



Plasma-chemische Reaktionen an dünnen Nickel-Schichten

M.Quaas¹, O.Ivanova², C.A. Helm², H. Wulff¹

Universität Greifswald,

¹Institut für Biochemie

²Institut für Physik

Workshop

Mühlleithen, März 2007



Motivation: **B7: Surface Layers in Reactive Plasmas**

1. Analyse des zeitlichen Verhaltens von Stoffwandlungsprozessen in Oberflächenschichten mit reaktiven Plasmen
2. Nachweis und Charakterisierung von "Plasmaphasen"

Material

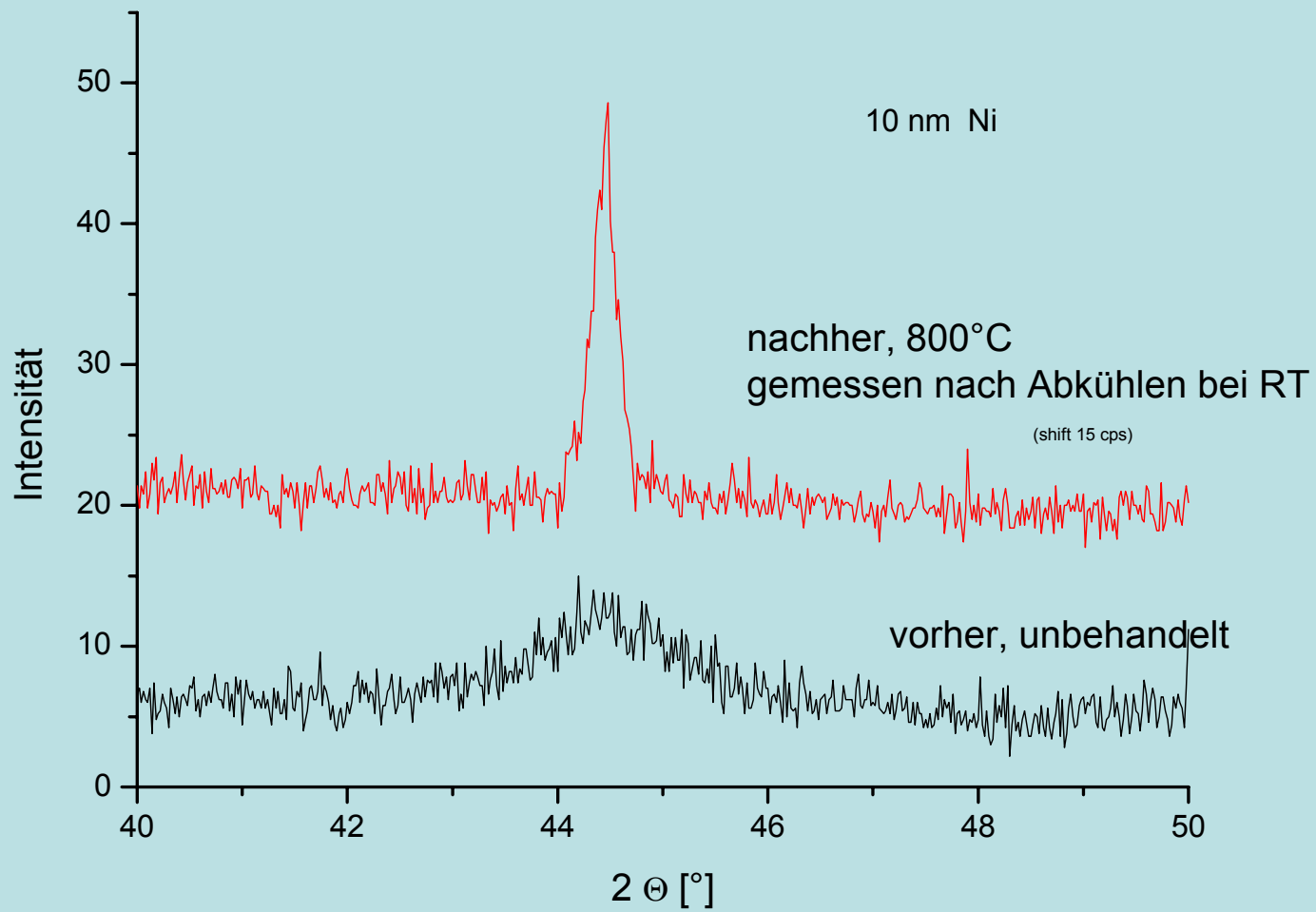
Si/800nm SiO₂ /1nm Cr/20nm Ni

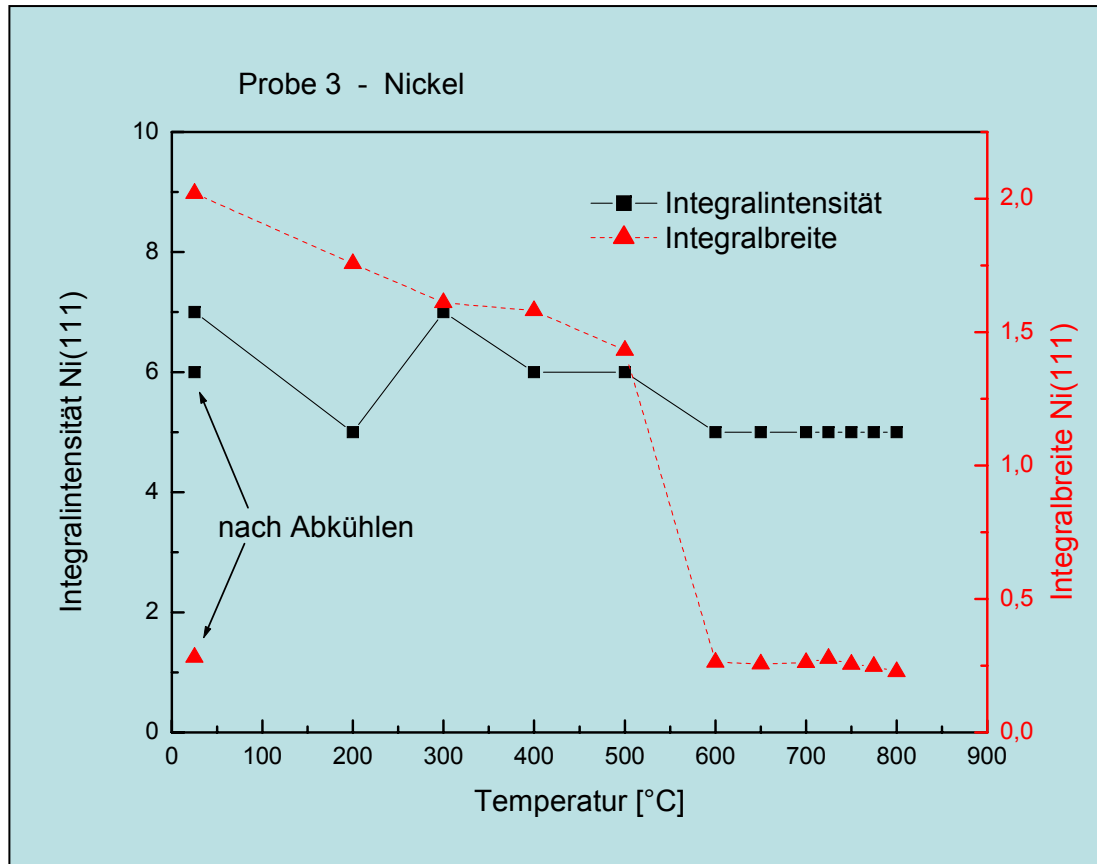
Dr. Ellmer, HMI Berlin

Methoden

SLAN, Ar/H-Plasma, Ar/O Plasma, 700W, ohne Vorspannung, -50V Vorspannung, keine Substratheizung

GIXD (Göbelspiegel), X-ray Reflectometry, AFM





thermal treatment

Si/ SiO₂/ Cr/ Ni

Increasing domain diameter
7 nm to 18 nm

Decreasing integrated
intensity: 6.5 to 5 a.u.

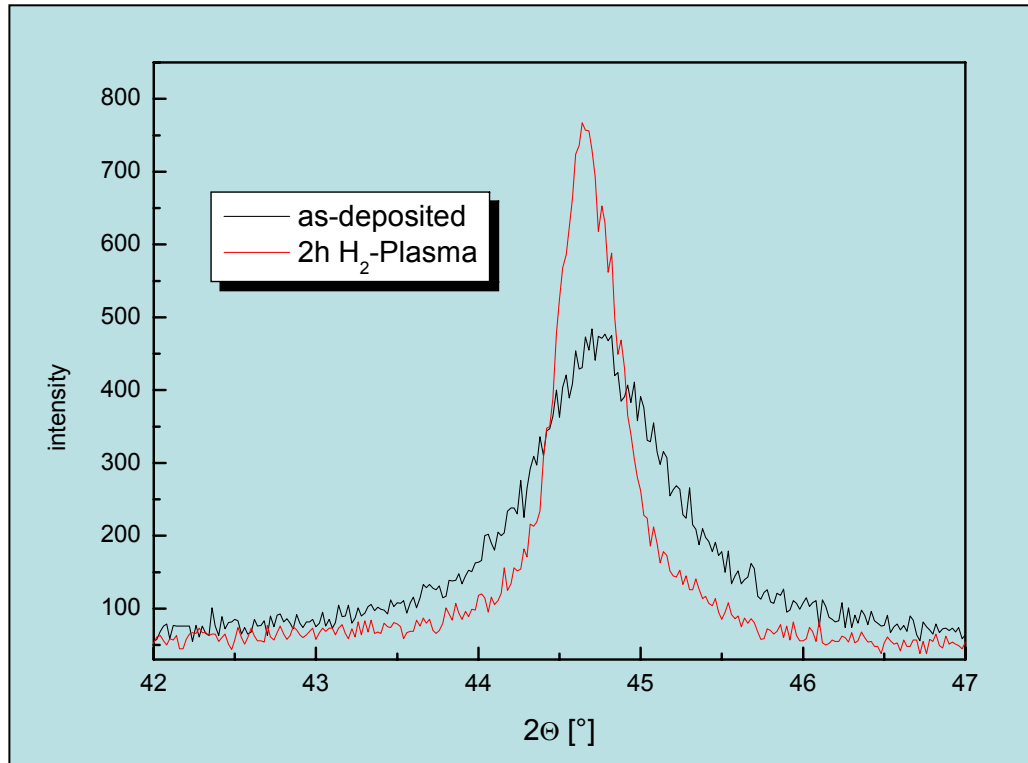
corresponds to a Ni mass loss
of about 20%

no chemical reaction

Two processes after thermal treatment
Ni evaporation and recrystallization

H₂-plasma treatment of Ni in a microwave plasma

sample from HMI, Dr. Ellmer



H₂-Plasma treatment, T= 260°C
SLAN, 700 W
Si/800nm SiO₂ /1nm Cr/20nm Ni

Increasing domain diameter
7 nm to 18 nm

Decreasing integrated intensity:
580 to 440 cps

corresponds to a Ni mass loss of
24%

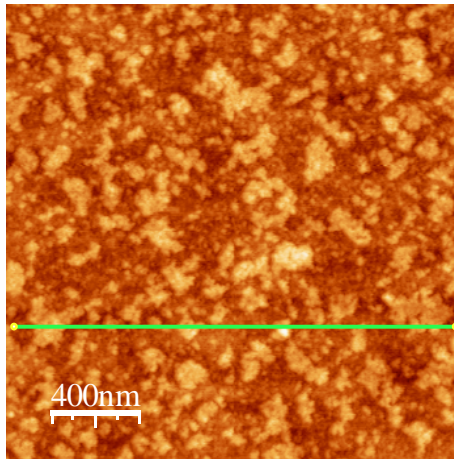
no chemical reaction

Two processes after plasma – wall interaction:
Ni evaporation (sputtering?) and recrystallization

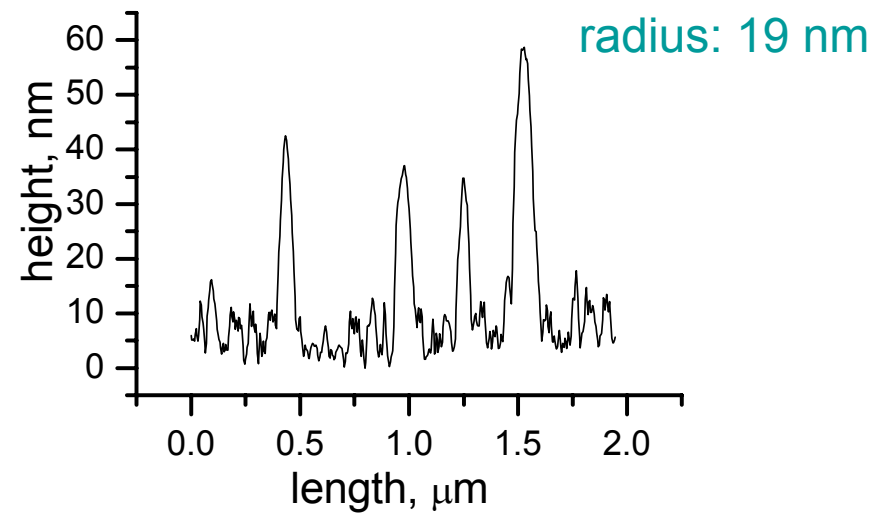
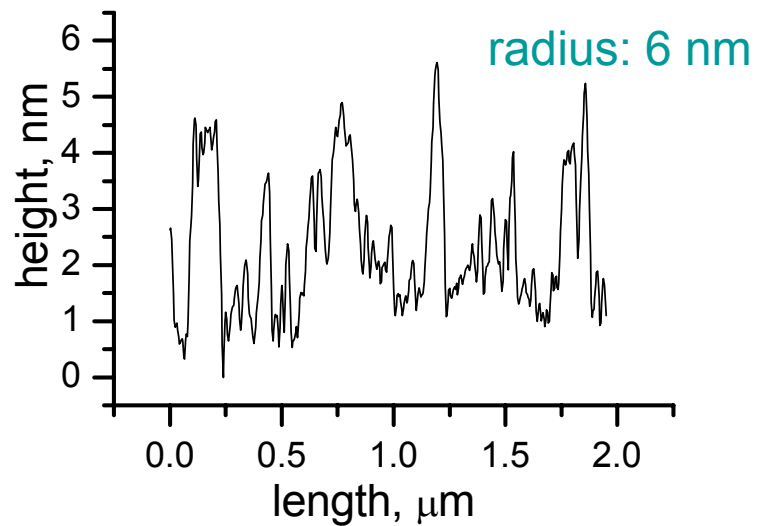
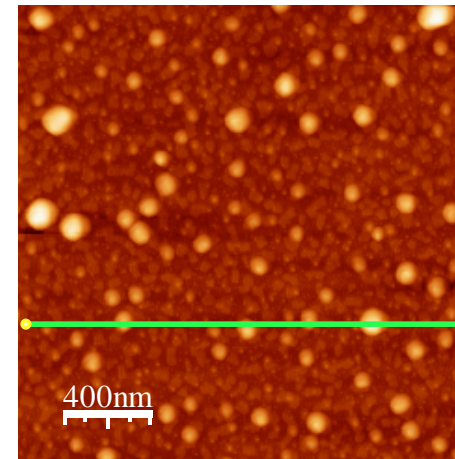
AFM measurements of Ni samples

Si/ SiO₂ / Cr/ Ni

as deposited



after 30 min H₂-plasma

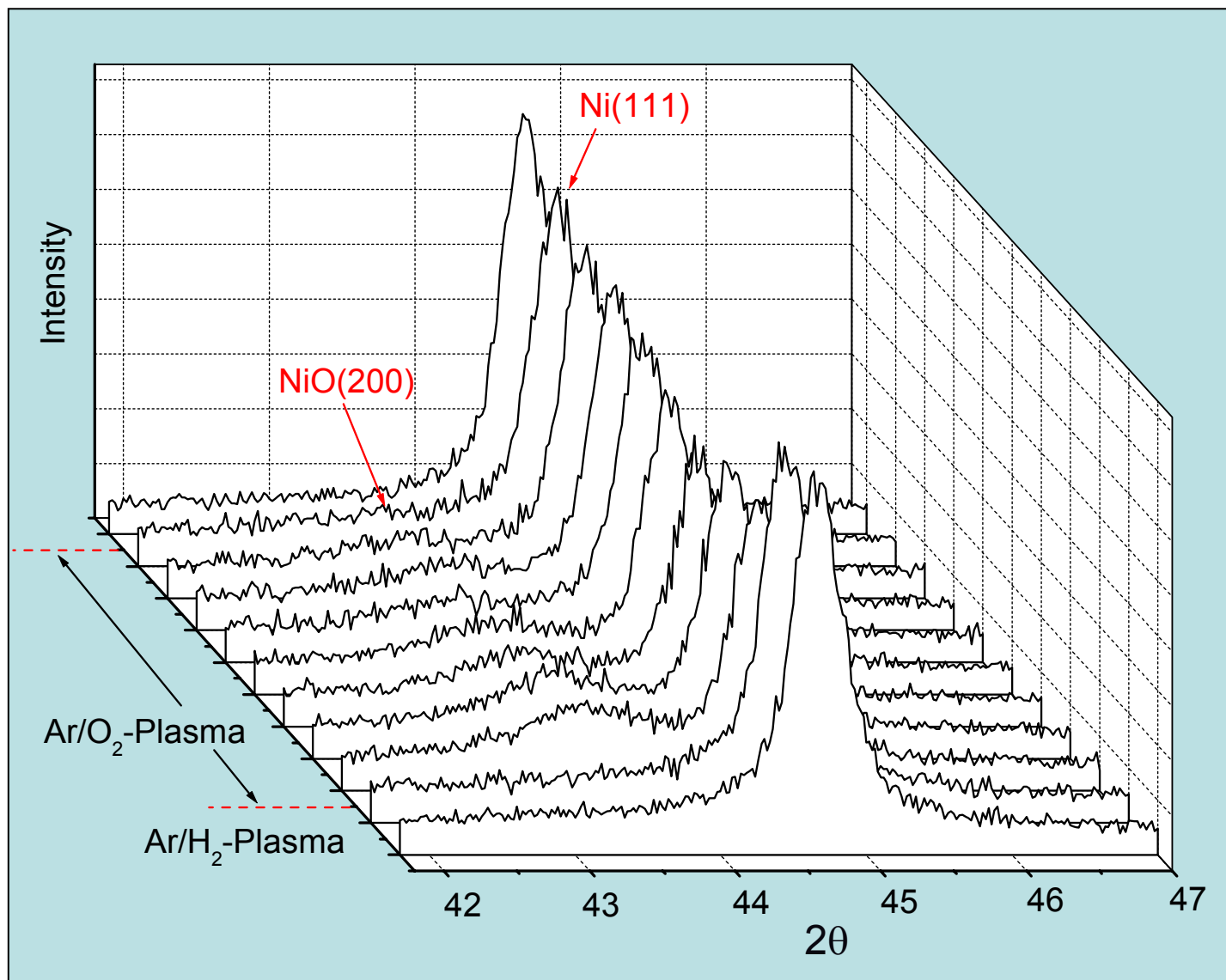


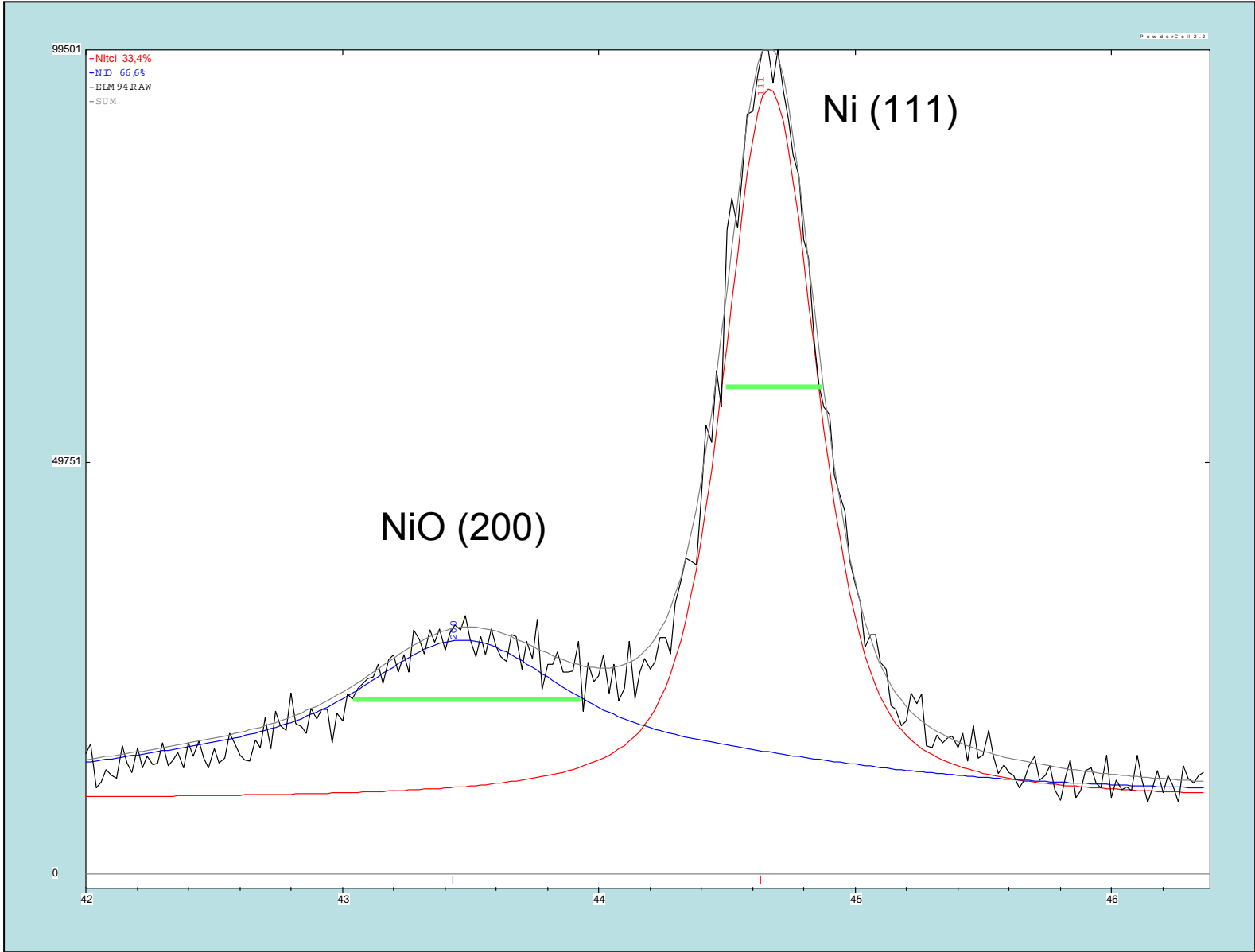
Oxidation and reduction of Ni/NiO in a microwave plasma

Different domain sizes

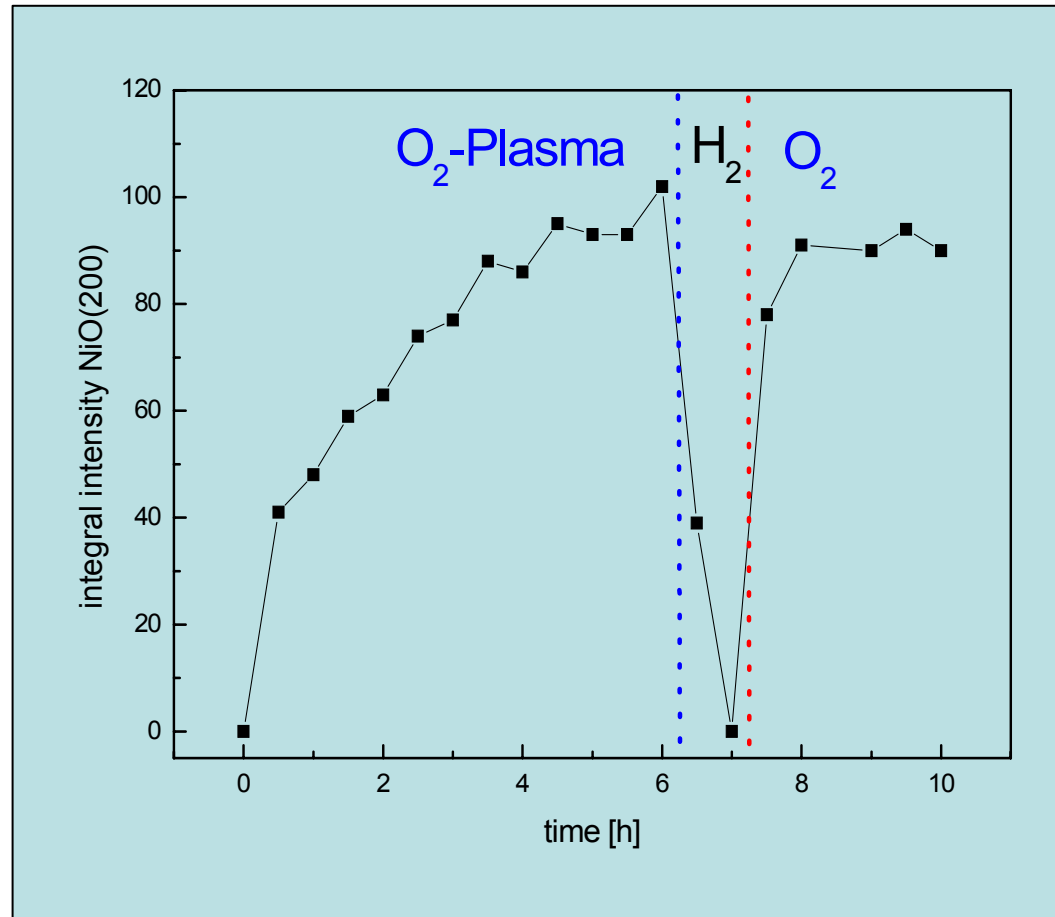
metallic Ni: 18 nm
NiO: 6 nm

Oxidation stops at a mass ratio of
40% NiO
60 % Ni

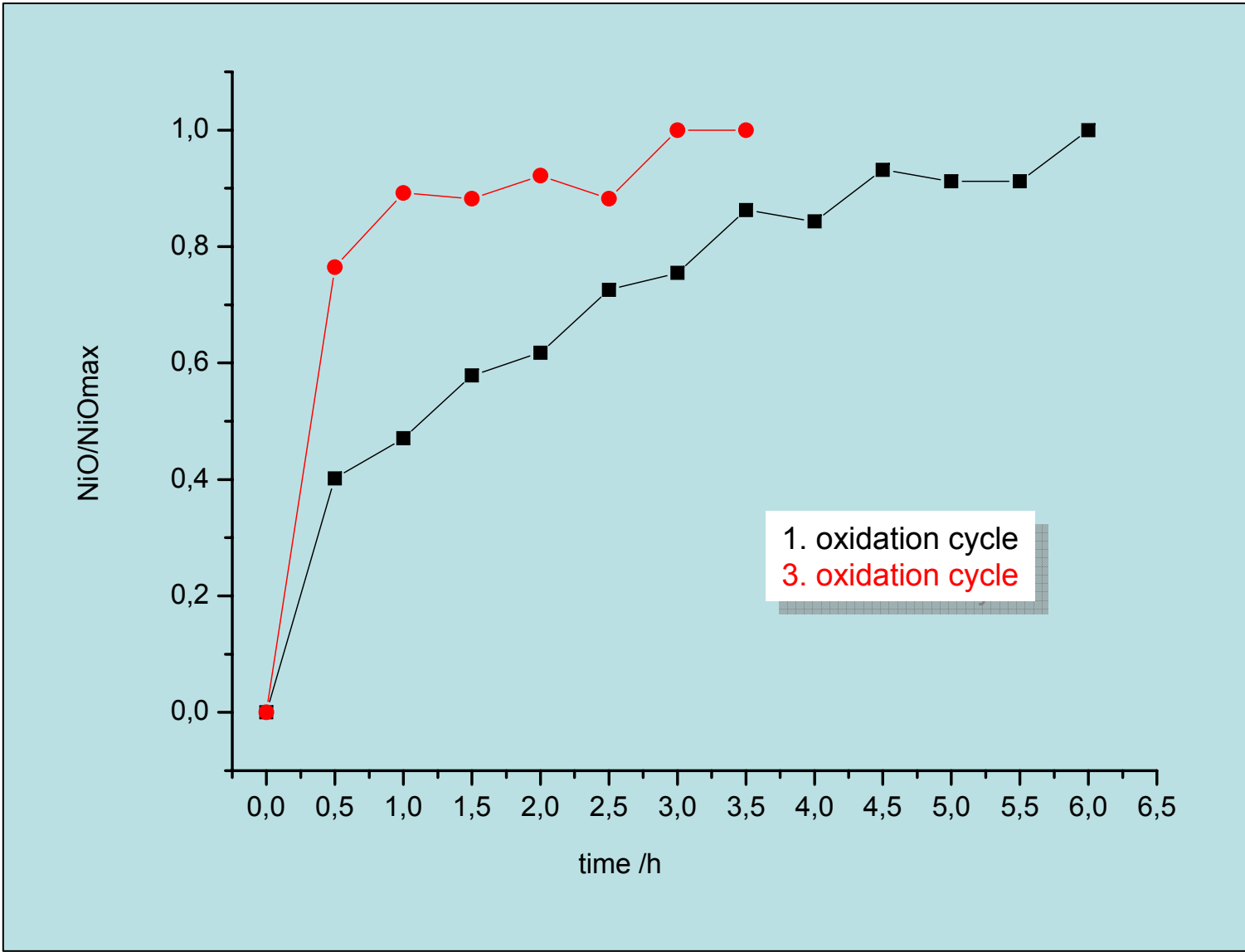




Oxidation and reduction of Ni/NiO in a microwave plasma

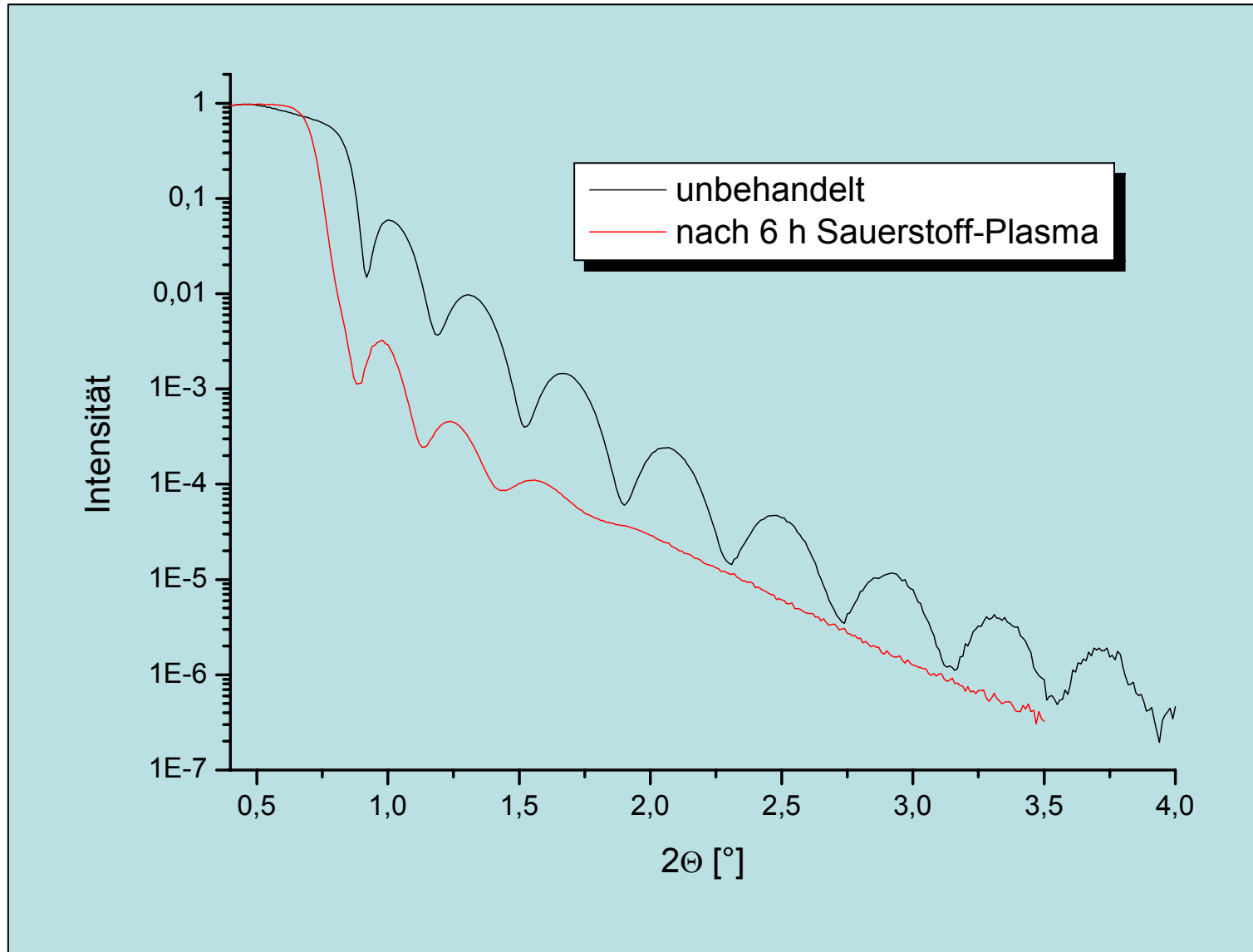


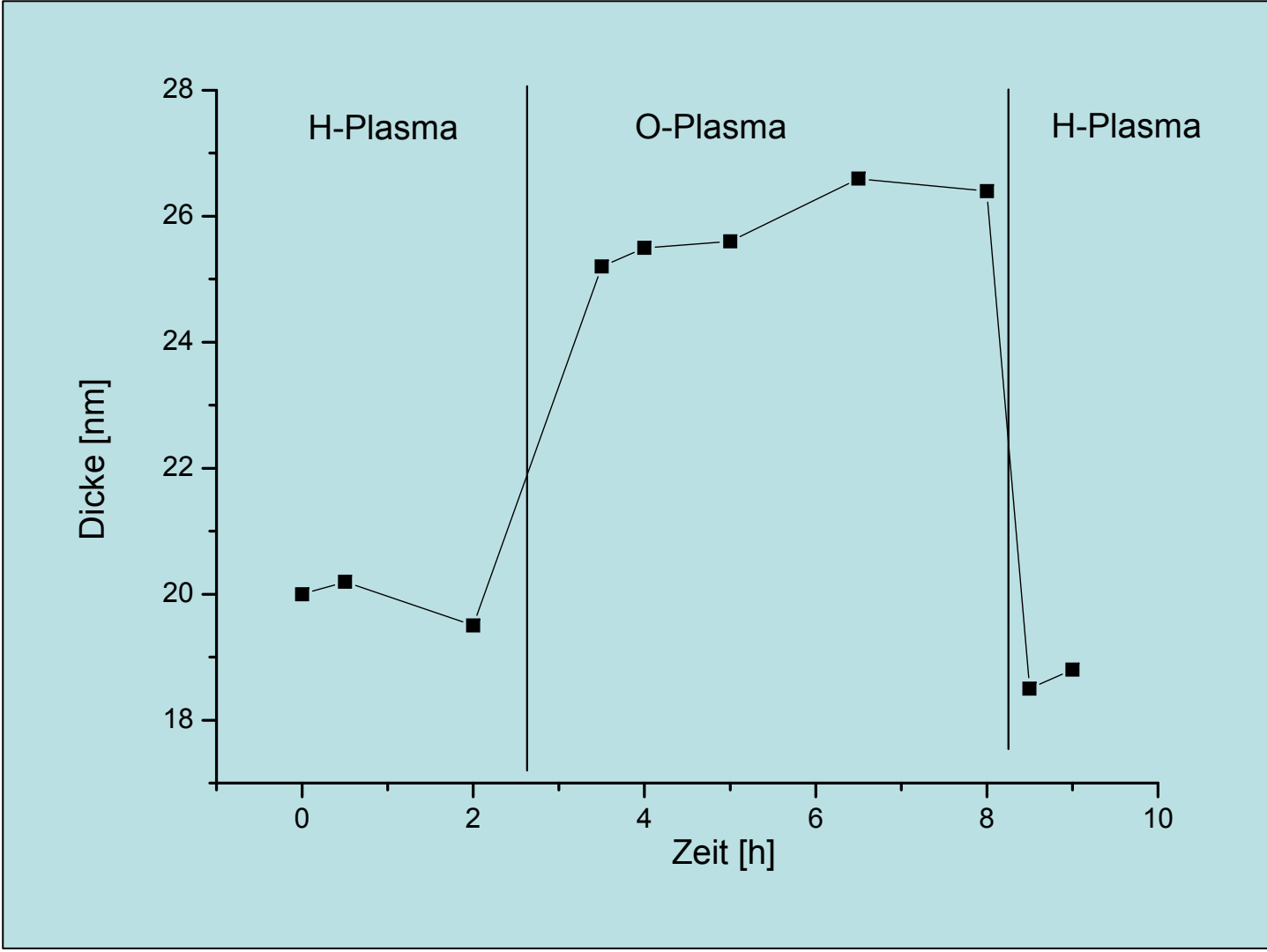
plasma induced chemical reaction – no thermal effect
different reaction rates for oxidation and reduction processes



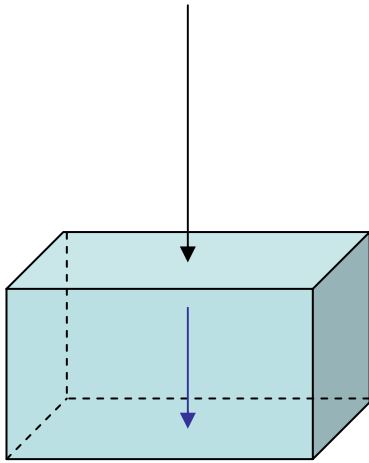
X-ray reflectometry

Si/800nm SiO₂ /1nm Cr/20nm Ni

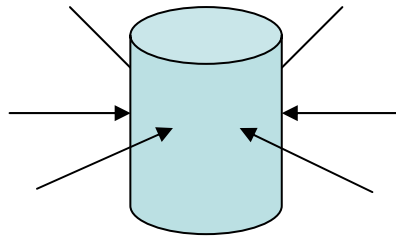




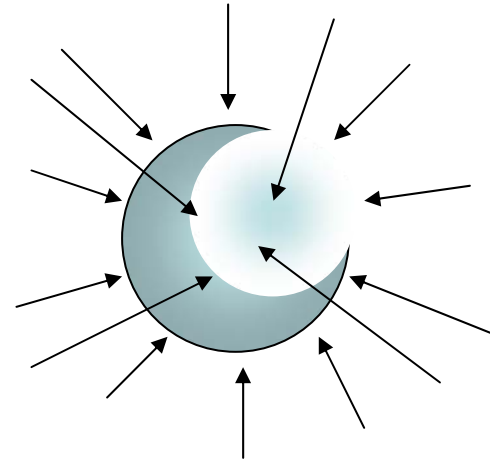
Probengeometrie -- Diffusionsmodell



eindimensional



zweidimensional



dreidimensional

Kinetische Modelle für Plasma-Wand (Festkörper)-Reaktionen

(i) Chemische Reaktion

Ausbildung neuer Bindungen, Umwandlung Substrat in Reaktionsprodukt durch Plasma aktivierte Prozesse an Grenzfläche Substrat - Produkt

(ii) Geometrische Faktoren

chemische Reaktion an Grenzfläche Substrat und Produkt führt dazu, dass sich die Grenzfläche weiter in das Substrat hinein verschiebt. Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Gesamtgrenzfläche, Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Geometrie der Grenzfläche. Keimbildung und Keimwachstum durch voranschreitende Grenzfläche Substratmaterial- Produkt.

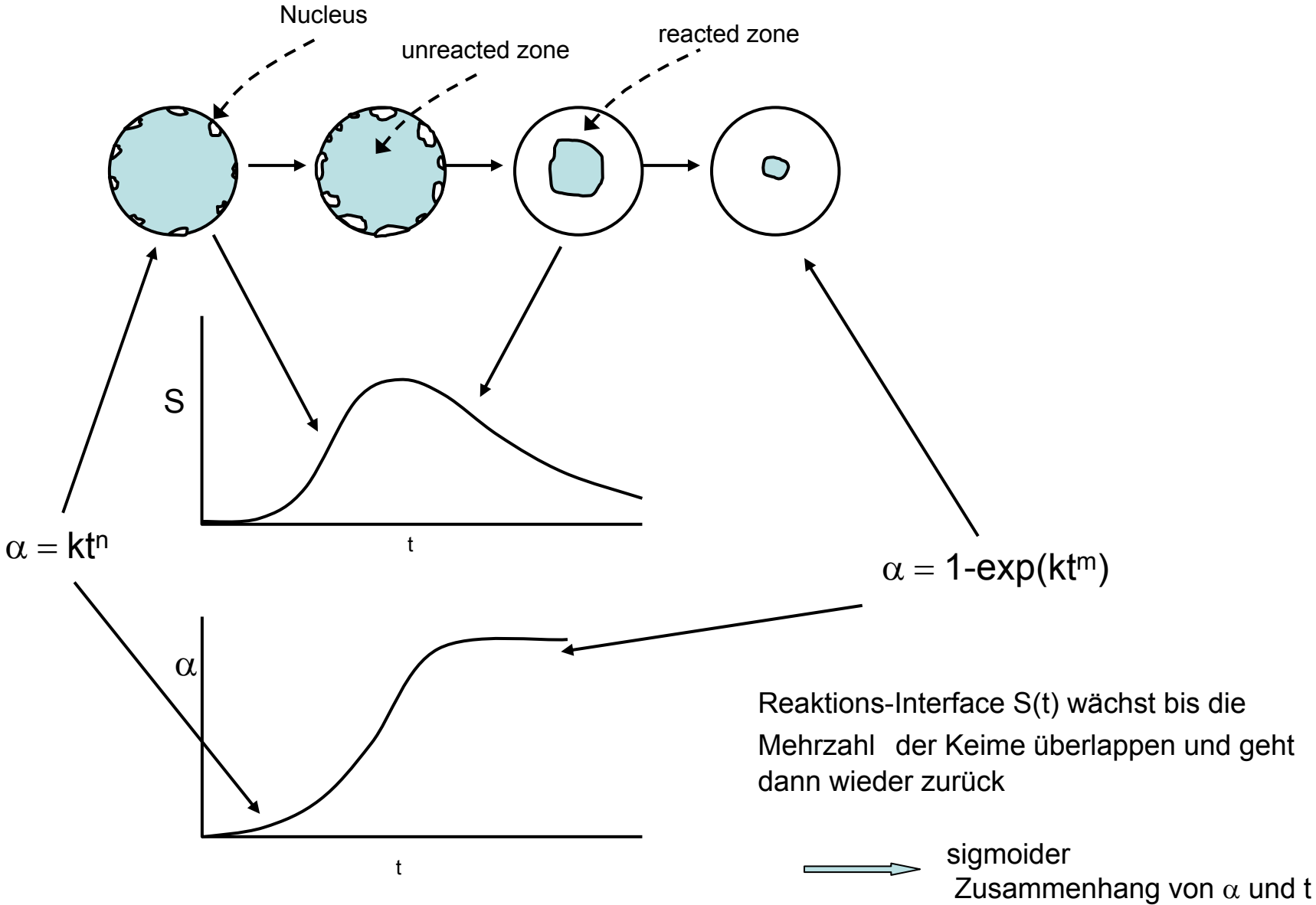
(iii) Diffusion

Reaktionsgeschwindigkeiten können durch Transport von Substratmaterial oder Produkt zur Grenzfläche hin oder von der Grenzfläche weg bestimmt werden, Oberflächendiffusion

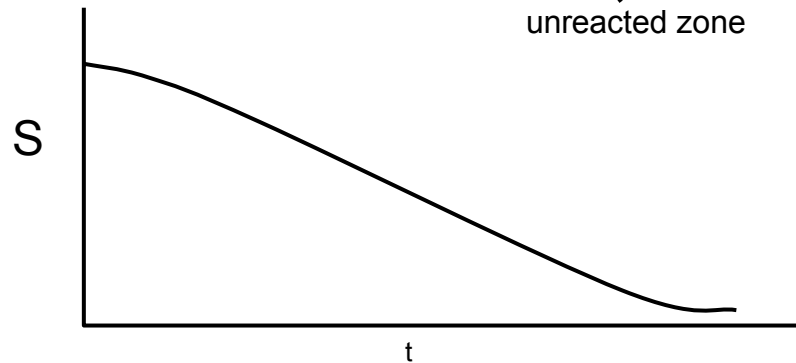
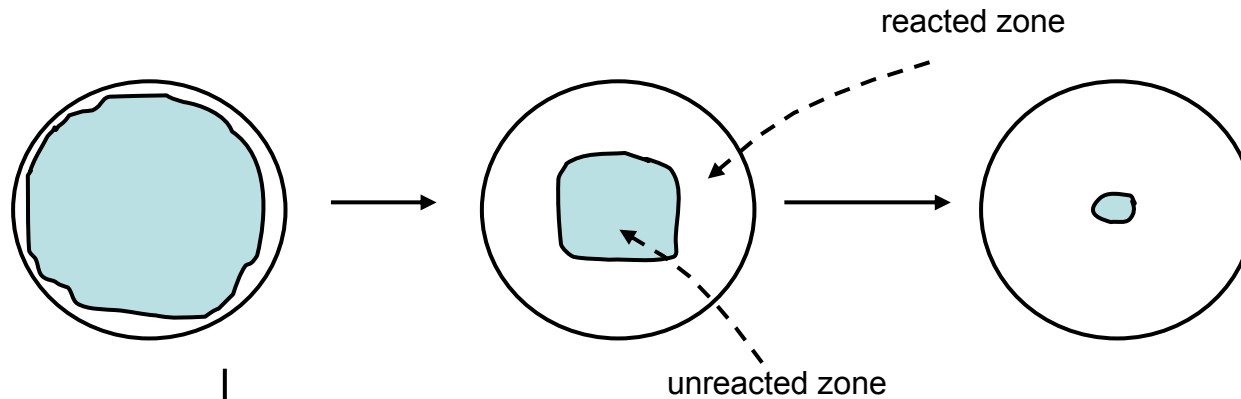
(iv) Energieeinstrom

Energie pro auftreffendes Teilchen, Teilchenflussdichte zum Substrat, Energieflussdichte, Substrattemperatur

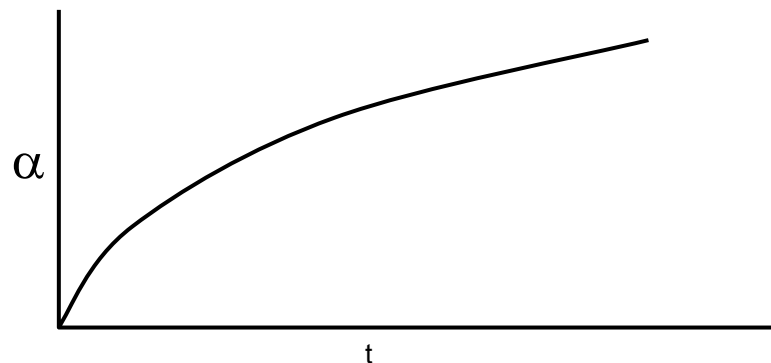
Reaktion von Plasma mit Festkörpern „Nucleation - Growth“



Reaktion von Plasma mit Festkörpern „shrinking core“

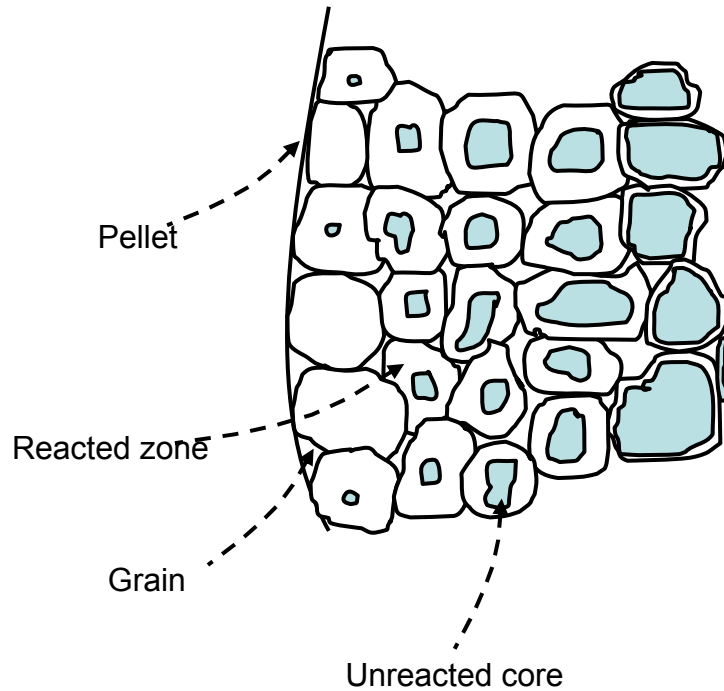


Reaktions-Interface $S(t)$ nimmt während Reaktion kontinuierlich ab.

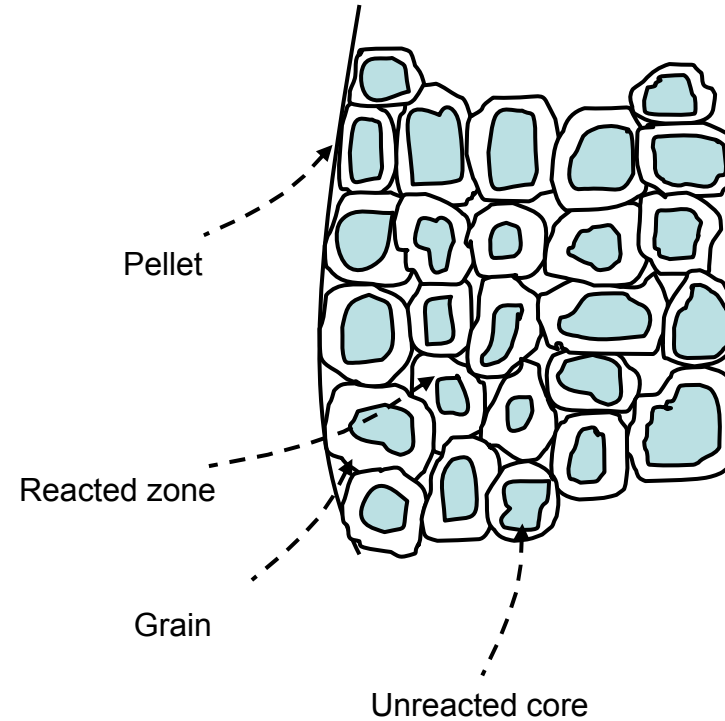


Nach Kontakt mit Reaktanten überziehen sich die Teilchen mit dünner Produktschicht, die in das Innere weiter wächst.

Reaktion von Plasma mit Pellets



Modell A ???



Modell B:

Ni Teilchengrößen bleiben im Mittel konstant über die gesamte Reaktionszeit, keine Veränderung nachweisbar nach Reduktion im H-Plasma

Umsatzvariable: $\alpha(t) = \frac{I_{NiO}(t)}{I_{NiO}(\max)}$

diffusionskontrolliert

eindimensional:

$$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t}$$

dreidimensional, ideal kugelförmig:
(Ginstling-Brounshtein)

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} = k_D \cdot t$$

reaktionskontrolliert

$$\alpha(t) = k_R \cdot t + C$$

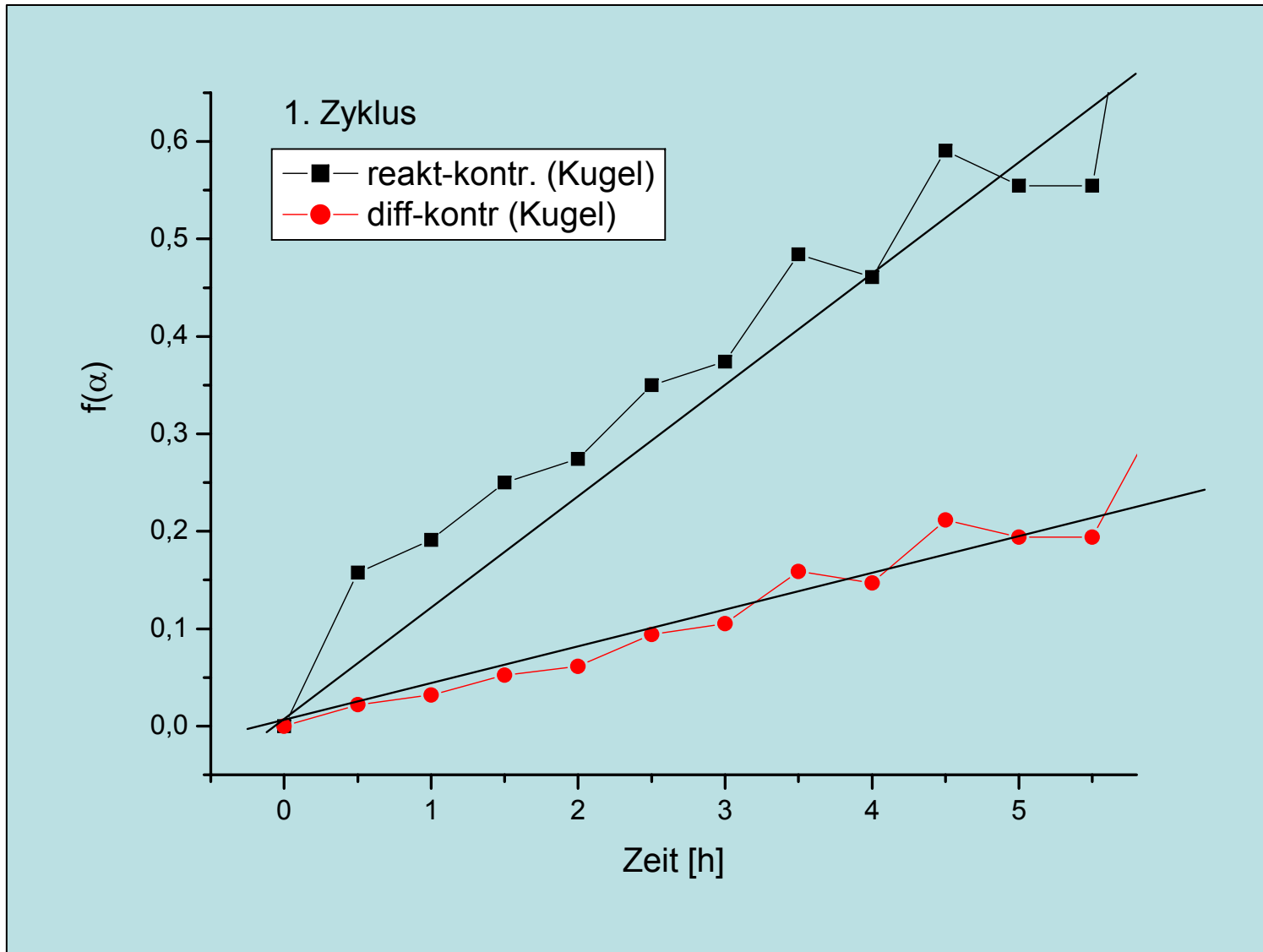
$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_R \cdot t$$

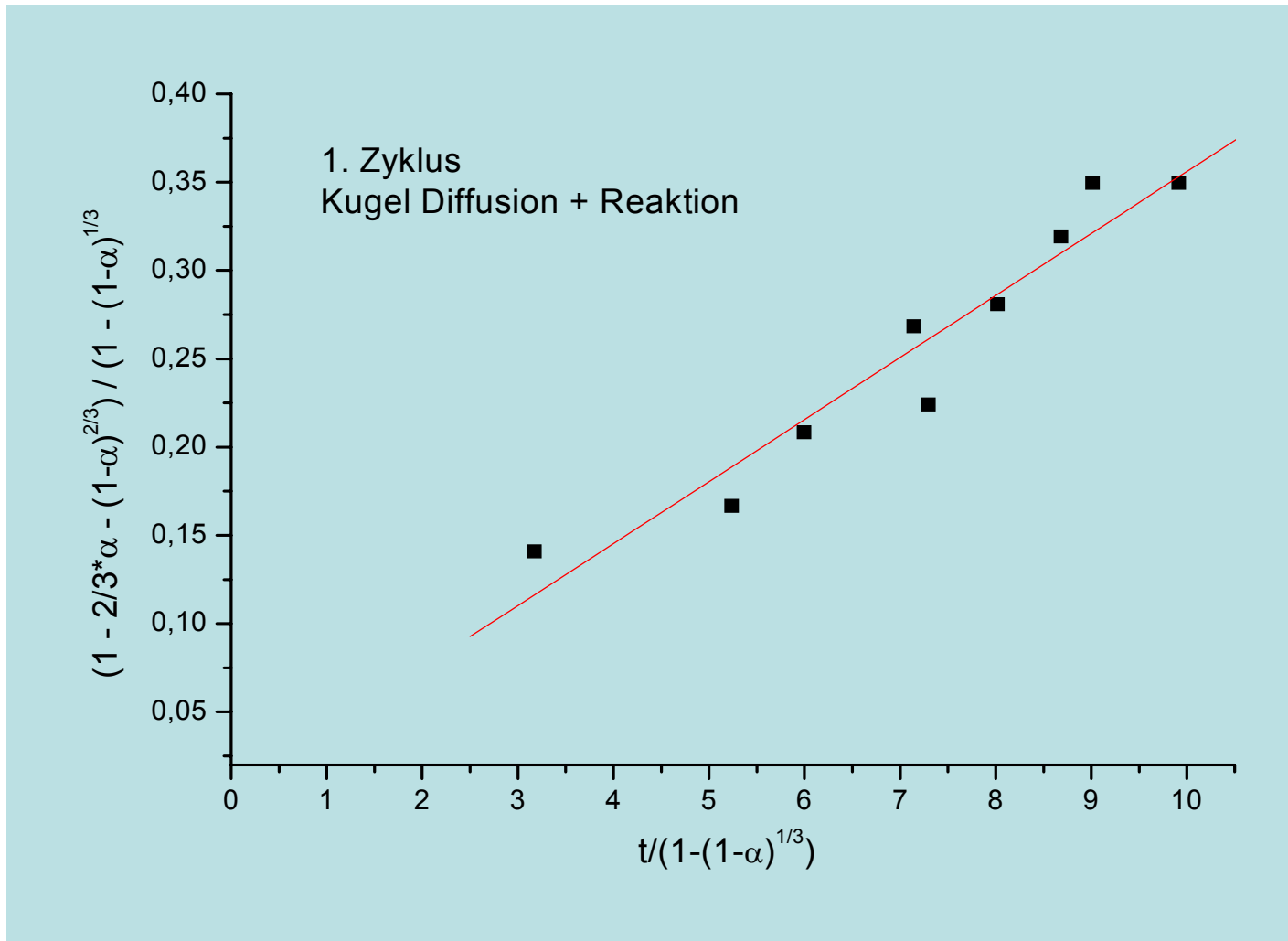
mixed reaction control / Reaktions- und Diffusionskontrolle überlagert

Kugelgeometrie:

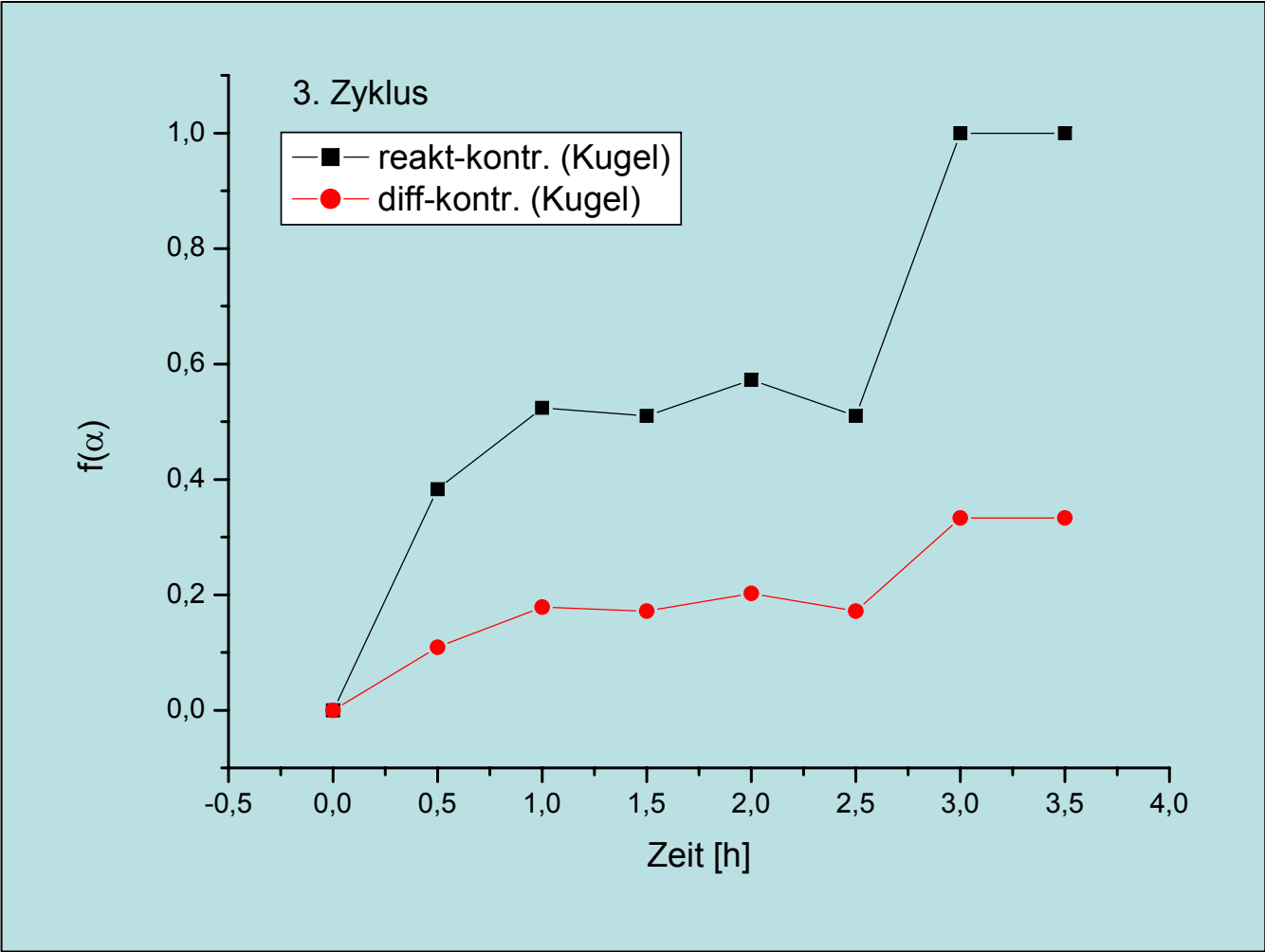
$$t = (1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)}) \cdot a - \left(\frac{2\alpha}{3} - 1 + \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} \right) \cdot b$$

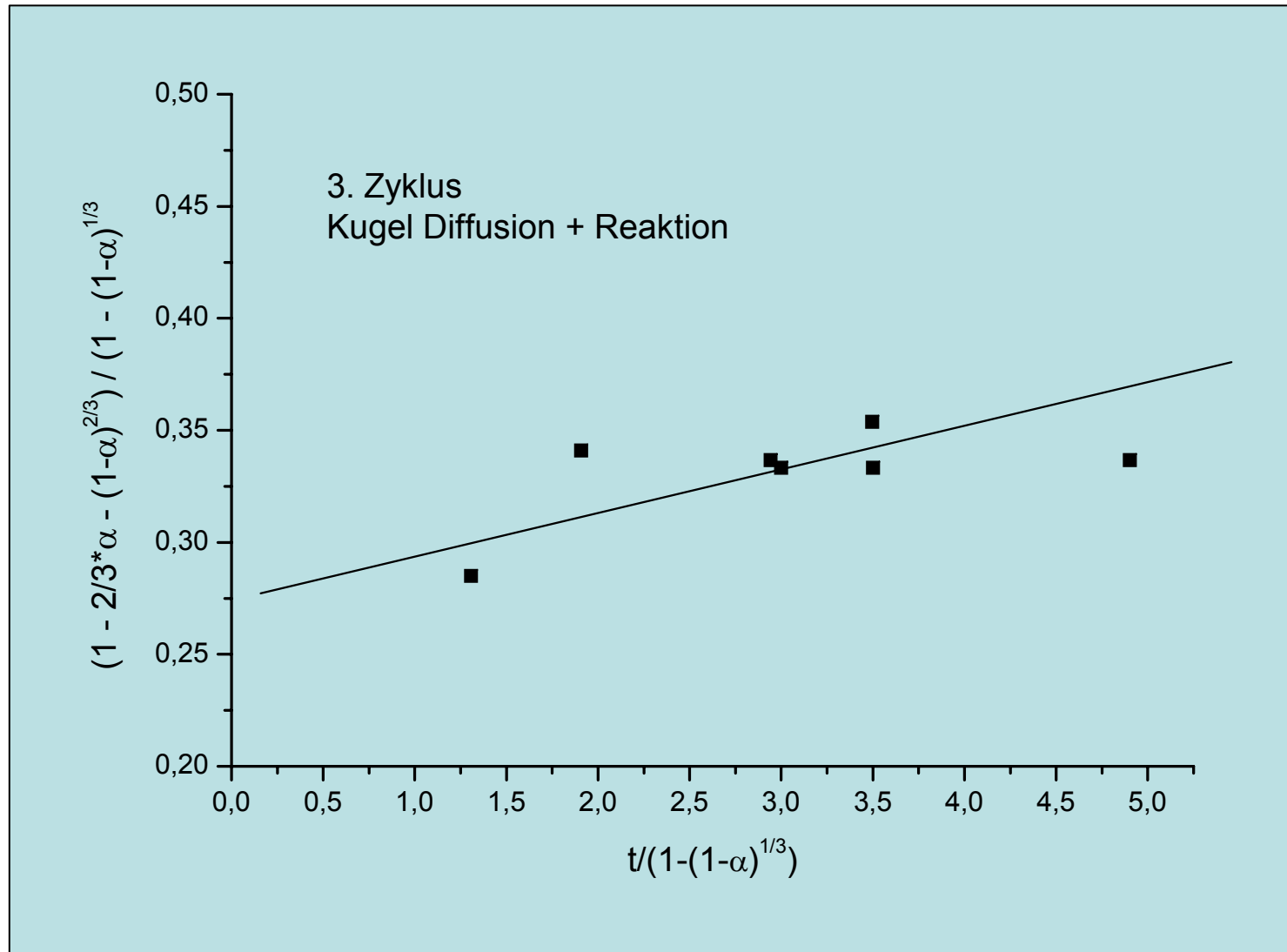
Verhältnis b/a Kriterium für dominierenden Prozess





Achsenabschnitt $b/a \Rightarrow 0$ diffusionskontrolliert

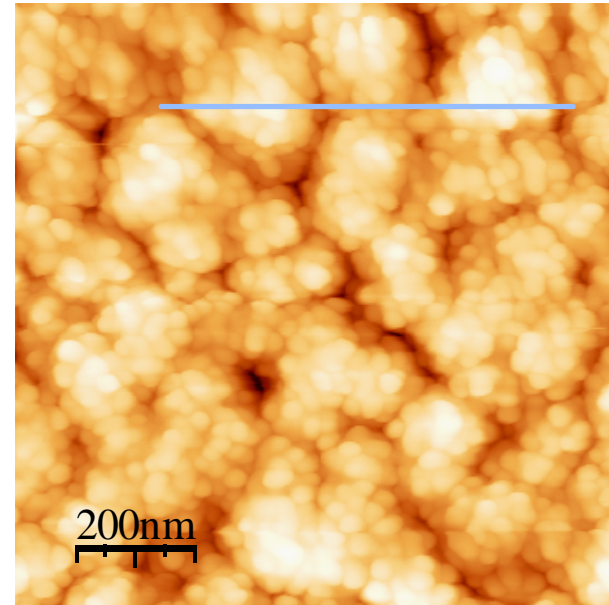
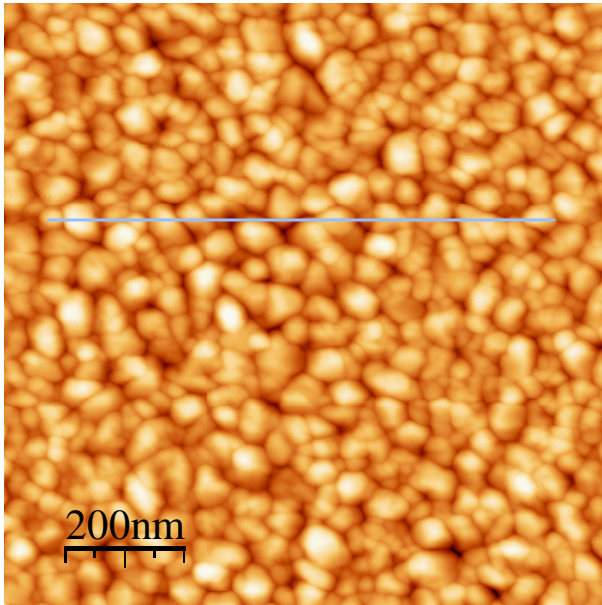




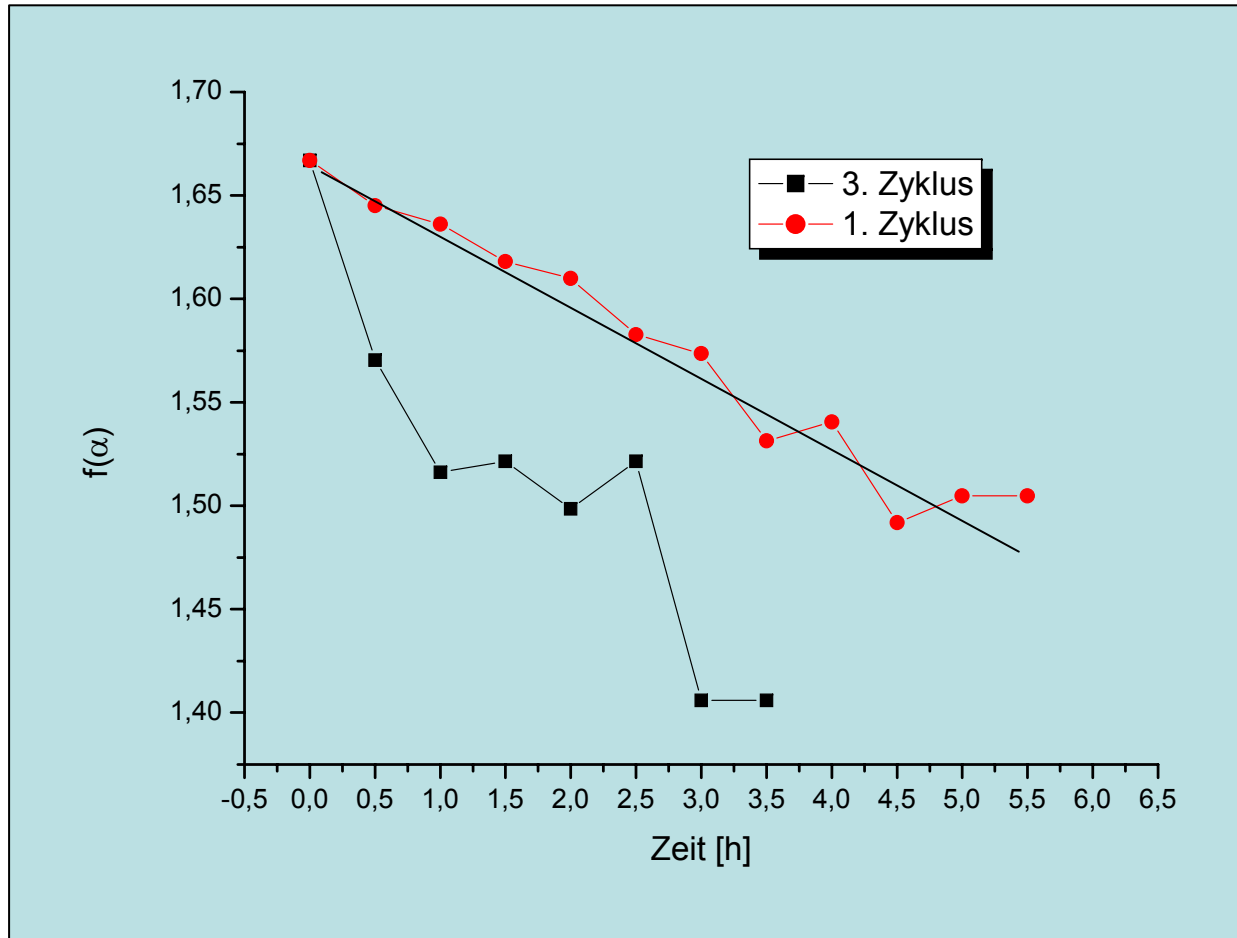
Achsenabschnitt $b/a \sim 0.27$

zunehmend reaktionskontrolliert

Beispiel: Si-Probe im Ar-Plasma behandelt



Noch kein AFM-Beweis für solche Reaktion von Ni zu NiO im O-Plasma



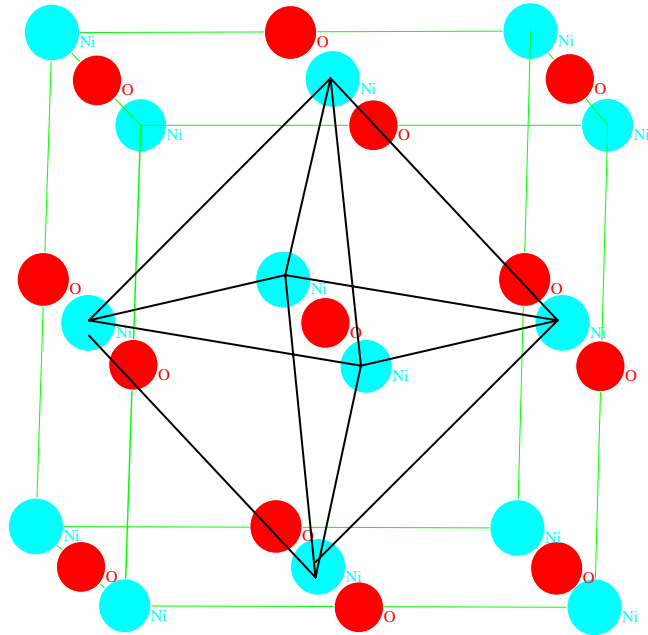
1. Zyklus
diffusionsbestimmt
Kugelmodell,
shrinking core

3. Zyklus
anfangs zunehmend
reaktionsbestimmt, weil
Abweichung vom idealen
Kugelmodell

$$[1 + (z - 1)\alpha]^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} = z + (2(1 - z) \cdot kt / r_o^2)$$

mit $z = V_{NiO} / V_{Ni}$

$a = 4.088 \text{ \AA}$



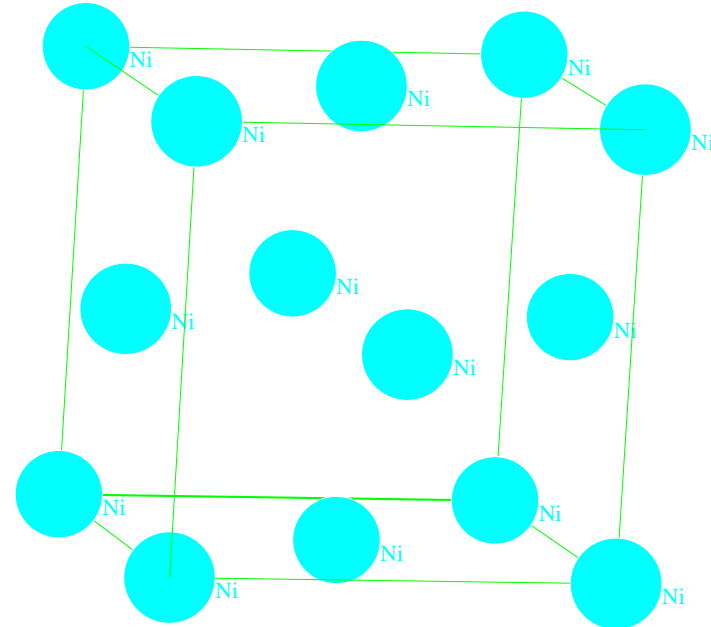
Kanonenkugel-Regel

$$\frac{R_{OL}}{R} = 0.414$$

ideal

Atomradius O = 0.73 \AA

$a = 3.610 \text{ \AA}$



bis

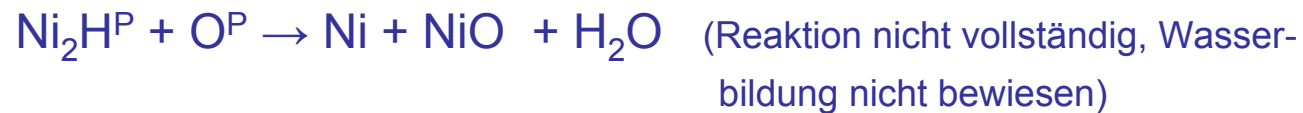
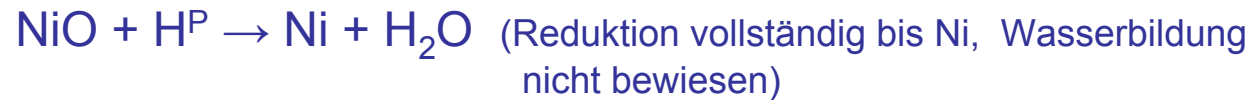
$$\frac{R_{OL}}{R} = 0.732$$

dann durch Scherung instabil

$R_{OL} = 0.476 \text{ \AA}$

$R_{OL} = 0.842 \text{ \AA}$

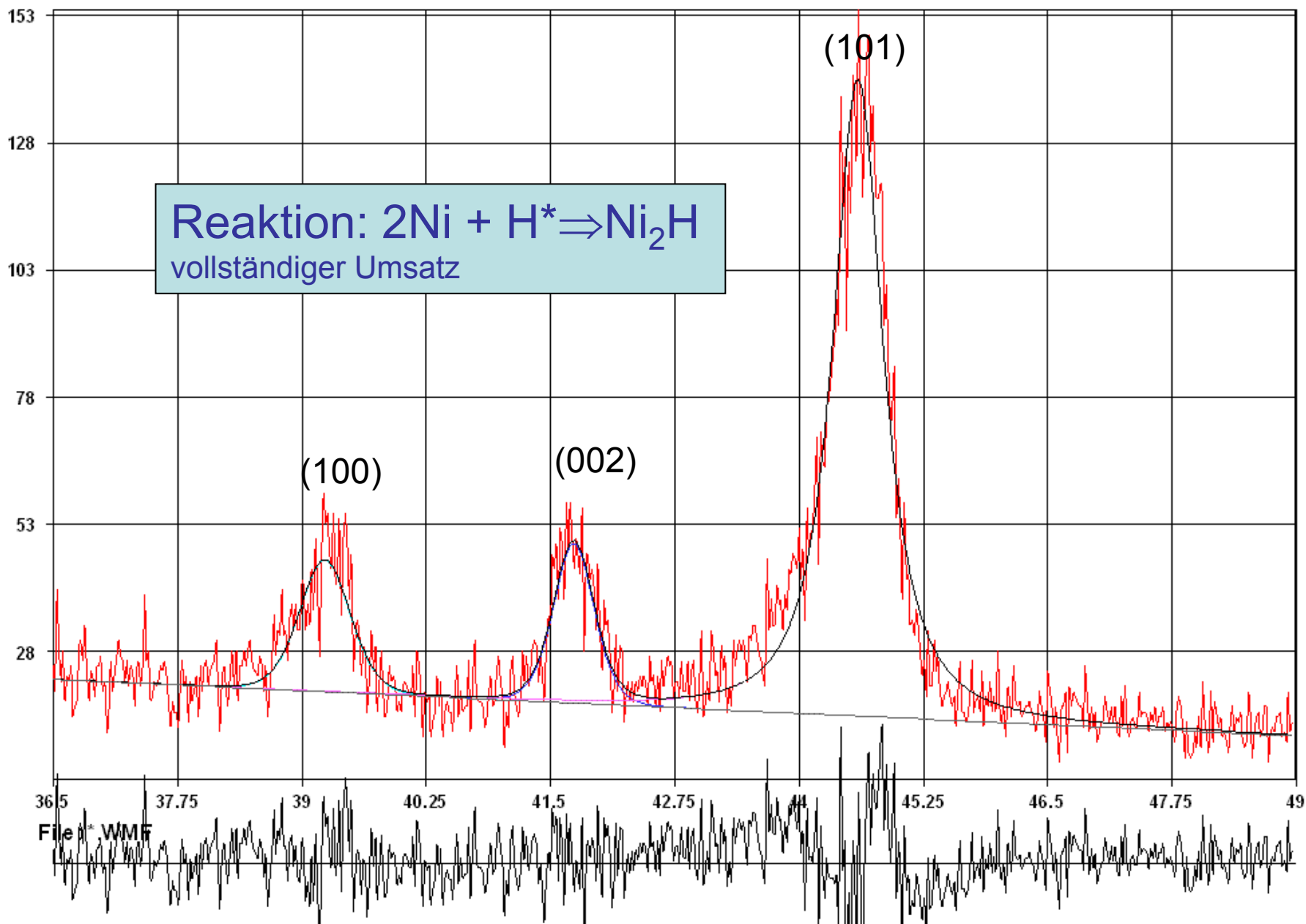
Reaktionen H-Plasma, O-Plasma **ohne Vorspannung**



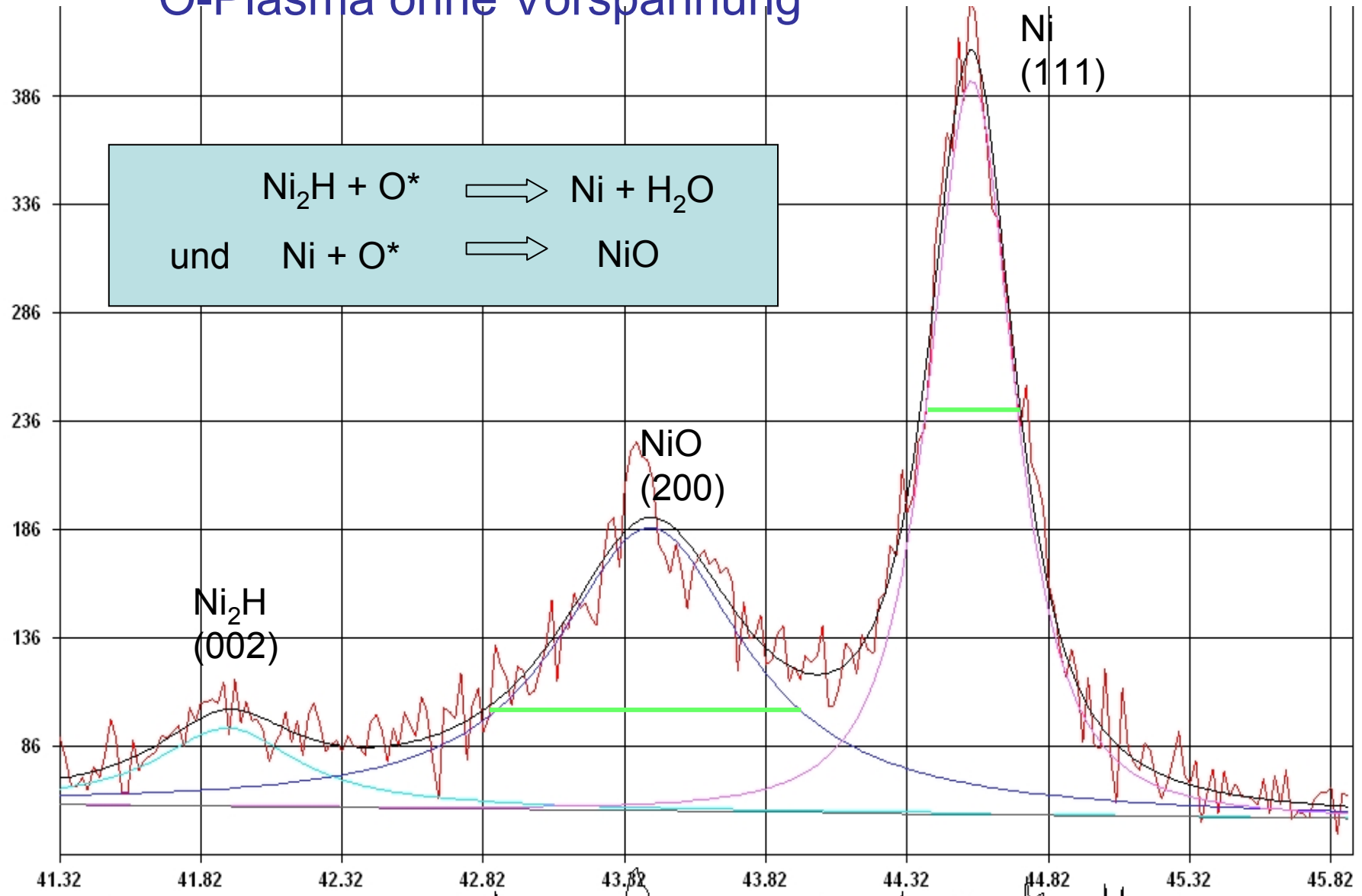
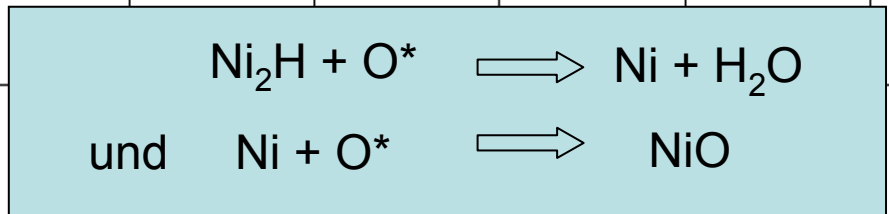
Erste Untersuchungen: H-Plasma, O-Plasma **mit Vorspannung* (-50 V)**



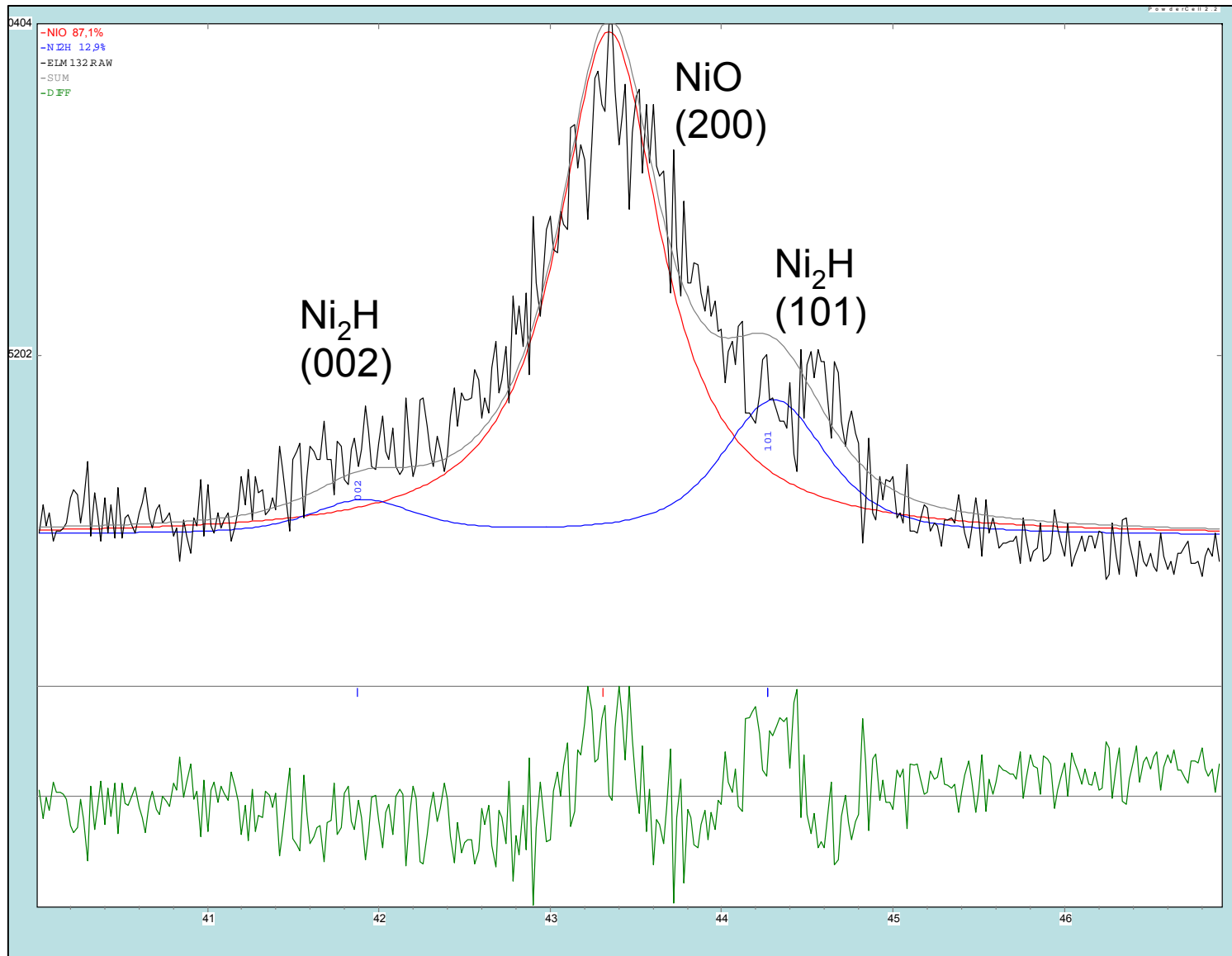
Ar/H-Plasma, -50 V



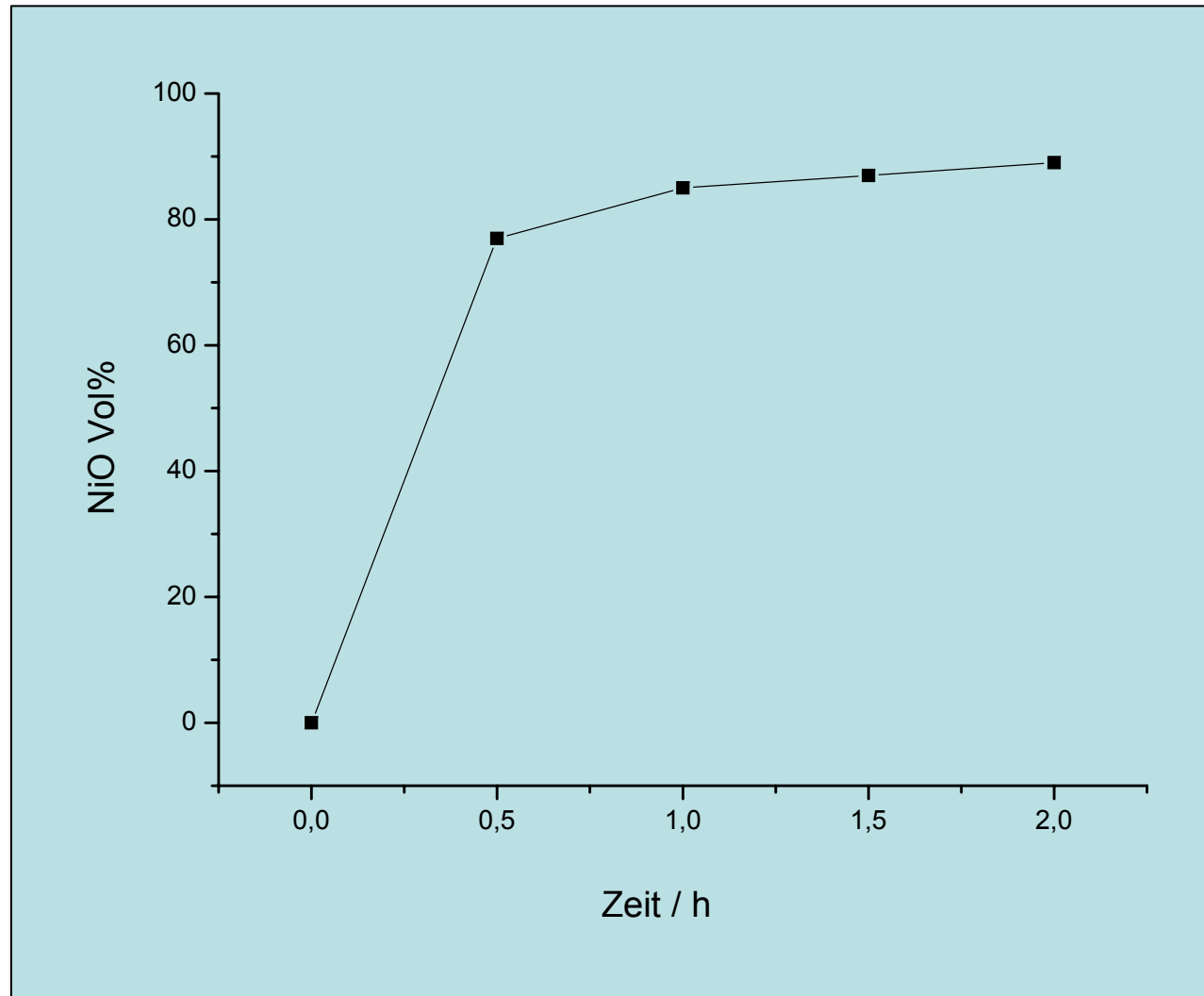
O-Plasma ohne Vorspannung



File: *WMF



87% NiO, 13% Ni₂H
1.5 h O-Plasma -50V



Ende