

ÜBER DIE OXYDATION DES KALIUMJODATS IM SAUERSTOFFPLASMA

L. BAKOŠ, H. HERMOCH und J. NOVÁK

*Physikalisches Institut,**Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8*

Eingegangen am 22. November 1971

Es wird die Oberflächenoxydation des polykristallinen Kaliumjodats im nichtisothermen Sauerstoffplasma der Hochfrequenzentladung beschrieben. Kaliumjodat eignet sich zur Untersuchung sowohl der grundsätzlichen Abhängigkeiten zwischen Plasma und Substanzoxydation als auch der Makro-Inhomogenitäten des Plasmas. Die Oxydationskurve des Kaliumjodats zeigt parabolischen Verlauf. Die Oxydation wird auf Grund der Voraussetzung erklärt, daß das Hauptoxydationsmittel im atomaren Sauerstoff zu erblicken ist.

Neuerdings werden homogene und heterogene Reaktionen im Plasma zur Herstellung einiger Substanzen herangezogen^{1,2}. Im Bereich der Halbleitertechnologie werden bei der Verwendung von Plasma bessere Ergebnisse bei der Herstellung dünner Isolationsschichten gewonnen als dies beispielsweise bei der klassischen thermischen Oxydation oder Nitrüdation der Fall ist. Die Versuche mit der Oxydation fester Substanzen im Plasma werden bereits längere Zeit durchgeführt³⁻¹⁰. Die größte Aufmerksamkeit wird der Siliciumoxydation gewidmet. Von Lertes⁸ wurde beispielsweise festgestellt, daß die Siliciumoxydation am intensivsten ist, wenn die Probe vor der Kathode elektrisch isoliert wird und wenn sie in einer gewissen Entfernung von deren Oberfläche angebracht ist. In der positiven Säule in der Richtung zur Anode wird die Oxydation schwächer. Von Kraitchman⁷ wird aus seinen Beobachtungen abgeleitet, daß als oxydierende Teilchen die positiven Ionen anzusehen sind. Er führt an, daß ein außerhalb der Röhre angebrachter Ring eine Erhöhung der Oxydation bewirkt. Von Ligenza⁶ wird demgegenüber die Oxydationsfähigkeit des Plasmas mit der Existenz negativer Ionen erklärt. Er folgert so auf Grund der Ausführung von Jorgensen¹¹, der feststellte, daß bei der thermischen Siliciumoxydation der Prozeß durch Polarisierung der zu oxydierenden Probe gelenkt werden kann.

Trotz einer erheblichen Anzahl von sich mit der Oxydation im Plasma beschäftigenden Arbeiten sind die derzeitigen Kenntnisse hinsichtlich des Oxydationsmechanismus und der hauptsächlichlichen Größen, die über die Oxydationsergebnisse im Plasma entscheiden, bisher ungenügend. Die Methoden, die zur Untersuchung der Oberflächenoxydation Anwendung finden¹⁰, sind mühevoll und hinsichtlich der Zeitdauer und Technik anspruchsvoll. Die komplizierte Struktur des Plasmas, die leichte Beeinflussung seiner Zusammensetzung und Eigenschaften, beispielsweise bereits beim Einlegen der Probe für die Oxydation, erschweren die Gewinnung der notwendigen Kenntnisse hinsichtlich der zu dem gewünschten Ergebnis führenden Bedingungen. Wir bemühten uns daher, ein Verfahren zu finden, daß die erforderlichen Informationen über die während der Oxydation im Plasma verlaufenden Prozes-

se quantitativ und möglichst schnell bieten könnte. Aus der Reihe der für die Lösung des angeführten Problems geeigneten Substanz wurde von uns pulverförmiges Kaliumjodat gewählt¹².

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Die elektrische Hochfrequenzentladung brannte in einem Quarzrohr mit $d = 45$ mm und der Länge $l = 500$ mm und wurde aus einem Hf-Generator mit einer Maximalleistung von 200 W gespeist. Die Generatorfrequenz konnte kontinuierlich von 1,6 bis 16 MHz geändert werden. Die Aluminiumelektroden waren ringförmig und auf die äußere Röhrenfläche gewickelt. Die Spannung an den Elektroden, die sich von 200 V bis 560 V bewegte, wurde mit dem Voltmeter "Tesla BM 388" und der den Entladungskreis durchfließende Strom mit dem Wärmeampermeter MTL 1A (Metra, Blansko) gemessen. Das Schema der Apparatur ist in Abb. 1 angeführt. Die Entladungsröhre war mit kegelförmigen Schlifflüssen geschlossen, die im unteren Teil $d = 45$ mm, im oberen $d = 25$ mm aufwiesen. In beiden Schliffverschlüssen waren Elektroden eingeschmolzen. Die untere Elektrode diente als Probenhalter und war mit einer Nickel-Scheibe $d = 20$ mm, das sich in der Mitte zwischen den Hochfrequenzelektroden befand, beendet. Der Sauerstoff wurde aus einer Vorratsflasche über ein Reduktionsventil in einen Gummibehälter geleitet, mittels des Molekularsiebs "Calsit 3 MS" gereinigt und im Ausfriergefäß getrocknet. Der Gasdurchstrom wurde mittels Zeiss-Nadelventils reguliert. Die Apparatur wurde mit einer Zweistufenpumpe RV 7 ausgepumpt, der Druck wurde einerseits mit Hilfe eines Thermoelement-Vakuummeters, andererseits mittels eines mit Siliconöl gefüllten Flüssigkeitsmanometers gemessen. Die Messung der optischen Plasmaeigenschaften wurde mit Hilfe des Zeiss-Universalspektrophotometers VSU-1 durch Indikation mit dem Photo-Elektronenervielfacher RCA 6342 vorgenommen. Das analysenreine Kaliumjodat (Lachema, Brno) gelangte in Form von Tabletten mit $d = 3, 6$ und 12 mm und einer Höhe von 1,2–5 mm, die in einer Spezialpresse beim Druck von 50 atm ohne Bindemittelzusatz hergestellt wurden, zur Anwendung.

Die Menge der oxydierten Substanz wurde nach jedem Versuch durch jodometrische Titration mit $5 \cdot 10^{-4}$ N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Verwendung von Stärke als Indikator bestimmt; die kleinen Änderungen in der Oxydation der Probe wurden von uns aus der Intensität der Stärkefärbung photometrisch ausgewertet¹³. Die Reproduzierbarkeit der Titration als solcher beim Verbrauch von 4 cm^3 Titrimittel beträgt 2,8%, beim photometrischen Verfahren 4,2%. Die Korrektheit der von uns verwendeten Methode wurde durch Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit den auf Grund der Literatur¹⁴ gewonnenen verglichen; der Unterschied betrug 27%. Die Reproduzierbarkeit der Plasmaoxydation einschließlich der eigentlichen Bestimmung beträgt bei den einzelnen Versuchen weniger als 6%. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit bei der Gewinnung gleicher Parameter der Hf-Entladung (des das Plasma durchfließenden Entladungsstroms) nach Änderung der Anordnung bei unterschiedlichen Experimenten und mit Rücksicht auf die bisher nicht vollständig bekannten und kontrollierbaren Einflüsse, beispielsweise auf die Oxydation des eigentlichen Probenhalters, ist der Gesamtfehler und die Reproduzierbarkeit der Probenoxydation wesentlich niedriger. Aus diesem Grund wurde von uns der Einfachheit und Schnelligkeit halber bei allen Versuchen das jodometrische Titrierverfahren herangezogen. Die geringe Präzision der Methode wurde von uns dadurch kompensiert, daß jede Messung fünfzehnmal wiederholt wurde, um Zufallsfehler statistisch auszuschließen.

Arbeitsgang

Die Kaliumjodattabletten wurden an den Halter (Abb. 1) in die Entladeröhre eingelegt. Nach Auspumpen der Gesamtapparatur auf den Pumpengrenzdruck und nach mehrmaligem Auspülen mit Sauerstoff wurde mittels Reduktionsventils der Arbeitsdruck in der Röhre im Bereich von 0,5–1,5 Torr eingestellt. Nach seiner Stabilisierung bei kontinuierlichem Sauerstoffstrom wurde die Entladung auf die erforderliche Zeit gezündet. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Probe der Röhre entnommen und in einen Titrierkolben übertragen, worauf die Menge der oxydierten Substanz bestimmt wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Druckbereich von 0,5–1,5 Torr und bei der optimalen Elektrodenentfernung (11 cm) brannte die Hochfrequenzentladung ruhig. Während der Oxydation erfolgten mit Ausnahme der Oxydation der Oberflächenschicht keine beachtlichen Änderungen weder hinsichtlich der Entladungseigenschaften noch der Probe.

Sehr bald nach der Entladungszündung stabilisierte sich die Farbe und die Entladungsintensität. Das Plasma wurde im von den Hf-Elektroden begrenzten Raum generiert. Seine Farbe änderte sich von Weißblau im Elektrodenbereich, in Zartrosa im mittleren Teil der Entladung. Der Intensitätsverlauf der ausgewählten Linien des Sauerstoffspektrums in der Axialrichtung der Röhre ist in Abb. 2 veranschaulicht. Befindet sich der Probenhalter im Entladerraum, erhöht sich die Strahlungsintensität beider Linien im angeführten Bereich (Kurve 1, 2, Abb. 2).

Im Verlauf der Oxydation erhitzen sich Halter mit Scheibe, Probe und auch die Röhre als

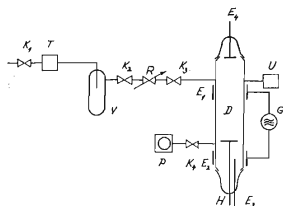


ABB. 1

Schema der Apparatur für die Oxydation von Proben fester Substanzen in der Entladung

D Quarzröhre, G Hf-Generator, E_1 , E_2 Elektroden zur Erregung der Hf-Entladung, E_3 , E_4 Hilfselektroden, H Halter, P Rotationspumpe, R Regulationsventil, T Molekularsieb, V Ausfriergefäß, U Ölmanometer, K_1 – K_4 Vakuumhähne.

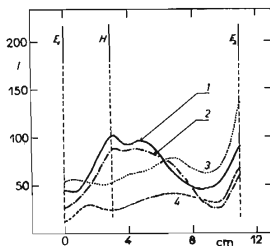


ABB. 2

Intensitätsverlauf der Sauerstoffspektrallinien (OI) 6158,2 Å und (OII) 4189 Å längs der Axialachse des Entladungsraums

Kurve 1, 2 Entladungsraum mit Probenhalter, 3, 4 Entladungsraum ohne Halter, E_1 , E_2 Lage der Elektroden der Hf-Entladung, H Lage der Ni-Scheibe des Halters; Druck 0,5 Torr, $i = 0,8$ A. Kurve 1, 3 Linie OI, 2, 4 Linie OII. I in beliebigen Einheiten.

solche. Temperaturänderungen wurden von uns nicht gemessen. Die Temperatur überstieg aber in keinem Fall 80–100°C. Verdampfen der Probe wurde nicht festgestellt, und zwar weder aus dem Spektrum noch aus dem Beschlag der Röhre. Die Erhitzung der Bestandteile der Entladungsröhre, ggf. der Probe zeigt sich zufolge der dielektrischen Verluste und der Oberflächenrekombination des atomaren Sauerstoffs. Die kontinuierliche Sauerstoffströmung durch den Entladerraum hält die Temperatur auf einen niedrigen Wert.

Die Oxydationskurve des Kaliumjodats (Abb. 3), die Abhängigkeit der Oxydationsstufe von der Zeit wurden an Tabletten mit $d = 12$ mm bei konstantem Entladungsstrom (0,8 A) gemessen. Mit Rücksicht darauf, daß von uns das polykristallische Pulver des Kaliumjodats herangezogen wurde, wird die Menge der oxydierten Substanz durch das Volumen der Titrierflüssigkeit in cm^3 ausgedrückt. Die Messung wurde bis zu 120 Minuten durchgeführt, ohne daß Sättigung erzielt wurde. Die Oxydationsstufe wird sowohl durch die Ausmaße der Probe als auch durch ihre Position im Entladungsraum beeinflusst. Durch Oxydieren verschieden hoher Tabletten wurde der Einfluß der Entfernung von der Unterlage auf die Oxydationsstufe untersucht.

Höhe der Probe, mm	1,6	2,6	3,6	5,3	8,6
Stufe der Oxydation, cm^3	2,6	3,9	4,95	5,0	3,8

Aus den angeführten Werten, die bei $i = 0,75$ A, $p = 0,5$ Torr, $t = 15$ min, Tablettendurchmesser 12 mm gewonnen wurden, geht hervor, daß die höchste Oxydationsstufe bei der Tablettenhöhe von ca. 5 mm erreicht wurde. Diese Werte entsprechen ungefähr der Dicke der Plasmaschicht um den Halter.

Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck wird in Abb. 4 veranschaulicht. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Entladungsstrom ist aus

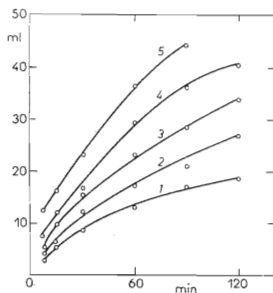


ABB. 3

KJO₃-Oxydationskurven bei verschiedenen Sauerstoffdrücken

Druck in Torr: 1 0,5, 2 0,7, 3 0,9, 4 1,1, 5 1,3; $i = 0,8$ A; Tablettendurchmesser 12 mm, Tablettenhöhe 1,3 mm.

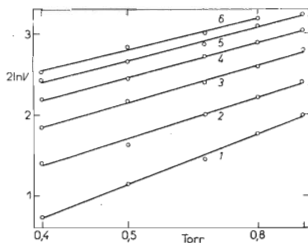


ABB. 4

Abhängigkeit der KJO₃-Oxydationsstufe von Sauerstoffdruck bei verschiedener Oxydationsdauer

Zeit in min: 1 8, 2 15, 3 30, 4 60, 5 90, 6 120; $i = 0,8$ A.

Abb. 5 ersichtlich. In Abb. 6 wird die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Feldintensität im Entladungsraum angeführt.

Zur Erklärung des Einflusses der Glasteile der Apparatur¹² wurde die Probe sukzessive in eine Glasröhre mit dem Durchmesser von 14 mm geschoben, wobei festgestellt wurde, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Röhrenhöhe über der Probe fällt (Abb. 7). Demgegenüber wächst, wie aus der Tabelle II hervorgeht, bei konstanter Röhrenhöhe über der Probenoberfläche, aber bei sukzessiver Vergrößerung ihres Durchmessers die Oxydationsgeschwindigkeit. Die Oxydationsstufe ändert sich auch je nach dem Röhrendurchmesser. Die Änderung der Oxydation der Tabletten $d = 3$ mm und der Höhe 2 mm und 5 mm in Abhängigkeit vom Röhrenradius ist in Abb. 8 angeführt.

Bei der Untersuchung der thermischen Oxydation von Metallen im gasförmigen Medium konzentrierte sich das Interesse vor allem auf die oxydierte Schicht als solche und auf die Erklärung des Wachstumsmechanismus¹⁰. Erst in der Arbeit mit der Oxydation von Substanzen im Plasma begegnet man Interesse für den Charakter der die Oxydation der Substanzen bewirkenden Teilchen^{3-9,11}. Das Problem ist vorläufig nicht vollständig gelöst. Die Oxydation im Plasma verläuft jedoch bei niedrigen, ja sogar bei sehr niedrigen Temperaturen, bei denen sonst eine Verbindung der Substanz mit Sauerstoff und Bildung einer Oxidschicht überhaupt nicht erfolgt.

Wie von uns in der Arbeit¹² gezeigt wurde, gestattet die geringfügige Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit der polarisierten und nichtpolarisierten Probe auf der einen Seite und eine starke Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Größe der in der Nähe der Probe befindlichen Rekombinationsoberfläche auf der anderen Seite die Voraussetzung, daß die Oxydation der zu untersuchenden Substanz im Sauerstoffplasma durch die Existenz der neutralen Teilchen, und zwar

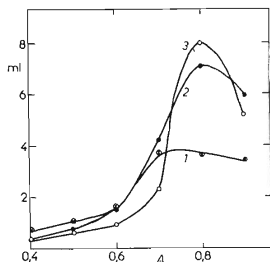


ABB. 5

Abhängigkeit der Oxydationsstufe von der Stromstärke bei verschiedenem Sauerstoffdruck in Torr

1 0,5, 2 0,9, 3 1,3; Oxydationsdauer 15 min.

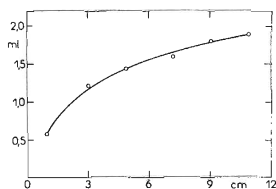


ABB. 6

Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Entfernung der Elektroden für die Erregung der Hf-Entladung

p 0,5 Torr, t 10 min, i 0,8 A.

des atomaren Sauerstoffs, bedingt ist. Die durch Ozon hervorgerufene Oxydation der Probe kann in unserem Fall mit Rücksicht auf seine geringfügige Konzentration im Niederdrucksauerstoffplasma vernachlässigt werden. Ebenso muß die Peroxidbildung nicht in Betracht gezogen werden, da weder Ozonide, noch Peroxide oder sogar Superoxide in der der Probeoberfläche entnommenen Schicht bei der Infrarotspektroskopie gefunden wurden. Die Form der Infrarotspektren der oberen Schicht der oxydierten Tabletten stand mit dem Spektrum des Kaliumjodats im Bereich von 5000 bis 900 cm^{-1} in Übereinstimmung.

Die Atomkonzentration P ist der Häufigkeit P der zur Dissoziation führenden Elektronenstöße auf Grund des Ausdrucks

$$P = n \cdot n_e \cdot Q \quad (1)$$

proportional, wo n die Konzentration der Sauerstoffmoleküle, n_e die Elektronenkonzentration und Q den Reaktionsparameter bezeichnen, der durch den Ausdruck

$$Q = \int_0^{\infty} \sigma(E) [(2E)^{1/2}/m] f(E) dE \quad (2)$$

gegeben ist, wo σ den Elektronenstoßquerschnitt, E die Elektronenenergie und m die Elektronenmasse bezeichnen. Aus der Analogie zwischen dem Sauerstoff- und Wasserstoffplasma, das eingehender untersucht wurde¹⁵, kann auf Grund einiger Messungen des Sauerstoffdissoziationsgrades bei den Hf-Entladungen¹⁶ erwartet werden, daß die Sauerstoffatomkonzentration im Plasma bei sonst gleichen Bedingungen mit der Erhöhung des Druckes anfänglich wächst und nach Erreichung des Maximums bei einem gewissen Druck wiederum sinkt, da das nichtisotherme Plasma in isothermes übergeht, und des weiteren auch dadurch, daß die Volumrekombination ansteigt. Ein ähnlicher Einfluß auf die Sauerstoffatomkonzentration kann auch bei Erhöhung des gelieferten Stroms oder der Leistung erwartet werden.

Wird nun der erwartete Verlauf der Sauerstoffatomkonzentration mit dem Verlauf der Kaliumjodatoxydation in Abhängigkeit von den einzelnen Entladungsparemtern (p, i) verglichen, wird qualitative Übereinstimmung des Oxydationsverlaufs mit der Sauerstoffatomkonzentration festgestellt (Abb. 4, 5).

Wie desweiteren vorausgesetzt werden kann, existieren auch in verschiedenen Stellen des Entladungsraumes, verschiedene Atomkonzentrationen, und zwar auf Grund der Abhängigkeit von den Elektronenparametern, die sich für das Entstehen der Atome als bestimmend erweisen. Die Konzentrationsgradienten in der Entladung entstehen auch zufolge der unterschiedlichen Geschwindigkeit des Verschwindens der Atome in den verschiedenen Entladungsteilen (durch Oberflächen- und Volumrekombination).

Das Maximum der Oxydationsstufe der Probe in einer gewissen Entfernung von der

Oberfläche des Probenhalters kann mit der Existenz eines Konzentrationsmaximums der Sauerstoffatome in der Nähe der Halteroberfläche erklärt werden. Der sich im Plasma im Bereich zwischen den Entladungselektroden befindliche Probenhalter kann als Hilfselektrode der Hf-Entladung betrachtet werden. In der Umgebung des Halters (der Elektrode) befindet sich eine Plasmaschicht, in der sich die Elektronenkonzentration und ihre Energie von denen unterscheidet, die sich im entfernten, durch die Gegenwart des Halters nichtgestörten Plasma befinden. Die Oxydation über einer gewissen Entfernung von der Halteroberfläche entspricht der Atomkonzentration im nichtgestörten Plasma. Durch den Oxydationsverlauf in der Richtung zur Halteroberfläche wird die Änderung der Atomkonzentration in der Übergangsschicht erfaßt, die einerseits vom Verschwinden der Atome an der Halteroberfläche, andererseits von der Änderung der Feldintensität und damit von der Elektronenenergie in der Schicht beeinflusst wird.

Ähnlich läßt sich auch die Abhängigkeit der Oxydation von der Höhe des Röhrchens über der Probenoberfläche erklären¹². Die Stelle der Oberflächenatomkombination ist in der Innenoberfläche des Röhrchens zu erblicken. Auf Grund der Arbeit¹⁷ weist der Konzentrationsverlauf der atomaren Teilchen n_a der Oberflächenrekombination in der Röhre exponentiellen Charakter auf

$$n_a = n_{a0} \exp(-[\bar{v}/d \cdot D] \cdot \gamma^{1/2} \cdot l), \quad (3)$$

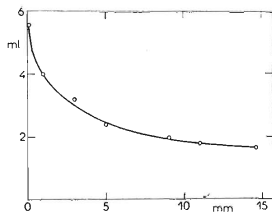


ABB. 7

Abhängigkeit der KJO_3 -Oxydationsstufe von der Höhe des Glasröhrchens über der Probe
Durchmesser der Röhre 14 mm, p 1,1 Torr,
 i 0,76 A, t 10 min.

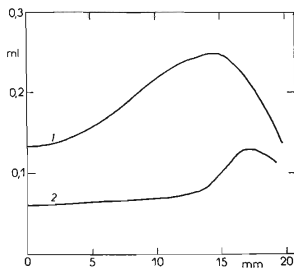


ABB. 8

KJO_3 -Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Halbmesser r der Röhre

Tablettenhöhe 12 mm, 25 mm, Tabletten-durchmesser 3 mm, i 0,8 A, p 0,5 Torr, t 15 min. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde photometrisch bestimmt.

wo D den Diffusionskoeffizienten der Atome, d den Röhrendurchmesser, γ den Rekombinationskoeffizienten, l die Röhrenlänge, v die Wärmegeschwindigkeit der Atome und n_{a0} die Atomkonzentration bei der Röhrenmündung bezeichnen. Demzufolge zeigt sich Verringerung der Oxydationsstufe mit steigender Röhrenhöhe über der Oberfläche der oxydierten Probe bei konstantem Durchmesser (Abb. 1). Wie aus den im weiteren angeführten Angaben offensichtlich ist, erfolgt die wahrnehmbare Oxydation bei gleicher Röhrenlänge erst durch Vergrößerung seines Durchmessers um 5–10 mm.

Durchmesser der Röhre, mm	14	20	25	30
Oxydationsstufe, cm ³	0	0	0,24	0,32

(Höhe des Röhrens über der Probe 20 mm, $i = 0,75$ A, $p = 1,1$ Torr, $t = 10$ min. Tablettendurchmesser 12 mm, Tablettenhöhe 1,3 mm). Bei der Beurteilung der Oxydationsabhängigkeit vom Durchmesser der Entladungsröhre muß außer der Atomrekombination an den Wänden und dem Einfluß des Wandpotentials¹⁸ auch die nichthomogene Verteilung der Elektronenkonzentration je nach dem Röhrendurchmesser in Betracht gezogen werden^{19,20}.

Wie aus den Oxydationskurven des Kaliumjodats in Abhängigkeit von der Zeit und dem Druck ersichtlich ist (Abb. 3, 4), verläuft die Oxydation der Substanz in einer Zeitdauer von mehr als 5-Minuten auf Grund des parabolischen Gesetzes. Die Zeitabhängigkeit im kürzeren Zeitintervall scheint linear zu sein. Wird der Oxydationsverlauf durch die übliche Formel

$$x^2 = k \cdot p^a \cdot t \quad (4)$$

ausgedrückt, wo x die Schichtdicke, p den Druck, k die Versuchskonstante, t die Zeit bezeichnen, dann drückt $k \cdot p$ die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Oxydation mit dem Exponenten $a = 6/5$ aus.

Die Geschwindigkeit des Einbauens der Sauerstoffatome in das Gitter der zu oxydierenden Substanz ist jedoch sehr geringfügig. Wird angenommen, daß das Sauerstoffplasma mit einem Druck von 1 Torr zu 50% dissoziiert ist, dann erst hat jeder 10^5 Stoß des Atoms mit der Substanz Ionisierung des Sauerstoffatoms an der Oberfläche der Substanz und den Übergang in sie zur Folge. Dies deutet darauf hin, daß sich auch bei der Oxydation im Plasma die Prozesse in der festen Phase ihre Wichtigkeit bewahren und daher auch weiterhin wärmeabhängig sind. Auf diese Weise ist es einleuchtend, daß sich der Grundcharakter der Oxydationskurven im Plasma auch bei der thermischen Oxydation nicht unterscheidet und mit den gleichen Ausdrücken geschrieben werden kann.

Die vorangehende Analyse kann zur Ergänzung der Untersuchungsergebnisse der Siliciumoxydation in der Glimm- oder Mikrowellenentladung^{6-8,12} herangezogen

werden. Die Oxydation ist als Ergebnis einerseits der Vorgänge an der Grenzfläche der Gas- oder Plasma-Phase, andererseits der Vorgänge in der Oxidschicht als solchen zu werten. Die Versuche von Jorgensen, der feststellte, daß bei der thermischen Siliciumoxydation der Prozeß durch Polarisierung der zu oxydierenden Probe gelenkt werden kann, zeigen, daß eine geeignete Polarisierung der Schicht den Transport der negativ geladenen Teilchen durch die Oxidschicht beschleunigt. Die Voraussetzung hinsichtlich der Zuführung der polarisierten Teilchen, ob nun positiver oder negativer, aus der Gasphase oder dem Plasma, führt zum Problem, wie die erforderliche Elektroneutralität der Oxidschicht der Probe erklärt und sichergestellt werden kann. Die Bedeutung der Polarisierung der Probe im Plasma muß demnach vom Standpunkt der Prozesse in der Schicht als solcher beurteilt werden. Die Polarisierung der Probe ist stets mit einer Intensitätserhöhung in der Umgebung der Probe und demnach mit der Schaffung der Bedingung für die erhöhte Bildung von neutralen Sauerstoffatomen in der Nähe der Probe verbunden. Dieses Problem wird eben jetzt erst eingehender untersucht.

Für die Überprüfung des Manuskripts und die sachlichen Bemerkungen danken wir Dipl.-Ing. O. Štirand, RNDr. N. Hlasivcová und Dr K. Rohlen vom Physikalischen Institut.

LITERATUR

1. McTaggart F. K.: *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*. Elsevier, Amsterdam 1967.
2. Hellund E. J.: *The Plasma State*. Reinhold, New York 1961.
3. Ignatov D. V.: *J. Chim. Phys.* 54, 96 (1957).
4. Nazorova R. J.: *Ž. Fiz. Chim.* 32, 79 (1958).
5. Miles J. L., Smith P. H.: *J. Electrochem. Soc.* 110, 1240 (1963).
6. Lizenza J. R.: *J. Appl. Phys.* 36, 2703 (1965).
7. Kraitchman J.: *J. Appl. Phys.* 38, 4323 (1967).
8. Lertes K.: *Z. Angew. Phys.* 24, 147 (1967).
9. Worlodge P. L., White D.: *Brit. J. Appl. Phys.* 18, 1337 (1967).
10. Matyáš M.: *Povrchová oxidace kovů a slitin*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1954.
11. Jorgensen P. J.: *J. Chem. Phys.* 37, 874 (1962).
12. Hermoch V., Novák J., Bakoš L., Urbánková H.: *Českoslov. čas. fys.* B 21, 1222 (1971).
13. Novák J., Bakoš L.: *Tschechoslow. Pat. No 143 934*.
14. Reid F. A.: *Mikrochim. Acta* 1958, 236.
15. Goodyer C. C., von Engel A.: *Proc. Phys. Soc.* 79, 732 (1962).
16. Hejnal T.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1969.
17. Smith W. V.: *J. Chem. Phys.* 11, 110 (1943).
18. Martišovits I. V.: *Dissertation*. Komenský Universität, Bratislava 1969.
19. Ascoli-Bartoli U.: *V. Int. Conf. Ionisations Phenomena, Munich 1965*, Vol. 1, 373, NHPC.
20. Kino G. S., Butler H. S.: *Phys. Fluids* 6, 1346 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.