen daher zunächst die Korrosionspotenziale der unbestrahlten Proben betrachtet werden.

5.16 Das freie Korrosionspotenzial der Fullerenfilme

In Abb. 56 ist der Verlauf des freien Korrosionspotenzials für unterschiedlich dicke Fullerenfilme unmittelbar vor Beginn der Zyklovoltammetrie über einen Zeitraum von 5 min dargestellt.

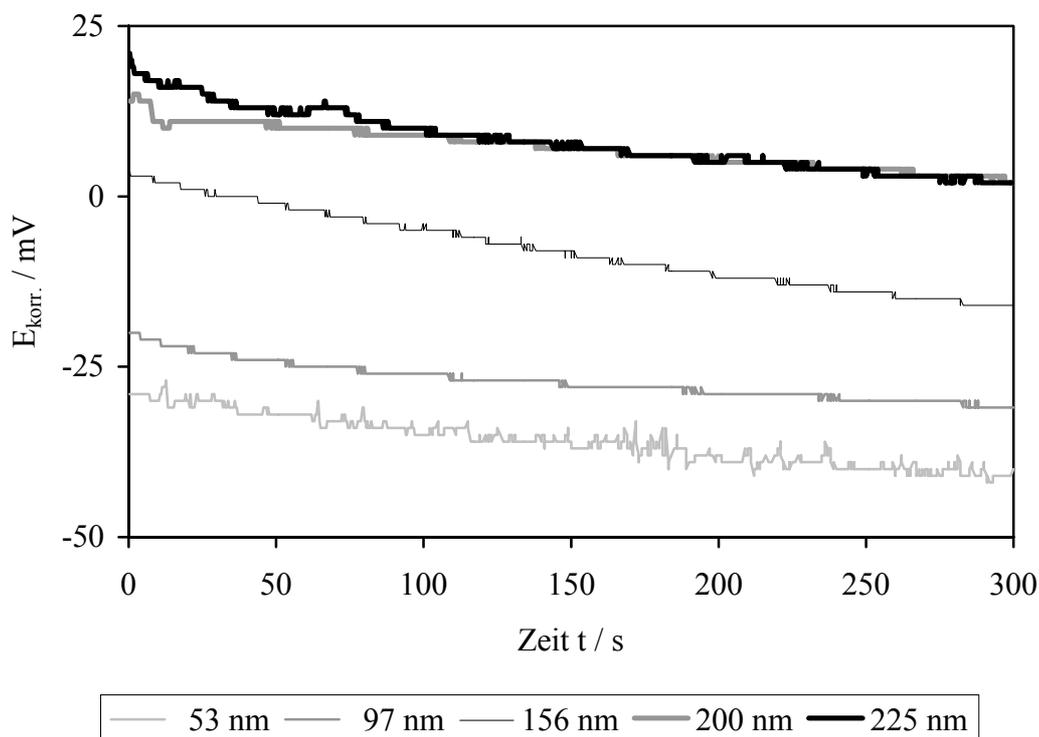


Abb. 56: Verlauf von $E_{\text{korr.}}$ über 5 Minuten vor Beginn der Zyklovoltammetrie von Eisenproben, bedampft mit unterschiedlich dicken Fulleren-schichten

Obwohl Fullerene Isolatoren sind [91], zeigt sich erneut eine deutliche anodische Verschiebung der Potenziale. Da die Fullerene nicht an einer elektrochemischen Reaktion

teilnehmen und durch ihre isolierenden Eigenschaften auch nicht als Elektrode dienen können, sollte das freie Korrosionspotenzial eigentlich konstant sein und keinem Einfluss seitens der Filmdicke unterliegen. Die Verschiebung ist jedoch umso stärker, je dicker die abgeschiedene Schicht ist, wobei der Unterschied in den Potenzialverschiebungen zwischen einer Filmdicke von 200 nm und 225 nm nur noch sehr gering ist.

Der Vergleich der Potenziale, gemessen vor Beginn der Zyklovoltammetrie, wie zuvor bei den bestrahlten Proben, ist zulässig, da alle Proben aus Abb. 56 wie auch jene aus Abb. 54 aus jeweils dem gleichen Polierprozess stammen, also eine vergleichbare Oberfläche aufweisen sollten, vor allem in Hinsicht auf die Dicke der Oxidschicht. Noch besser geeignet sind jedoch die Potenziale aus den Zyklovoltammogrammen, da hier der Einfluss der Oxidschicht eliminiert ist, welche durch Reduktion zu Beginn des ersten Messzyklus entfernt wird (Abb. 57).

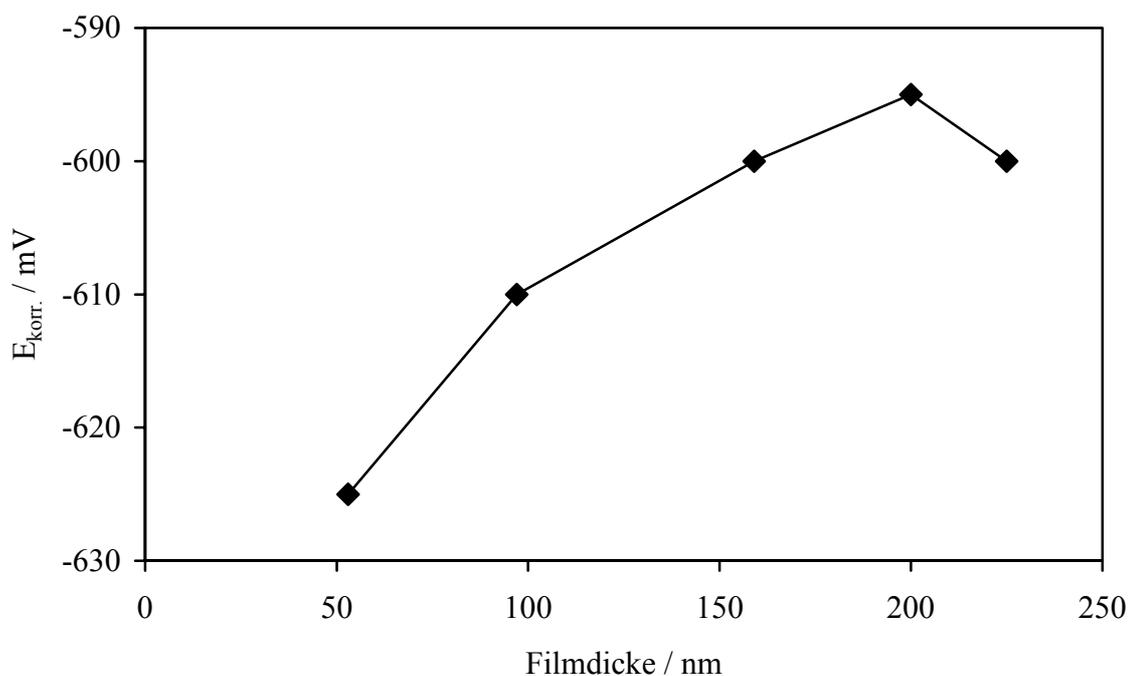


Abb. 57: Das freie Korrosionspotenzial von Eisenproben, bedampft mit unterschiedlich dicken Fullerenschichten; entnommen aus den Zyklovoltammogrammen

Wieder wird der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Verschiebung des Korrosionspotenzials in anodische Richtung deutlich. Vergleicht man die Abhängigkeit der Stromdichten im ersten Zyklus von der Filmdicke (Abb. 37), wird der fast spiegelbildliche Kurvenverlauf auffällig. Es hat den Anschein, als zeige die Probe mit der geringsten Porosität auch das am stärksten anodisch verschobene Korrosionspotenzial. Wie dieser Sachverhalt zu erklären ist, soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

5.17 Die Verschiebung von $E_{\text{kor.}}$ bei nichtleitenden Schichten

Die Messung der Auflösestromdichten beschichteter und unbeschichteter Materialien ist eine Methode, die häufig angewendet wird, um die Schutzwirkung eines neuen Beschichtungsmaterials zu untersuchen, z.B. die Korrosionsbeständigkeit von Titanitridschichten zur Beschichtung von Gläsern [92]. Aber auch das Korrosionsverhalten massiver Materialien lässt sich untersuchen, z.B. nach Behandlung mittels Ionenimplantation [93].

Für ein beschichtetes Substrat funktioniert die Methode, weil die Auflösestromdichte proportional zur freien Elektrodenoberfläche ist, also dem gesamten Anteil der Metalloberfläche, welcher durch die Poren Kontakt mit dem Elektrolyten hat (Abb. 58).

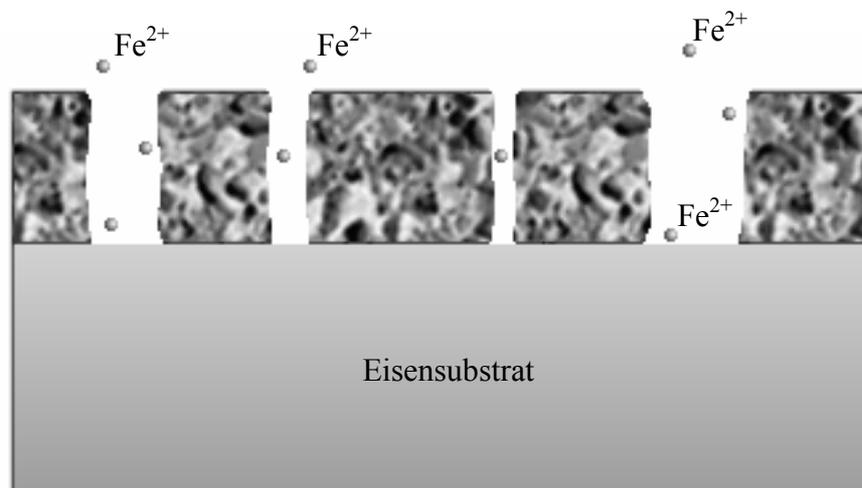


Abb. 58: Schema einer porösen, inerten Schutzschicht mit zylindrischen Poren

Auch Messungen des freien Korrosionspotenzials sind üblich; bei der Interpretation der beobachteten Verschiebungen beschränkt man sich jedoch auf die Betrachtung der Veränderung der Oberflächenzusammensetzung oder Belegung mit elektrochemisch aktiven Spezies, Korrosionsprodukten usw. [94].

Ist das Schichtmaterial elektrisch leitend, ist dies auch sinnvoll, da sich unter diesen Umständen ein Mischpotenzial ausbildet, welches zwischen dem Korrosionspotenzial und dem Potenzial des reinen Schichtmaterials liegt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Potenzial von reinem Kohlenstoff, ob diamantartig oder Graphit, kein Korrosionspotenzial darstellt, da der Kohlenstoff nicht aktiv korrodiert. Vielmehr agiert

der Kohlenstoff nur als Redoxelektrode, deren Potenzial von den in der Lösung vorhandenen Reaktanden bestimmt wird. Eine Verschiebung von $E_{\text{kor.}}$ in positive Richtung bei einem mit Kohlenstoff beschichteten Metall kann daher nicht gleichgesetzt werden mit einem elektrochemisch edleren Grundmaterial, was jedoch in der Literatur mitunter verwechselt wird [95].

Weiterhin ist die tatsächliche Leitfähigkeit der abgeschiedenen Kohlenstoffschichten häufig gar nicht bekannt. Amorpher, bzw. diamantartiger Kohlenstoff kann je nach Herstellungsbedingungen isolierende Eigenschaften zeigen oder sich wie ein Halbmetall verhalten. Meist ist die Leitfähigkeit eher gering, sie kann aber durch den Einbau von Metallen oder Stickstoff in die Schicht um einige Größenordnungen erhöht werden [96]. Dementsprechend schwierig ist eine Erklärung von Veränderungen des freien Korrosionspotenzials, wenn viele Einflussfaktoren gleichzeitig zusammenwirken. An dieser Stelle soll daher nur der Einfluss einer porösen, inerten, elektrochemisch nicht aktiven Schicht auf das Korrosionspotenzial des darunter liegenden Substrats diskutiert werden.

Das freie Korrosionspotenzial $E_{\text{kor.}}$ ist unabhängig von der Größe der Elektrodenfläche, was durch die Messungen der unbeschichteten Eisenproben bestätigt wurde (siehe Kapitel 5.6), die sich in ihrer Fläche unterschieden, aber alle ein Korrosionspotenzial um 770 ± 5 mV zeigten.

Das Aufbringen einer inerten Schicht auf die Metalloberfläche scheint aber nun eine Verschiebung des Potenzials in anodische Richtung zur Folge zu haben, die umso stärker ist, je dicker die Schicht wird. Dies zeigt sich am Beispiel der Fullerenschichten, welche elektrisch nichtleitend sind, wodurch eine Potenzialänderung durch Ausbildung eines Mischpotenzials ausgeschlossen werden kann. Und auch die Verschiebung von $E_{\text{kor.}}$ bei den ionenbestrahlten Fullerenschichten kann nicht über eine Erhöhung der Leitfähigkeit erklärt werden, da die Fullerenschicht im unteren Bereich, an der Grenze zum Substrat, intakt und nichtleitend bleibt.

Die Vorstellung einer porösen Schicht nach Abb. 58 ist für das Verständnis dieser Ergebnisse nicht hilfreich, denn auch wenn eine dickere Schicht eine geringere Porosität aufweist, sollte dies keinen Einfluss auf $E_{\text{kor.}}$ haben, da mit einer geringeren Porosität nur die freie Fläche an unbeschichtetem Eisen abnimmt, $E_{\text{kor.}}$ jedoch müsste konstant bleiben. Das Bild in Abb. 58 ist jedoch stark vereinfacht, denn in der Realität werden die Poren in einer dünnen Schicht nicht aus zylindrischen Kanälen bestehen, die senkrecht durch die Schicht verlaufen. Gerade bei den aufgedampften Fullerenschichten ist es viel

wahrscheinlicher, dass sich die Fullerene als relativ locker gebundenes Netzwerk auf dem Eisensubstrat abscheiden. Und auch bei anderen, aus der Gasphase abgeschiedenen Kohlenstoffschichten kommt eine netzwerkartig verzweigte Mikroporosität der Realität näher, solange keine größeren Defekte, z.B. durch Verunreinigung der Substratoberfläche mit Staubpartikeln vorliegen. In Abb. 59 ist dies schematisch dargestellt.

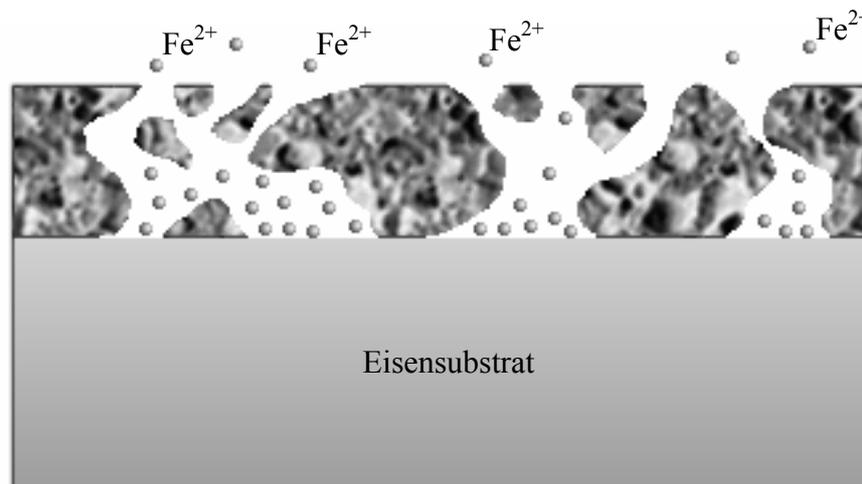


Abb. 59: Schema einer inerten, mikroporösen Schutzschicht; die Poren verlaufen nicht senkrecht, sondern sind netzwerkartig miteinander verbunden

In diesem Fall werden die gelösten Eisenionen im Gegensatz zur unbeschichteten Probe durch Diffusion nicht so schnell von der Metalloberfläche wegtransportiert. Je enger und verzweigter die Poren sind, umso mehr Eisenionen reichern sich in der Pore vor der Substratoberfläche an. Es liegt nun der Fall einer Metallelektrode vor, welche im Gleichgewicht steht mit ihren Ionen in der Lösung. Für eine Abschätzung der Auswirkung einer Konzentrationserhöhung der Ionen in der Lösung auf die Potenziale kann man die Gleichgewichtsbedingung (3.8) für ein Metall mit seinen Ionen in der Lösung zu Hilfe nehmen.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(M_{ox})}{a(M_{red})} \quad (3.8)$$

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass E größer wird bei einer Erhöhung der Fe²⁺-Aktivität und sich das Potenzial also anodisch verschiebt.

Anschaulich lässt es sich so formulieren: Befinden sich Eisenionen in der Lösung vor der Metalloberfläche, so baut sich zwischen beiden Phasen eine elektrische Potenzialdifferenz auf, die einer weiteren Eisenauflösung entgegenwirkt. Die anodische Teilreaktion wird dadurch gehemmt, was in einer höheren Überspannung, bzw. Verschiebung zu anodischerem Potenzial resultiert.

Je größer also die Diffusionsbarriere durch die Poren ist, umso weiter wird das Korrosionspotenzial in anodische Richtung verschoben. Damit ist neben der Auflösestromdichte auch die Verschiebung des freien Korrosionspotenzials eine weitere Größe, welche durch die Porosität einer nichtleitenden Schicht beeinflusst wird.

Das Korrosionspotenzial wird nicht beeinflusst von der Größe der Eisenoberfläche, stattdessen jedoch von der Gestalt der Poren in der Schicht. Es liefert auf diese Weise komplementäre Informationen über die Porosität der abgeschiedenen Schicht, solange diese elektrochemisch inaktiv ist. Ähnlich wie bei der Stromdichte wird auch hier nur die über die ganze Probenoberfläche gemittelte Porosität erfasst. Es kann keine Aussage über einzelne Poren gemacht werden.

Allerdings sollte eine Aussage möglich sein, ob sich die Porosität einer Schicht im wesentlichen aus vielen kleinen Löchern oder aber wenigen, dafür großen Defekten zusammensetzt. Letzteres wäre z.B. dann der Fall, wenn eine Probe zwar niedrige Stromdichten, aber ein im Vergleich zum unbeschichteten Material kaum anodisch verschobenes Korrosionspotenzial besitzt.

Die Ergebnisse der bestrahlten Fullerenproben werden jetzt verständlich. Der Beschuss mit Argonionen verändert die Schicht nur im obersten Bereich (Abb. 60). Die Fullerenmoleküle werden fragmentiert, neue Bindungen entstehen, und es bildet sich im oberen Schichtbereich ein dichteres Netzwerk aus amorphem Kohlenstoff mit einer reduzierten Porosität, die eine Potenzialverschiebung zur Folge hat. Auf die Stromdichte hat dies jedoch keinen Einfluss, da die freie Eisenoberfläche an der Grenze von Substrat und Schicht unverändert bleibt, da die Ionen nicht bis dorthin vordringen. Dies konnte auch durch Raman-Messungen bestätigt werden [23].

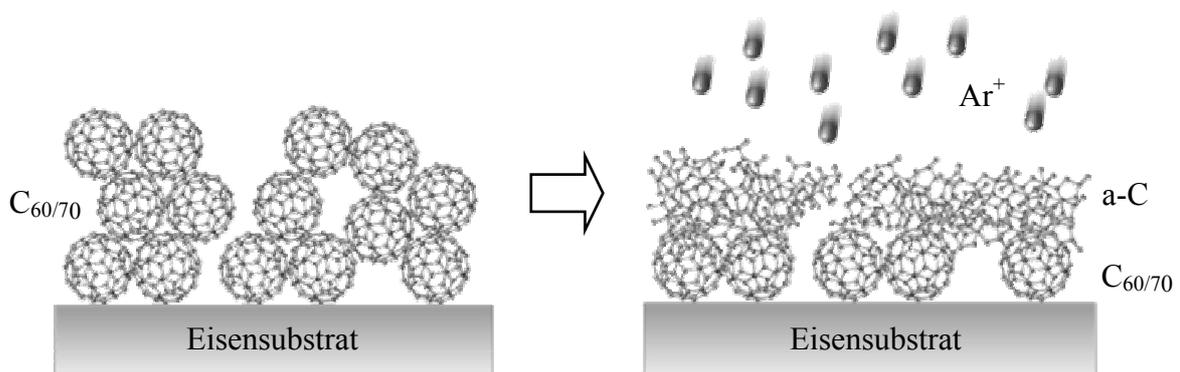


Abb. 60: Schema des Bestrahlungsprozesses der Fullerenschichten: der Beschuss mit Argonionen mit 2 kV bewirkt eine Fragmentierung der Fullerenmoleküle und Bildung einer Zone aus amorphem Kohlenstoff (a-C). Die Eindringtiefe der Ionen ist zu gering, um die Schicht vollständig in amorphem Kohlenstoff umzuwandeln.

Bei den aufgedampften Fullerenfilmen dagegen werden mit zunehmender Bedampfung und wachsender Schichtdicke vorhandene Poren verengt, was zu einer anodischen Verschiebung von E_{kor} führt. Einige Poren werden sogar ganz verschlossen, was eine Verringerung der freien Eisenoberfläche und damit auch niedrigere Stromdichten zur Folge hat. Dadurch wird auch der beinahe spiegelbildliche Verlauf der Kurven verständlich (siehe Abb. 37 und Abb. 57).

An diesen beiden Beispielen wird besonders gut deutlich, wie sich die Informationen aus beiden Messgrößen ergänzen, vorausgesetzt, es handelt sich um ein elektrochemisch inaktives Schichtmaterial. Speziell beim Eisen als Substratmaterial muss berücksichtigt werden, dass die Metalloberfläche immer mit einer Oxidschicht überzogen ist, deren Dicke von der Vorbehandlung, z.B. Politur abhängig ist. Daher können die Korrosionspotenziale nur von solchen Proben verglichen werden, deren Oberflächen der gleichen Vorbehandlung unterzogen wurden, d.h., Proben, welche aus dem gleichen Polierprozess stammen.

Günstiger ist es daher, die Potenziale den Zyklovoltammogrammen zu entnehmen. Hier wird die Oxidschicht im kathodischen Bereich reduziert, was sich dadurch bemerkbar macht, dass die Korrosionspotenziale aus den Zyklovoltammogrammen sehr viel weiter im kathodischen Bereich liegen, als die Potenziale, welche unmittelbar vor Beginn der Zyklovoltammetrie gemessen wurden. Der Vorteil ist, dass auf diese Weise auch Proben aus unterschiedlichen Polierprozessen miteinander verglichen werden können.

5.18 Einfluss des Plasmagases auf $E_{\text{kor.}}$ bei den bestrahlten $C_{60/70}$ -Schichten

Bei der Betrachtung der Stromdichten von Fullerschichten, welche mit Argon- bzw. Heliumionen bei unterschiedlich hohen Vorspannungen bestrahlt wurden, zeigten die Proben für eine negative Spannung von 500 V die beste Stabilität und geringste Porosität. Für Argon wurden gegenüber Helium leicht erniedrigte Stromdichten gefunden, was darauf hindeutet, dass die Porosität bei der Bestrahlung mit den schwereren Argonionen geringer wird als mit den leichten Heliumionen (siehe Kapitel 5.10).

Die Korrosionspotenziale vor Beginn der Zyklovoltammetrie unterstützen dieses Bild, auch hier findet man im Falle von Argon positivere Werte als bei einer Bestrahlung mit Helium (Abb. 61).

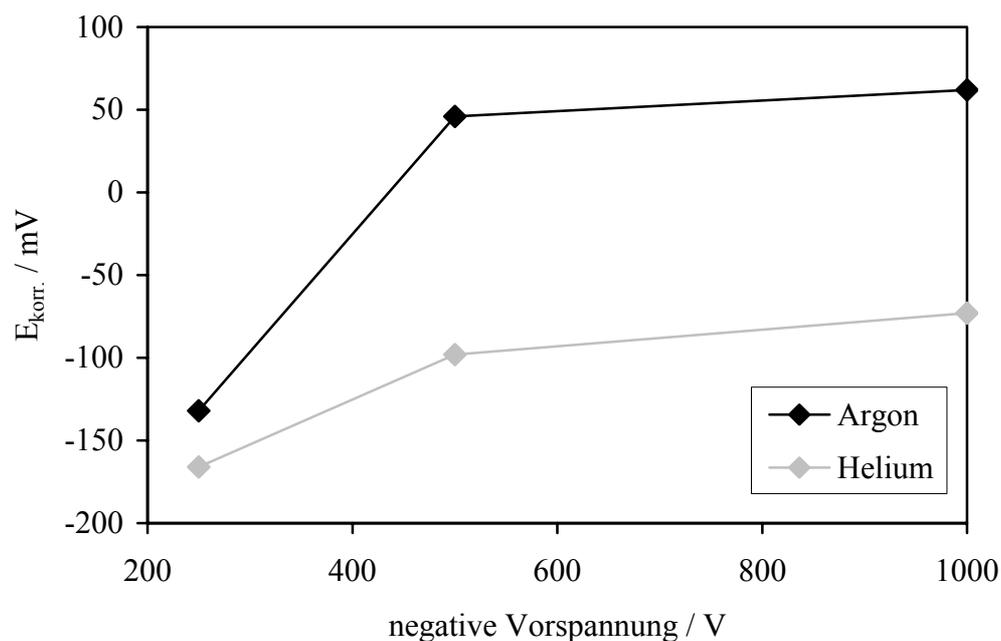


Abb. 61: Das Korrosionspotenzial vor Beginn der Zyklovoltammetrie in Abhängigkeit von der negativen Vorspannung am Probenhalter für unterschiedliche Plasmagase

Für beide Gase führt die Steigerung der Vorspannung zu anodischeren Korrosionspotenzialen, wobei Werte über 500 V keine große Veränderung zur Folge haben. Die Stromdichten (siehe Abb. 43) werden bei Spannungen über 500 V wieder größer, was darauf schließen lässt, dass die Poren im Mittel zwar kleiner werden, aber stressbedingt zusätzliche Risse in der Schicht entstehen.

Die Auswertung der Korrosionspotenziale aus den Zyklovoltammogrammen liefert das gleiche Ergebnis:

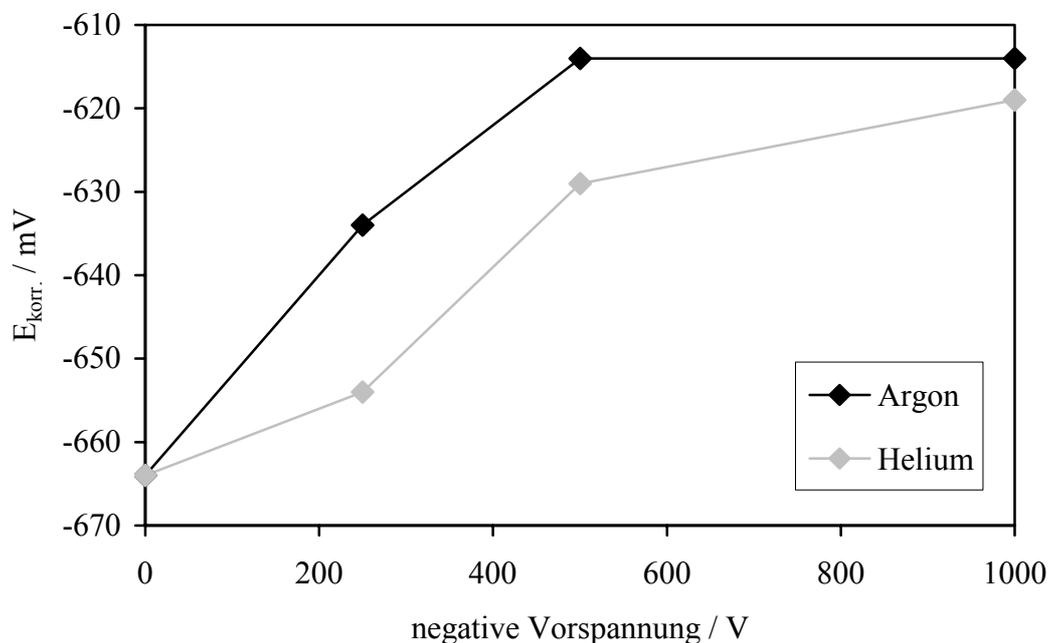


Abb. 62: Das Korrosionspotenzial aus den Zyklovoltammogrammen in Abhängigkeit von der negativen Vorspannung am Probenhalter für unterschiedliche Plasmagase

Die Probe mit einer Spannung von 0 V ist eine nicht bestrahlte Probe aus einem früheren Polierprozess und wurde deshalb in Abb. 61 nicht berücksichtigt.

Auch hier erkennt man wieder den Anstieg der Potenziale bei höheren Spannungswerten. Oberhalb von 500 V scheint kaum noch eine Veränderung der Porosität zu erfolgen, die Potenziale verschieben sich nur noch geringfügig.

5.19 Die Korrosionspotenziale unterschiedlich dicker PPX-Schichten

Im Gegensatz zu den PACVD-Schichten kann für die polymeren PPX-Filme definitiv ausgesagt werden, dass sie Isolatoren sind, elektrochemisch also inaktiv. Die freien Korrosionspotenziale sollten daher ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die bei den aufgedampften Fullerenschichten. Da die Polymerfilme auf Eisensubstraten abgeschieden wurden, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten poliert wurden, sind an dieser Stelle die Zyklovoltammogramme dargestellt (Abb. 63).

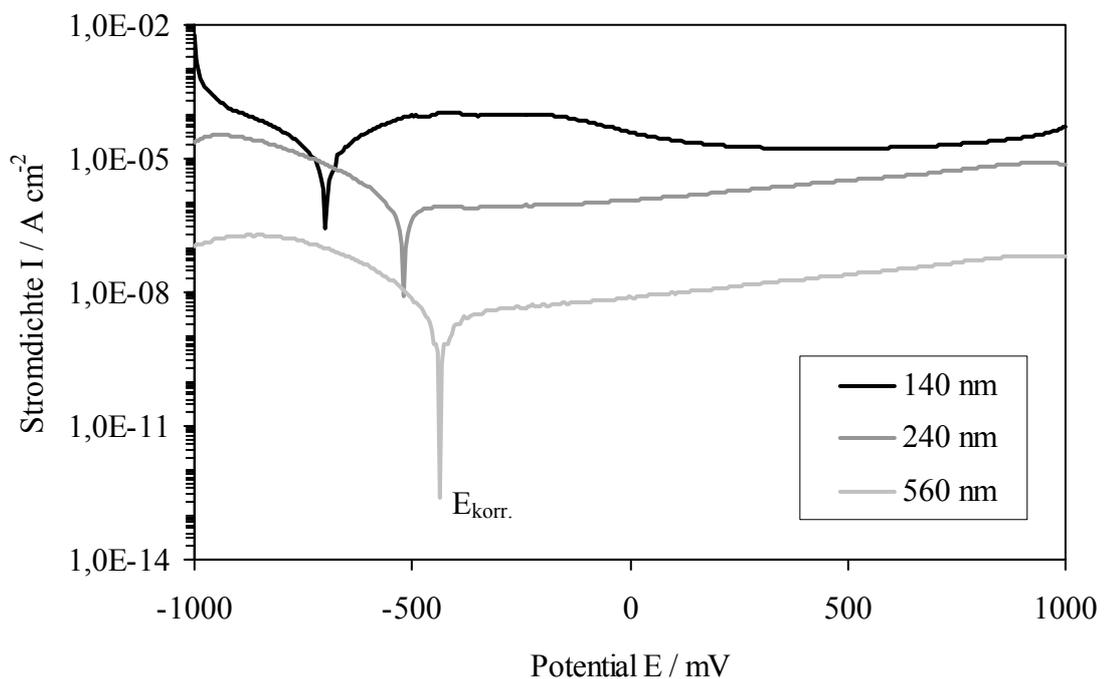


Abb. 63: Zyklovoltammogramme der ersten Zyklushälfte im jeweils ersten Messzyklus für PPX-Proben mit unterschiedlicher Filmdicke

Auch hier findet man erneut eine Verschiebung von $E_{\text{korr.}}$ zu positiveren Werten, welche einher geht mit einer Absenkung der Stromdichten, und zwar in dem Maße, wie die Schichtdicke zunimmt und die Porosität geringer wird. Für die PPX-Filme kann eine Änderung der Leitfähigkeit oder eine Mischpotenzialbildung ausgeschlossen werden. Als Erklärung für die Potenzialverschiebung kommt nur eine kinetische Hemmung der Diffusion der gelösten Ionen in Frage, bedingt durch eine geringere Porosität der dickeren Polymerschichten.

Zur besseren Übersicht sind die Korrosionspotenziale in Abb. 64 noch einmal gegen die Schichtdicke aufgetragen.

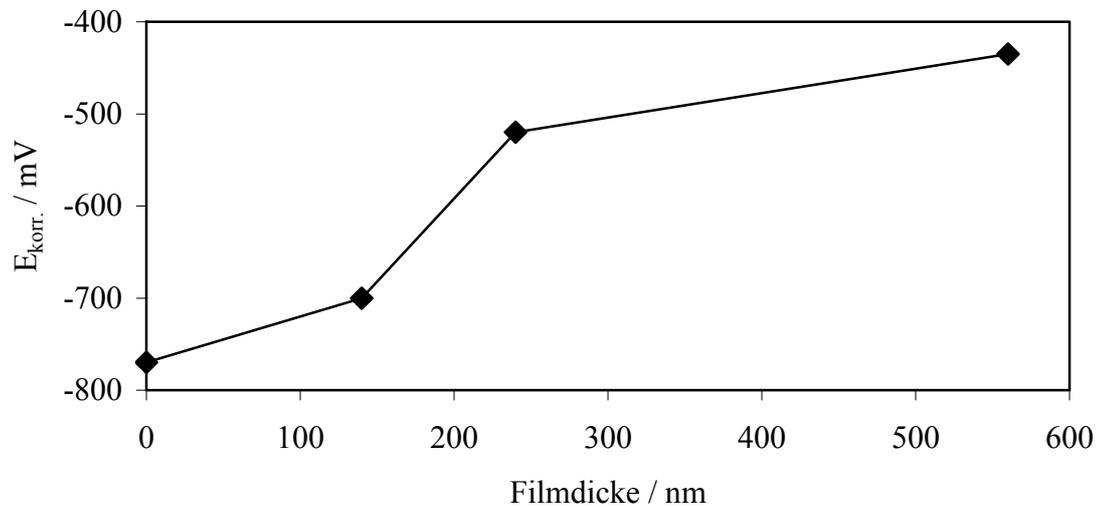


Abb. 64: Das freie Korrosionspotenzial in Abhängigkeit von der Dicke der PPX-Schichten im ersten Messzyklus; als Referenz für den Wert 0 dient der Mittelwert der polierten, unbeschichteten Eisenproben von -770 mV

Der stetige Anstieg von $E_{\text{kor.}}$ mit zunehmender Schichtdicke der Polymerschicht ist hier deutlich zu erkennen.

5.20 Der Einfluss der Substratstruktur auf das Korrosionspotenzial

Bei der Auswertung der Stromdichten zeigte sich, dass die Substratstruktur einen merklichen Einfluss auf die Abscheidung des Polymers ausübt. Abschattungen können bei rauen Oberflächen zu einer erhöhten Porosität der Schichten führen.

Der Trend, dass mit zunehmender Rauigkeit auch die Porosität wächst, wird durch die Verschiebung der Korrosionspotenziale bestätigt (siehe Abb. 65).

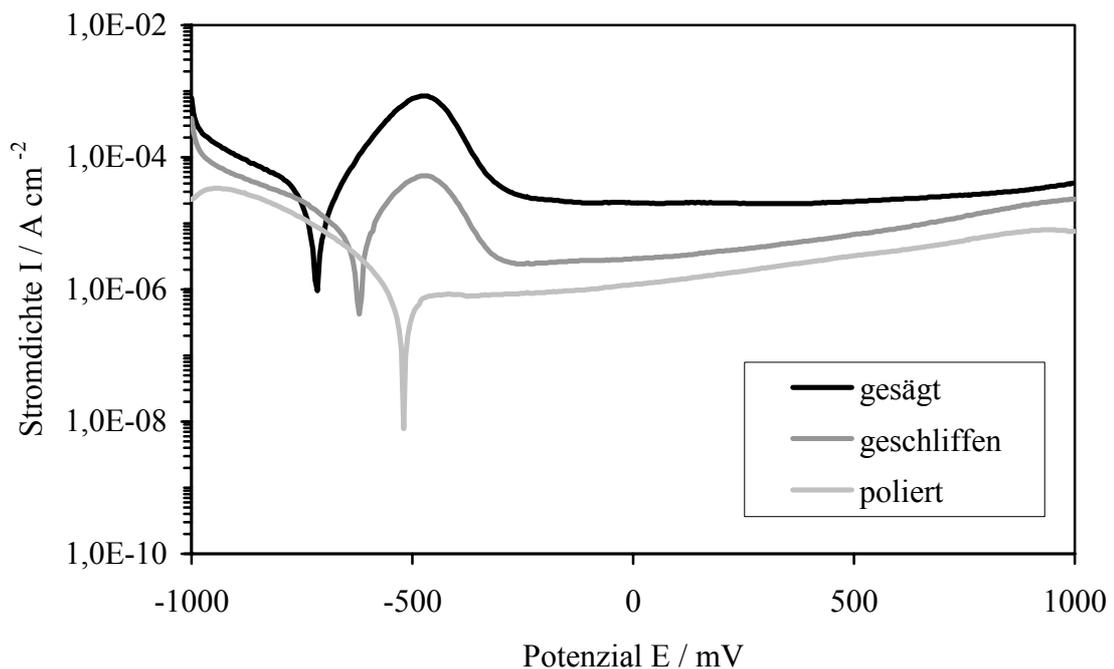


Abb. 65: Zyklovoltammogramme der ersten Zyklushälfte im jeweils ersten Messzyklus für PPX-Proben mit unterschiedlich vorbehandelten Substraten

Die polierte Probe hat das positivste Korrosionspotenzial, da die PPX-Schicht hier die geringste Porosität aufweist. Am weitesten kathodisch liegt die direkt vom Stab gesägte Probe. Die Rauigkeit der Oberfläche ist sehr groß, damit sind die Abschattungseffekte während des Beschichtungsprozesses bei dieser Probe besonders ausgeprägt, was sich in der Bildung einer sehr porösen Schicht auswirkt.

5.21 Der Rückscan der zykl voltammetrischen Messungen

Bisher erfolgte die Auswertung der Zyklovoltammogramme nur anhand der ersten Zyklushälfte, also des Scans in positive Richtung. Der Grund dafür ist, dass bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s die gelösten Eisenionen bereits größtenteils aus dem Raum um die Metalloberfläche heraus diffundiert sind, bevor der Rückscan einsetzt. Daher ist das Stromdichtemaximum für die Rückabscheidung von Eisen kaum ausgeprägt, so dass die Beurteilung der Porosität der Schichten ausschließlich anhand der ersten Zyklushälfte erfolgte (siehe Abb. 32). Dieses Verfahren ist durchaus üblich und wird auch in der Literatur zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften bzw. der Porosität so angewandt [16], [17], [21].

Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass im Rückscan teilweise Ereignisse auftreten wie z.B. vorübergehende Vorzeichenwechsel der Stromdichten, die bisher nicht erklärt werden konnten. Da sie aber häufig nicht reproduzierbar und im Stromumsatz, gemessen an der Metallauflösung, meist sehr klein sind, wurde auf eine Deutung bisher verzichtet.

Im Zusammenhang mit dem vorgestellten Modell zur Erklärung der positiven Potenzialverschiebung soll der Rückscan jedoch mit einbezogen werden. Das Modell beschreibt, dass es in den Poren zu einer Anreicherung von Eisenionen kommt, da deren Diffusion durch die eng vernetzten Poren mehr oder weniger stark gehemmt ist. Diese Konzentrationserhöhung sollte daher auch im Rückscan als vergrößertes Stromdichtemaximum zu erkennen sein. Da in sehr engen oder kleinen Poren nur wenig Eisen in Lösung geht, kann sich auch nur ein entsprechend kleiner Teil wieder abscheiden. Daher ist nicht die absolute Höhe des Maximums von Bedeutung, sondern vielmehr das Verhältnis der Maxima aus abgeschiedenem und zuvor aufgelöstem Eisen.

Wenn das Modell richtig ist, sollte eine geringere Porosität eine Zunahme des Abscheidemaximums $I_{Rück}$ aus der zweiten Zyklushälfte im Verhältnis zum Auflösemaximum I_{Hin} aus der ersten Zyklushälfte zur Folge haben. Dies soll im Folgenden für die Fullerenschichten und die PPX-Filme untersucht werden.

5.21.1 Das Verhältnis von $I_{Rück} / I_{Hin}$ der Fullerenschichten

Zur Veranschaulichung sind die Stromdichtemaxima der Rückabscheidung von Eisen in Abb. 66 für unterschiedlich dicke Fullerenschichten dargestellt. Durch die Umkehr der Vorschubsrichtung kehrt sich auch das Vorzeichen der Stromdichte um, so dass die Maxima im Rückscan als Minimum erscheinen.

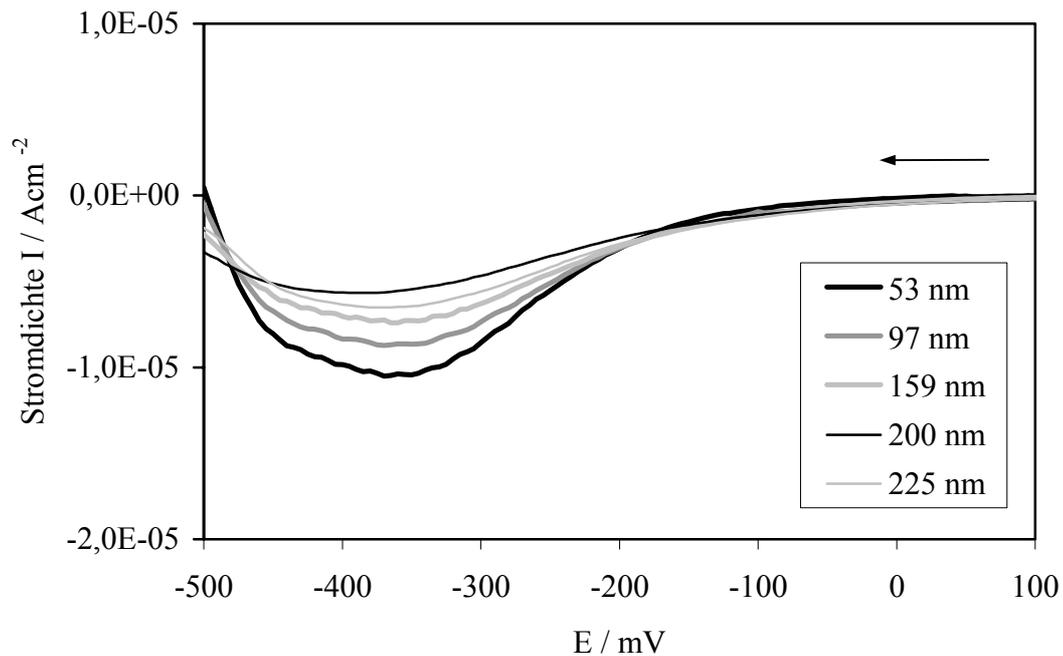


Abb. 66: Ausschnitt aus dem Zyklovoltammogramm für die zweite Zyklushälfte im ersten Messzyklus; gezeigt ist das Maximum der Rückabscheidung der Eisenionen

Die Stromdichten sind nicht auf die Probenfläche normiert, da dies bei der Quotientenbildung der beiden Peaks nicht notwendig ist. Zunächst fällt auf, dass die Stromdichten den schon bekannten Trend aus dem Vorwärtsscan wiedergeben. Je dicker die Schicht und geringer ihre Porosität wird, umso kleiner fällt das Stromdichtemaximum aus. Dies ist nicht verwunderlich, da kleinere Auflösestromdichten zwangsläufig auch kleinere Stromdichten in der Abscheidung zur Folge haben müssen.

Entscheidend zur Überprüfung des Modells ist das Verhältnis der beiden Peaks. Für die unterschiedlichen Filmdicken sind die Werte für I_{Hin} und $I_{Rück}$ sowie deren Verhältnis in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Verhältnis der Stromdichtemaxima aus Vorwärts- und Rückscan für unterschiedlich dicke Fullerschichten

<i>Probe</i>	<i>Schichtdicke / nm</i>	I_{Hin} / Acm^{-2}	$I_{Rück} / Acm^{-2}$	$ I_{Rück} / I_{Hin} $
43	0	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$-3,80 \cdot 10^{-5}$	0,02
01	53	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$-3,36 \cdot 10^{-6}$	0,09
02	97	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$-2,79 \cdot 10^{-6}$	0,18
03	159	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$-2,22 \cdot 10^{-6}$	0,29
04	200	$3,07 \cdot 10^{-6}$	$-1,87 \cdot 10^{-6}$	0,61
05	225	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$-1,89 \cdot 10^{-6}$	0,41

Als Referenz für eine unbeschichtete Oberfläche dient die Reinst Eisenprobe Nr. 43 (vergleiche auch Abb. 32) In Abb. 67 sind die Verhältnisse von $I_{Rück}$ und I_{Hin} noch einmal grafisch in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt.

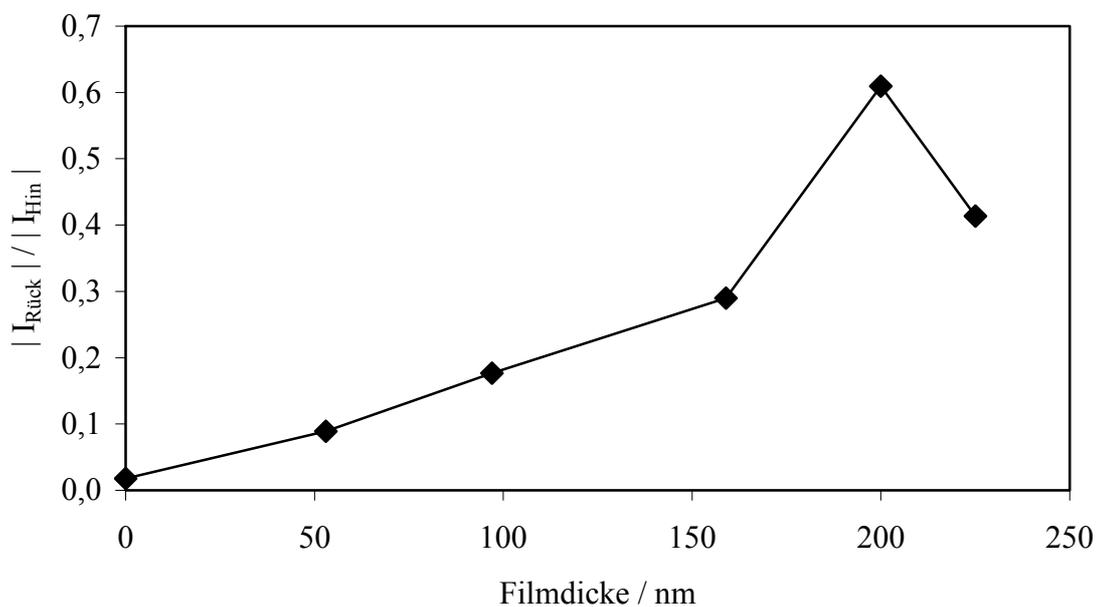


Abb. 67: Verhältnis der Stromdichtepeaks aus Rück- und Vorwärtsscan in Abhängigkeit von der Filmdicke

Wie man sieht, werden die Erwartungen aus dem Modell durch die Peakverhältnisse der Stromdichten aus Rück- und Vorwärtsscan bestätigt. Je geringer die Porosität der Proben wird, desto größer wird das Verhältnis $I_{Rück}$ und I_{Hin} .

5.21.2 Das Verhältnis von $I_{\text{Rück}} / I_{\text{Hin}}$ der bestrahlten Fullerschichten

Für die mit Argon bestrahlten Fullerenproben sind die Peaks aus dem Rückscan in Abb. 68 dargestellt. Die Kurve der Probe mit einer Dosis von $6,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist ein Beispiel für die unregelmäßigen Vorzeichenwechsel, welche zuweilen unvermittelt und nicht reproduzierbar im Rückscan auftreten und die Auswertung erschweren. Bei der Probe mit einer Dosis von $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ kann kein Maximum abgelesen werden, hier wurde der Wert der Stromdichte abgeschätzt, indem der Wert bei demjenigen Potenzial gewählt wurde, bei welchem das Maximum der vorigen Proben gefunden wurde.

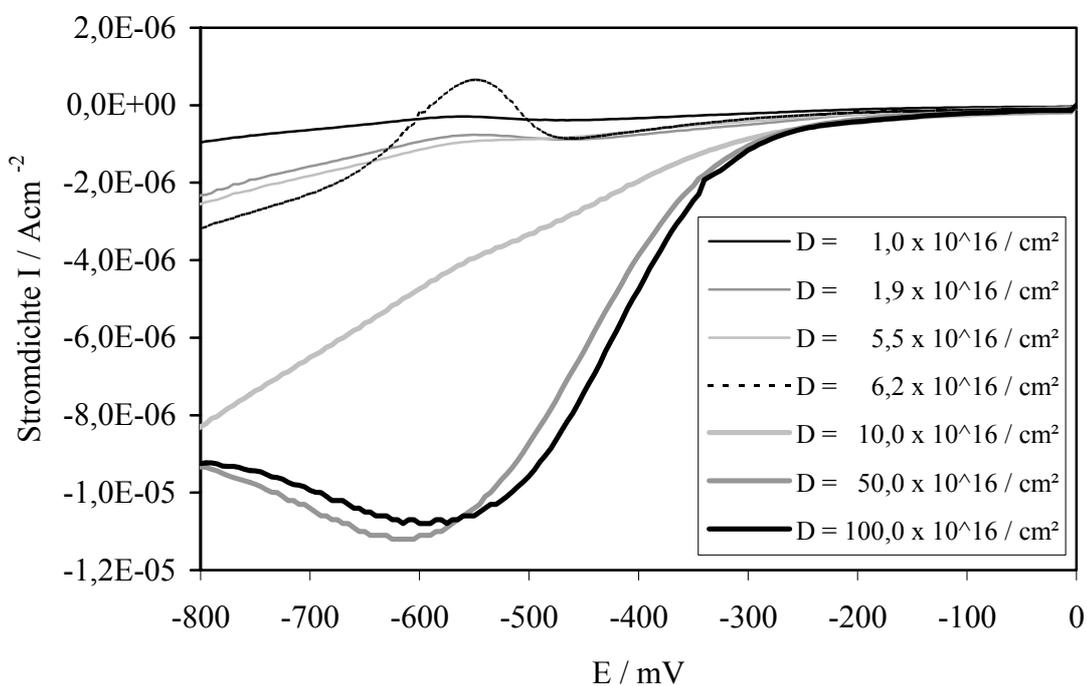
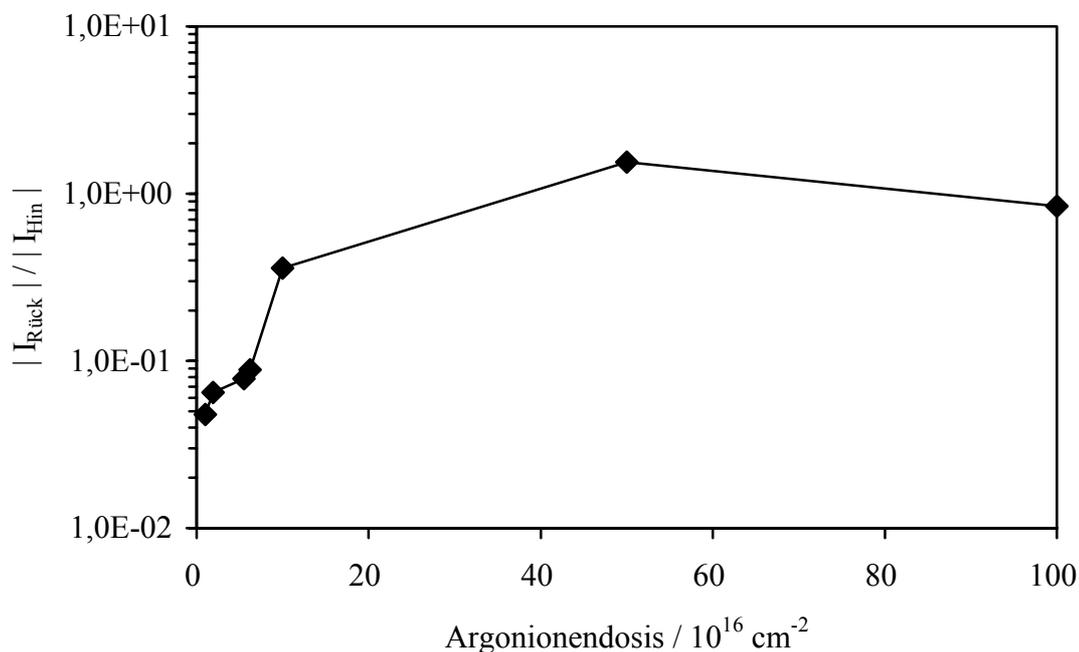


Abb. 68: Ausschnitt aus dem Zyklovoltammogramm für die zweite Zyklushälfte im ersten Messzyklus; gezeigt ist das Maximum der Rückabscheidung der Eisenionen für die bestrahlten Fullerenproben

Tabelle 12: Verhältnis der Stromdichtemaxima aus Vorwärts- und Rückscan für die bestrahlten Fullerschichten

<i>Probe</i>	<i>Ionendosis D / cm⁻²</i>	<i>I_{Hin} / Acm⁻²</i>	<i>I_{Rück} / Acm⁻²</i>	<i> I_{Rück} / I_{Hin} </i>
06	$1,0 \cdot 10^{16}$	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$-3,86 \cdot 10^{-7}$	0,05
07	$1,9 \cdot 10^{16}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$-8,84 \cdot 10^{-7}$	0,06
08	$5,5 \cdot 10^{16}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$-8,28 \cdot 10^{-7}$	0,08
09	$6,2 \cdot 10^{16}$	$9,71 \cdot 10^{-6}$	$-8,59 \cdot 10^{-7}$	0,09
10	$1,0 \cdot 10^{17}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$	$-2,99 \cdot 10^{-6}$	0,36
11	$5,0 \cdot 10^{17}$	$7,26 \cdot 10^{-6}$	$-1,12 \cdot 10^{-5}$	1,54
12	$1,0 \cdot 10^{18}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$-1,08 \cdot 10^{-5}$	0,84

Die grafische Darstellung in Abb. 69 erfolgt im logarithmischen Maßstab, da die Werte der Peakverhältnisse hier mehrere Größenordnungen umfassen.

**Abb. 69:** Verhältnis der Stromdichtepeaks aus Rück- und Vorwärtsscan in Abhängigkeit von der Argonionendosis

Auch hier wächst das Peakverhältnis, je weiter die Porosität der Schicht durch die Bestrahlung abnimmt.

5.21.3 Das Verhältnis von $I_{Rück} / I_{Hin}$ der PPX-Schichten

Auch bei den PPX-Proben nimmt die Größe der Stromdichtepeaks im Rückscan mit zunehmender Schichtdicke (abnehmender Porosität) zu (Abb. 70).

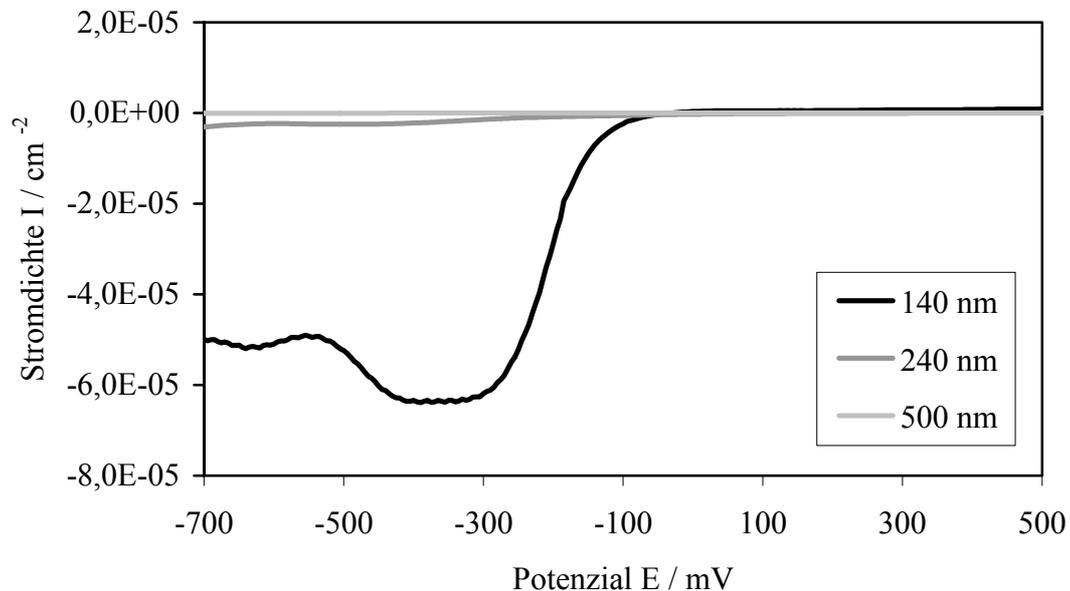


Abb. 70: Ausschnitt aus den Zyklovoltammogrammen für die PPX-Proben mit unterschiedlicher Filmdicke; dargestellt für die zweite Zyklushälfte im ersten Messzyklus

Bei den Proben oberhalb 240 nm werden die Peaks so klein, dass eine Auswertung sehr schwierig wird, die Werte wurden durch die jeweils höchsten aus Vorwärts- und Rückwärtsscan angenähert. Der Trend findet sich jedoch auch hier wieder, dass das Peakverhältnis steigt, wenn die Porosität mit der Schichtdicke zunimmt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Verhältnis der Stromdichtemaxima aus Vorwärts- und Rückscan für die PPX-Proben mit unterschiedlicher Filmdicke

Probe	Schichtdicke / nm	I_{Hin} / Acm^{-2}	$I_{Rück} / Acm^{-2}$	$ I_{Rück} / I_{Hin} $
36	140	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$-6,39 \cdot 10^{-5}$	1,69
37	240	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$-1,70 \cdot 10^{-5}$	6,49
38	500	$3,69 \cdot 10^{-8}$	$-2,75 \cdot 10^{-7}$	7,45

Dies wird auch von den Ergebnissen der PPX-Proben mit unterschiedlich rauem Substrat bestätigt. Die Zyklovoltammogramme der zweiten Hälfte des ersten Messzyklus sind in Abb. 71 dargestellt.

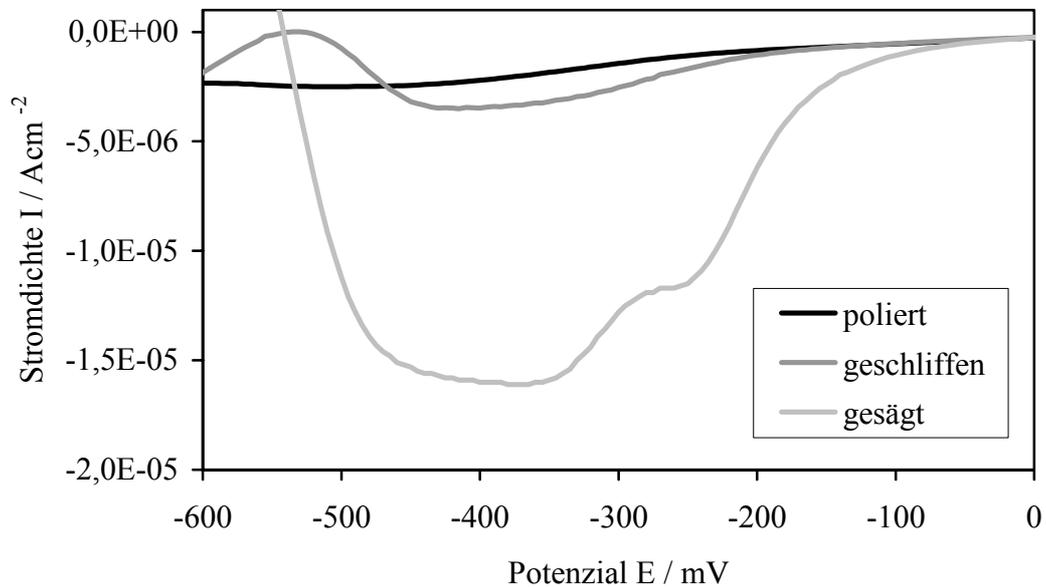


Abb. 71: Ausschnitt aus den Zyklovoltammogrammen für die PPX-Proben mit unterschiedlich vorbehandeltem Substrat; dargestellt für die zweite Zyklushälfte im ersten Messzyklus

Das Peakverhältnisse in Tabelle 14 ist auch hier wieder am größten für die Probe mit der geringsten Porosität. In diesem Fall ist das die Probe mit dem polierten Substrat, bei welcher die Abschattungseffekte während des Beschichtungsprozesses am geringsten sind.

Tabelle 14: Verhältnis der Stromdichtemaxima aus Vorwärts- und Rückscan für die PPX-Proben, abgedruckt auf unterschiedlich vorbehandeltem Eisensubstrat

<i>Probe</i>	<i>Substrat-vorbehandlung</i>	I_{Hin} / Acm^{-2}	$I_{Rück} / Acm^{-2}$	$ I_{Rück} / I_{Hin} $
40	poliert	$2,60 \cdot 10^{-6}$	$-2,50 \cdot 10^{-6}$	0,96
41	geschliffen	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$-3,48 \cdot 10^{-6}$	0,25
42	gesägt	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$-1,61 \cdot 10^{-5}$	0,07

6 Abschließende Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Porosität dünner Kohlenstoffschichten untersucht. Dazu wurden die Schichten auf polierte Reinsteisensubstrate aufgebracht. Anhand des Korrosionsverhaltens des metallischen Substrats in einem wässrigen Elektrolyten konnte die Porosität der Schichten mit Hilfe zykovoltammetrischer Messungen erfasst und verglichen werden.

Die Beschichtung der Substrate erfolgte unter Vakuumbedingungen mit unterschiedlichen Verfahren. Die Fullerenfilme wurden durch Aufdampfen eines $C_{60/70}$ -Gemisches hergestellt. Durch anschließende Bestrahlung mit Inertgasionen aus einem Plasma konnten diese Filme in harten, amorphen Kohlenstoff umgewandelt werden. Sowohl die Fullerenfilme als auch die amorphen Kohlenstoffschichten wurden mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Im Vergleich mit dem Ausgangsgemisch zeigte sich, dass die Fullerene den Aufdampfprozess unzersetzt überstehen. Die bestrahlten Schichten zeigten nach der Behandlung im Plasma im Ramanspektrum die beiden für amorphen Kohlenstoff typischen D- und G-Peaks.

Weitere amorphe Kohlenstoffschichten wurden durch Plasma-aktivierte Chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) aus unterschiedlich zusammengesetzten Plasmagasen hergestellt. Aus einem Methan/Argon-Gemisch wurden amorphe Schichten erhalten, was durch Raman-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Der Vergleich der Spektren mit denen der bestrahlten Fullerenproben zeigte keinen signifikanten Unterschied in der Struktur, da die Verhältnisse der D- und G-Peaks nahezu gleich waren. Aus einem Tetrafluormethan/Methan-Gemisch wurden fluorierte, amorphe Kohlenstoffschichten abgeschieden. Untersuchungen mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestätigten den Einbau von Fluor in die Kohlenstoffschicht.

Ausgehend von [2.2]Paracyclophan wurden durch Gasphasenpolymerisation unter reduziertem Druck polymere Kohlenstoffschichten aus Poly(para-xylylen) (PPX) in verschiedenen Schichtdicken und auf unterschiedlich rauhen Eisensubstraten hergestellt.

Die Auswertung der elektrochemischen Messungen erfolgte anhand der Stromdichte-Potenzial-Kurven aus den zykovoltammetrischen Messungen. Die Bestimmung der Porosität erfolgte über die Höhe der maximalen Auflösestromdichte des Eisensubstrats; der zeitliche Verlauf der Stromdichte über mehrere Messzyklen gab Auskunft über die Haftfestigkeit und Belastbarkeit der Schicht auf dem Substrat. Die Fullerenfilme zeigten

eine Verringerung der Porosität mit zunehmender Schichtdicke, porenfreie Filme konnten jedoch nicht erhalten werden, da sich oberhalb von 200 nm die Haftung der Schichten zum Substrat, bedingt durch intrinsischen Stress, verschlechterte. Es kam zu Rissbildung und Abplatzen.

Eine Bestrahlung mit Inertgasionen aus einem Plasma führte zur Bildung einer dichteren, amorphen Kohlenstoffschicht mit einer im Vergleich zu unbestrahlten Fullerenfilmen reduzierten Porosität. Die Art des Plasmagases zeigte dabei kaum einen Einfluss auf die Porosität der entstehenden Schicht. Von größerer Bedeutung war dagegen die angelegte, negative Biasspannung am Probenhalter. Spannungen um 500 V hatten eine minimale Porosität zur Folge, bei Werten darüber und darunter nahm die Porosität wieder zu.

Die mittels PACVD aus einem Methan/Argon-Plasma abgeschiedenen, amorphen Kohlenstoffschichten zeigten zunächst eine Verringerung der Porosität mit zunehmender Schichtdicke und Erhöhung der Argonkonzentration. Oberhalb einer Dicke von 90 nm bzw. eines Argongehalts von 17 % nahm die Porosität, bedingt durch Rissbildung aufgrund von innerem Stress in der Schicht, wieder zu.

Bei den fluorierten Kohlenstoffschichten konnte eine Verringerung der Porosität, bedingt durch einen hydrophoben Charakter der fluorierten Kohlenstoffoberfläche, im Vergleich mit nicht fluorierten Schichten nicht nachgewiesen werden. Stattdessen zeigten die fluorierten Filme eine sehr schlechte Adhäsion zum Substrat.

Die polymeren PPX-Schichten zeigten eine stetige Verringerung der Porosität mit zunehmender Schichtdicke. Ab einer Dicke von 700 nm waren keine Stromdichten mehr messbar, die Schichten also porenfrei. Es besteht jedoch eine starke Abhängigkeit der Porosität von der Topographie der Substratoberfläche. Mit zunehmender Rauigkeit werden die Abschattungseffekte während des Beschichtungsprozesses stärker, was zu einer größeren Porosität in der aufwachsenden Schicht führt.

Bei der Auswertung der Zyklovoltammogramme wurde häufig neben einer Veränderung der Auflösestromdichte auch eine Verschiebung des freien Korrosionspotenzials beobachtet. Ein Erklärungsmodell konnte aufgestellt werden, welches eine Korrelation der Potenzialverschiebung in anodische Richtung mit der Schichtporosität herstellt, sofern es sich bei der Schicht um ein elektrochemisch inaktives Material handelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Verschiebung des Korrosionspotenzials Auskunft über die Gestalt der Poren in der Schicht gibt. Dieses Modell konnte durch die Auswertung der Stromdichten aus den rückwärtigen Scans der Messzyklen bestätigt werden. Eine Betrachtung der Messergebnisse unter Einbeziehung der Potenzialverschiebungen bestätigte die bereits

anhand der Stromdichten gefundenen Zusammenhänge. Darüber hinaus konnte aber bei den bestrahlten Fullerenschichten auch eine Korrelationen zwischen der Ionendosis und der Porosität hergestellt werden. Es zeigte sich, dass die Porosität mit der Ionendosis in dem Maße abnimmt, wie die Schicht durch den Ionenbeschuss verdichtet wird. Dieser Zusammenhang konnte zuvor anhand der Stromdichten nicht erkannt werden, da der Ionenbeschuss nicht in der gesamten Schichtdicke wirksam ist, sondern nur den oberen Bereich der Fullerenfilme verdichtet. Die Grenze von Substrat und Schicht blieb dabei unbeeinflusst. An diesem Beispiel wird deutlich, dass mit dem freien Korrosionspotenzial eine weitere Messgröße existiert, durch die weitere, zur Auflösestromdichte komplementäre Informationen gewonnen werden können. Die Auswertung beider Messgrößen macht die Zyklovoltammetrie zu einer sehr wirkungsvollen Methode zur Untersuchung der Porosität dünner Schichten und zur Optimierung ihrer Herstellungsverfahren.

Für die Zukunft wäre es interessant, die Fullerenschichten mit höheren Teilchenenergien von 10 bis 100 keV zu beschließen, um eine höhere Eindringtiefe zu erreichen oder das Aufdampfen und Bestrahlen in einem simultanen Prozess zu kombinieren. So wäre es möglich, eine homogene, amorphe Kohlenstoffschicht über die ganze Schichtdicke zu erhalten. Eine Vorbehandlung des Substrats, z.B. durch Sputtern könnte die Haftfestigkeit der Schichten positiv beeinflussen. Bei den PACVD-Verfahren könnten die Untersuchungen der Porosität auf andere Kohlenwasserstoffsysteme ausgedehnt werden. Insbesondere das Potenzial der fluorierten Schichten scheint noch nicht ausgeschöpft zu sein. Die Methode der elektrochemischen Untersuchung der Porosität mit Hilfe der Zyklovoltammetrie kann auch auf andere Nicht-Kohlenstoff-Systeme angewendet werden. In diesem Zusammenhang könnte die Variation weiterer Messparameter wie z.B. der Vorschubgeschwindigkeit oder der Lage der Umkehrpotenziale noch zusätzliche Informationen über die Schichteigenschaften liefern. All dies sind vielversprechende Ansätze für weitere, zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der dünnen Schichten.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Oberflächengröße
a-C	Amorpher Kohlenstoff
a:C-H	Amorpher Kohlenstoff, wasserstoffhaltig
α_T	Townsendkoeffizient
B	Magnetfeldstärke
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapour deposition</i>)
d	Schichtdicke
D	Ionendosis
DC	Gleichstrom (<i>direct current</i>)
DLC	Diamantartiger Kohlenstoff (<i>diamondlike carbon</i>)
e	Ladung des Elektrons
e^-	Elektron
ε	Dielektrizitätskonstante
E	Elektrodenpotenzial
ECR	Elektron Zyklotron Resonanz Plasma (<i>electron cyclotron resonance plasma</i>)
F	Faradaykonstante
f	Frequenz
φ	Elektrisches Potenzial
G	Freie Enthalpie
γ	Ionisationsausbeute
H	Reaktionsenthalpie
HF	Hochfrequenz
i	Stromdichte
I	Elektronenstrom
k	Boltzmannkonstante
λ_D	Debye-Länge
m	Masse eines Teilchens
μ	Chemisches Potenzial
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potenzial
n_e	Elektronendichte

ν	Stöchiometriezahl
p	Druck
P	Leistung
PACVD	Plasma-aktivierte Gasphasenabscheidung (<i>plasma activated vapour deposition</i>)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapour deposition</i>)
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
RF	Radiofrequenz
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SWE	Standardwasserstoffelektrode
t	Prozesszeit
T	Temperatur
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Potenzial
ω	Winkelgeschwindigkeit

7.2 *Geräteverzeichnis*

Aufdampfanlage	Fa. Edwards
Dektak-Profilometer	Fa. Veeco
Kalomelektrode	Fa. Ingold
Potenziostat	Fa. EG&G, Modell 273A
PPX-Beschichtungsanlage	Fa. SCS, Labcoater 2010
Raman-Spektrometer	Fa. Jobin Yvon, Labram HR 800
Rasterelektronenmikroskop	Fa. CamScan
RF-Sputteranlage	Fa. Mathis
Software	Modell 352 / 252 SoftCorr III, Fa. EG&G Princeton Applied Research

7.3 *Chemikalienverzeichnis*

Essigsäure	Fa. Merck, Darmstadt
Fullerene, (76,13 % C ₆₀ , 23,87 % C ₇₀)	Fa. Xzillion
Natriumacetat - Trihydrat	Fa. Merck, Darmstadt
Reinsteisen, 99,8 %	Fa. Materials Research, Toulouse

8 Literaturverzeichnis

- [1] E. Bertran, F. J. Pino, G. Viera, J. L. Andújar, *Vacuum*, 64, **2002**, 181-190
- [2] W. Ensinger, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 120, **1996**, 270-281
- [3] D. L. Windt, *Computers in Physics*, 12, **1998**, 360-370
- [4] S. Hontsu, T. Matsumoto, J. Ishii, M. Nakamori, H. Tabata, T. Kawai, *Thin Solid Films*, 295, **1997**, 214-217
- [5] I. Tsyganov, M. F. Maitz, E. Wieser, *Applied Surface Science*, 235, **2004**, 156-163
- [6] S. A. Catledge, M. D. Fries, Y. K. Vohra, W. R. Lacefield, J. E. Lemons, S. Woodard, R. Venugopalan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2, **2002**, 1-20
- [7] R. E. I. Schropp, B. Stannowski, J. K. Rath, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302, **2002**, 1304-1310
- [8] N. Gopinathan, C. Robinson, F. Ryan, *Thin Solid Films*, 355-356, **1999**, 401-405
- [9] J. Robertson, *Thin Solid Films*, 383, **2001**, 81-88
- [10] S. Fujimaki, T. Yatsue, Y. Kokaku, T. Ohno, T. Kanbe, *Vacuum*, 74, **2004**, 711-716
- [11] W. Ensinger, G. K. Wolf, *Materials Science and Engineering*, A 116, **1989**, 1-14
- [12] G. K. Wolf, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 46, **1990**, 369-378
- [13] W. Ensinger, A. Schröer, G. K. Wolf, *Surface and Coatings Technology*, 51, **1992**, 217-221
- [14] T. Weber, L. de Wit, F. W. Saris, A. Königer, B. Rauschenbach, G. K. Wolf, S. Krauss, *Materials Science and Engineering*, A 199, **1995**, 205-210
- [15] K. Baba, R. Hatada, S. Nagata, H. Fujiyama, G. K. Wolf, W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, **1995**, 292-296

-
- [16] K. Baba, R. Hatada, R. Emmerich, B. Enders, G. K. Wolf, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 106, **1995**, 106-109
- [17] G. K. Wolf, *Surface and Coatings Technology*, 83, **1996**, 1-9
- [18] H. Hasuyama, Y. Shima, K. Baba, G. K. Wolf, H. Martin, F. Stippich, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 127/128, **1997**, 827-831
- [19] R. Ramesham, M. F. Rose, *Thin Solid Films*, 300, **1997**, 144-153
- [20] S. Fujimoto, H. Hayashida, T. Shibata, *Materials Science and Engineering*, A 267, **1999**, 314-318
- [21] E. Vera, G. K. Wolf, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 148, **1999**, 917-924
- [22] M. K. Lei, J. D. Chen, Y. Wang, Z. L. Zhang, *Vacuum*, 57, **2000**, 327-338
- [23] F. Sittner, B. Enders, H. Jungclas, W. Ensinger, *Surf. Coat. Tech.*, 158-159, **2002**, 368-372
- [24] W. Ensinger, O. Lensch, F. Sittner, J. Knecht, K. Volz, T. Matsutani, M. Kiuchi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 206, **2003**, 334-338
- [25] Y.-Y. Lee, B. Enders, W. Ensinger, *Thin Solid Films*, 459, **2004**, 237-240
- [26] F. Sittner, B. Enders, W. Ensinger, *Thin Solid Films*, 459, **2004**, 233-236
- [27] G. Wranglén, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1985**
- [28] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1990**
- [29] K. Tostmann, *Korrosion - Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **2001**
- [30] A. D Smigelskas, E. O. Kirkendall, *Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Metals Technol.*, 13 (No. 7, Tech. Pub. No. 2071), **1946**, 5 pp.
- [31] C. Wagner, W. Traud, *Z. f. Elektrochemie*, 44, **1938**, 391

-
- [32] R. A. Haefner, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil I, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo **1987**
- [33] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 33, **1929**, 954,
- [34] A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press, New York, **1994**
- [35] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2nd ed., Plenum Press, New York, **1984**
- [36] M. Venugopalan, *Reactions Under Plasma Conditions*, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, **1971**
- [37] I. B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York, **1980**
- [38] A. T. Bell, *Topics In Current Chemistry, Plasma Chemistry III*, eds. S. Veprek, M. Venugopalan, 43, Springer-Verlag, Berlin, **1980**
- [39] G. Francis, *Ionization Phenomena in Gases*, Butterworths, London, **1960**
- [40] S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, MIT Press, Cambridge, **1959**
- [41] W. Holber, *Handbook of Plasma Processing Technology*, 285, Noyes Publications, Park Ridge, **1989**
- [42] S. Matsuo, M. Kiuchi, *J. Appl Physics*, 22, **1983**, 210-212
- [43] J. Hopwood, D. K. Reinhard, J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6, **1988**
- [44] G. Smolinsky, M. J. Vasile, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 16, **1975**, 137
- [45] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallor.*, 28, **1969**, 83
- [46] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, **1974**, 666
- [47] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, **1975**, 830
- [48] D. M. Mattox, *Sandia Lab. Rep.*, SC-R-65-852, **1965**
- [49] V. Curicuta, *PhD-Thesis*, University of Nebraska - Lincoln, **1999**

-
- [50] H. Exner, A. M. Reinecke, M. Nieher, *J. Ceramic Process. Res.*, Vol. 3, No. 2, **2002**, 66-69
- [51] H. Dimigen, K. Enke, H. Hübsch, U. Schall; In: W. Bunk, J. Hansen, M. Geyer (Hrsg.): *Tribologie*, Bd7, Berlin, Springer Verlag, **1983**
- [52] Y. J. Baik, J. K. Lee, W. S. Lee, K. Y. Eun, *Thin Solid Films*, 341, **1999**, 202-206
- [53] S. J. Yu, Z. F. Ding, J. Xu, J. L. Zhang, T. C. Ma, *Thin Solid Films*, 390, **2001**, 98-103
- [54] E. Bertran, F. J. Pino, G. Viera, J. L. Andújar, *Vacuum*, 64, **2002**, 181-190
- [55] J. Esteve, M. C. Polo, G. Sánchez, *Vacuum*, 52, **1999**, 133-139
- [56] J. Hong, A. Goulet, G. Turban, *Thin Solid Films*, 364, **2000**, 144-149
- [57] H. Tsai, D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, **1987**, 3287
- [58] G. J. Vandentop, M. Kawasaki, R. M. Nix, I. G. Brown, M. Salmeron, G. A. Samorjai, *Phys. Rev.*, B41, **1990**, 3200
- [59] Y. Catherine, *Diamond and Diamond-like Films and Coatings, NATO-ASI Series B : Physics*, 266, **1991**, 193
- [60] P. Koidl, C. Wild, R. Locher, R. E. Sah, *Diamond and Diamond-like Films and Coatings, NATO-ASI Series B : Physics*, 266, **1991**, 243
- [61] A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, *J. Appl. Phys.*, 54, **1983**, 4590
- [62] H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318, **1985**, 162
- [63] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1994**
- [64] L. J. Wilson, Dawson W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.*, 190-92, **1999**, 199-207
- [65] D. W. Iacoe, W. T. Potter and D. Teeters, *J. Chem. Education*, 69, **1992**, 663
- [66] N. C. Craig, G. C. Gee, A. R. Jonson, *J. Chem. Education*, 69, **1992**, 664

-
- [67] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Frostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, **1990**, 354
- [68] W. Krätschmer, K. Frostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, 170, **1990**, 167
- [69] P.R. Busek, S.J. Tsipursky, R. Hettich, *Science*, 257, **1992**, 215
- [70] D. Heymann, L.P.F. Chibante, R.R. Brooks, W.S. Wolbach, R.E. Smalley, *Science*, 265, **1994**, 645
- [71] T.K. Daly, P.R. Busek, P. Williams, C.F. Lewis, *Science*, 259, **1993**, 1599
- [72] L. Becker, J.L. Bada, R.E. Winans, J.E.Hunt, T.E. Bunch, B.M. French, *Science*, 265, **1994**, 642
- [73] K. Volz, S. Schreiber, J. W. Gerlach, W. Reiber, B. Rauschenbach, B. Stritzker, W. Assmann, W. Ensinger, *Materials Science and Engineering*, A 289, **2000**, 255-264
- [74] J. Lahann, D. Klee, H. Hoecker, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 30, Issue12, **2000**, 763-766
- [75] Gorham, W. F.; *J. Polym. Sci. A-1*, 4, **1966**, 3027-3039
- [76] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon, *Acta Polymer.*, 48, **1997**, 1 - 15
- [77] J. F. Ziegler, J. B. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, **1985**
- [78] Z. Sun, C.H. Lin, Y. L. Lee, J. R. Shi, B. K. Tay, X. Shi, *Thin Solid Films*, 377-378, **2000**, 198-202
- [79] H. Yokomichi, T. Hayashi, T. Amano, A. Masuda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230, **1998**, 641-644
- [80] W. Ensinger, "Protection against aqueous corrosion by ion implantation and ion beam assisted deposition", in: Y. Pauleau, P.B. Barna (eds.), *Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications*", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1997**, 585

-
- [81] D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.*, Vol. 4, No. 2, **1989**, 385-393
- [82] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Physics*, Vol. 53, No. 3, **1970**, 1126-1130
- [83] L. Palmetshofer, J. Kastner, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res.*, B 96, **1995**, 343-346
- [84] S. Lothaa, A. Ingaleb, D.K. Avasthic, V.K. Mittald, S. Mishrab, K.C. Rustagib, A. Guptae, V.N. Kulkarnif, D.T. Khathinga, *Solid State Communications*, 111, **1999**, 55-60
- [85] C. E. Foerster, F. C. Serbena, C. M. Lepienski, D. L. Baptista, F. C. Zawislak, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 148, **1999**, 634-638
- [86] R. S. Butter, A. H. Lettington, *Advances in Sci. Technol.*, Vol. 6, **1994**, 353-360
- [87] R.S. Butter, D. R. Waterman, A. H. Lettington, R. T. Ramos, E.J. Fordham, *Thin Solid Films*, 311, **1997**, 107-113
- [88] A. Tasaka, A. Komura, Y. Uchimoto, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 34, **1996**, 193-198
- [89] T. Shirafujia, A. Kamisawab, T. Shimasakib, Y. Hayashia, S. Nishinoa, *Thin Solid Films*, 374, **2000**, 256-261
- [90] W. Y. Jeong, H. L. Young, F. Bakhtier, *Thin Solid Films*, 374, **2000**, 103-108
- [91] J. C. Charlier, J. P. Issi, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 57, **1996**, 957-965
- [92] P. LeClair, G. P. Bererac, J. S. Mooderaa, *Thin Solid Films*, 376, **2000**, 9-15
- [93] M. Yatsuzuka, S. Miki, R. Morita, K. Azuma, E. Fujiwara, H. Uchida, *Vacuum*, 59, **2000**, 330-337
- [94] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis, *Wear*, 256, **2004**, 459-468
- [95] B. Tomcik, T. Osipowicz, J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, 360, **2000**, 173-180
- [96] A. Grill, *Thin Solid Films*, 355-356, **1999**, 189-193

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ensinger für die freundliche Betreuung der Arbeit, sein Interesse und die Anregungen und den fachkundigen Rat in vielen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Wolf möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Dr. Knecht danke ich für die freundliche Bereitstellung der Geräte für die Korrosionsmessungen.

Dr. Phillip Hanefeld, AG Greiner, danke ich für die produktive und unkomplizierte Kooperation und die Unterstützung bei der Herstellung der Polymerfilme.

Für die Anfertigung der Ramanspektren und die freundliche Unterstützung bei der Auswertung bedanke ich mich bei Herrn Dr. Frank Weller.

Bei Herrn Dr. Stefan Flege von der TU-Darmstadt möchte ich mich für die Anfertigung der SIMS-Messungen bedanken.

Monika Bleuel danke ich für die kritischen Fragen, die Anregung waren für manche neue Idee.

Den aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Ensinger, Dr. Yun-Young Lee, Daniel Severin, Dr. Melanie Leß, Stefanie Pötz, Henrik Jungclas, Dr. Burkhard Enders, Dr. Oswin Lensch, Dr. Christoph Sundermann, Thomas Zimmermann und Jens von Ringleben möchte ich für die familiäre Arbeitsatmosphäre danken, für die Hilfsbereitschaft und vor allem auch für die kurzweiligen Zeiten außerhalb der Arbeit.

Meinen Eltern möchte ich für ihre Unterstützung danken, auf die ich mich stets verlassen konnte, sowohl während des Studiums, als auch in allen anderen Dingen, bei denen sie mir immer hilfsbereit zur Seite standen.

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Frau Silke, die mir in allen Phasen der Arbeit Rückhalt gegeben hat, die mir stets ermunternd auch über schwierige Strecken geholfen und auf diese Weise zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat.