

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

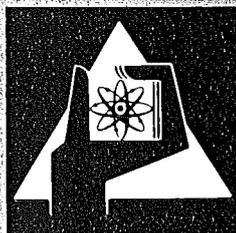
Dezember 1977

KFK 2565

Institut für Kernphysik

**Oberflächenuntersuchungen an Niob für
supraleitende Resonatoren mittels der Röntgen-
Photoelektronenspektroskopie und der Auger-
Elektronenspektroskopie**

M. Grundner



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2565

Institut für Kernphysik

Oberflächenuntersuchungen an Niob für supra-
leitende Resonatoren mittels der Röntgen-
Photoelektronenspektroskopie und der Auger-
Elektronenspektroskopie +)

M. Grundner

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+)
von der Fakultät für Physik der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit berichtet über Oberflächenuntersuchungen an Niob. Als Meßmethoden dienten die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und die Auger-Elektronenspektroskopie.

Messungen an Proben mit einer für Kavitäten üblichen Behandlung (Elektropolieren, Oxipolieren, Hochtemperaturbehandlung) ergaben folgende Schichtstruktur der Oberfläche:

- a) Als oberste Schicht Niobpentoxid in einer Stärke von $15 \text{ \AA} - 35 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Behandlung. Das Pentoxid der elektropolierten Proben zeigt inhomogene Schichtdicke.
- b) Eine Übergangsschicht aus NbO und Nb_2O in einer mittleren Stärke von ca. 2-3 Monolagen. Die Übergangsschicht besitzt immer eine inhomogene Verteilung.
- c) Anschließend eine mit Sauerstoff in der Größenordnung einiger Atomprozent angereicherte Niobmatrix. Dieses Gebiet besitzt in Abhängigkeit von der Vorbehandlung eine Ausdehnung von einigen 10 \AA bis ca. 100 \AA .

Messungen der Wachstumskinetik von Nb_2O_5 bei RT ergaben, daß diese bis ca. 60 \AA Schichtdicke mit dem Mott-Cabrera Modell der feldunterstützten Wanderung geladener Defekte beschrieben werden kann. Die anfängliche Oxydationsgeschwindigkeit ist dabei druckabhängig.

Die Oxydation von Niob bei 1×10^{-4} Torr O_2 Partialdruck im Temperaturbereich $\leq 700^\circ \text{ C}$ ergab gemischte Oxydphasen und Diffusion von Sauerstoff in die Niobmatrix.

Elektronenbeschuß führte vorwiegend zu einer Reduktion des Pentoxids zu NbO_2 an der Grenzfläche Metall-Oxyd.

SURFACE INVESTIGATIONS ON NIOBIUM FOR SUPERCONDUCTING RESONATORS
BY MEANS OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND AUGER ELECTRON
SPECTROSCOPY

Abstract:

This work reports surface investigations on niobium by means of X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy.

Measurements on samples, which were prepared according to the usual preparation methods for cavities (electropolishing, oxipolishing, high temperature annealing), revealed the following layer structure on the surface:

- a) An uppermost layer of niobium pentoxide with a thickness in the range of 15 Å - 35 Å, dependent on the preparation method. The thickness of the pentoxide in electropolished samples is nonuniform.
- b) A transition layer of NbO and Nb₂O with a mean thickness of about 2 - 3 monolayers. This transition layer is inhomogeneously distributed.
- c) Finally a niobium matrix, which is oxygen enriched by a few atomic percent. This region extends over some 10 Å to 100 Å, depending on the preparation method.

The growth kinetics of Nb₂O₅ at room temperature can be described, up to a thickness of about 60 Å, in terms of the Mott-Cabrera model of a field assisted diffusion of charged defects. The initial growth velocity is pressure dependent.

The oxidation of niobium at $1 \cdot 10^{-4}$ Torr O₂ partial pressure and temperatures ≤ 700 °C yielded mixed oxide phases and diffusion of oxygen into the niobium matrix.

Electron bombardment preferentially leads to a reduction of the pentoxide to NbO₂ at the metal - oxide phase boundary.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>1. BESCHREIBUNG DER MEßMETHODE</u>	3
1.1 ESCA	3
1.2 Auger-Elektronenspektroskopie	5
1.3 Meßgrößen	6
1.3.1 Informationstiefe	7
1.3.2 Elementidentifikation	8
1.3.3 Chemische Information	9
1.3.4 Quantitativer Aspekt	10
<u>2. MEßAPPARATUR</u>	13
2.1 ESCA	13
2.2 AES	15
<u>3. ANWENDUNG VON ESCA AUF OXYDE</u>	16
3.1 Zerstörungsfreie Schichtdickenbestimmung	16
3.2 Erweiterung des Modells der flachen, homogenen Oberfläche auf reale Oberflächen	18
3.3 Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Oxydschichten	24
<u>4. MESSUNGEN AN PROBEN, DIE GEMÄß DEN ÜBLICHEN PRÄPARATIONSMETHODEN FÜR KAVITÄTEN BEHANDELT WURDEN</u>	31
4.1 Probenpräparation	31
4.2 ESCA Messungen	33
4.2.1 Oxyde	35
4.2.2 Kontamination	40
4.3 Auger Messungen	41
4.3.1 Vorbemerkung	41
4.3.2 Auswertung der Messungen	42
4.3.3 Messungen	44
4.4 Zusammenfassender Kommentar	50

	Seite
5. OXIDATION VON NIOB BEI RAUMTEMPERATUR UND TEMPERATUREN BIS 700°C	53
5.1 Ergebnisse aus der Literatur	53
5.2 Messungen bei Raumtemperatur	55
5.3 Reaktionen bei höheren Temperaturen	63
5.3.1 Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit nach Heizen	63
5.3.2 Begasung mit Sauerstoff bei Tempe- raturen zwischen 200°C und 700°C	66
5.4 Zusammenfassender Kommentar	69

ANHANG

1.1 Berechnete mittlere Austrittstiefen in Niob	71
1.2 Nachweisfaktoren zur quantitativen Auger Spektroskopie	71
1.3 Chemische Veränderungen an Nioboberflächen nach Elektronenbeschuß	71
1.4 Untersuchungen zur Sekundäremission	77

EINLEITUNG

Die Verwendung von supraleitenden Niobstrukturen beim Bau von Beschleunigern und Separatoren erhält ihre Attraktivität durch den gegenüber normalleitenden Resonatoren um einen Faktor 10^4 bis 10^5 verminderten Oberflächenwiderstand. Bei wesentlich verringertem Leistungsbedarf werden dabei beschleunigende Feldstärken der Größenordnung MV/m erreicht.

Im großtechnischen Einsatz der Hochfrequenz-Supraleitung gelang es in Stanford [1] und Karlsruhe [2] Elektronen bzw. Protonen in supraleitenden Strukturen zu beschleunigen. Ein supraleitender Teilchenseparator, der in Karlsruhe entwickelt wurde [3], befindet sich gegenwärtig im CERN im Aufbau zum Einsatz in Zählerexperimenten am SPS.

Obwohl die Erfolge beim Einsatz der Hochfrequenz-Supraleitung im Bau großtechnischer kernphysikalischer Geräte offenbar sind, zeigte sich vor allem bei der anwendungsorientierten Verwendung von Resonatoren, daß deren supraleitende Eigenschaften Beschränkungen unterliegen, die eine reproduzierbare Erreichung hoher Werte für Güte und Feldstärke problematisch machen.

Messungen an Niobresonatoren ergaben, daß die Begrenzungen in der Anwendung insbesondere durch folgende Effekte gegeben waren.

1. Die Resonatoren besitzen neben dem Hochfrequenzwiderstand R_{BCS} , der durch die BCS-Theorie der Supraleitung beschrieben werden kann [4], einen temperaturunabhängigen Restwiderstand [5,6]. Dieser dominiert vor allem bei tiefen Temperaturen über R_{BCS} .
2. Die maximal erreichbare Feldstärke ist nicht limitiert durch Parameter der Supraleitung des homogenen Niobs wie die kritische Gleichstromfeldstärke, sondern unterliegt schon Begrenzungen bei wesentlich niedrigeren Feldstärken [7].
3. In den Resonatoren treten freie Elektronenströme auf, die als Multipacting Elektronen oder feldemittierte Elektronen sowohl

die kritische Feldstärke begrenzen wie auch durch Strahlenschädigung der Oberfläche Einfluß auf den Restwiderstand haben können [8].

Zur Minimalisierung dieser Effekte wurden spezielle Behandlungsmethoden entwickelt [9]. Diese basieren auf Entgasung und Homogenisierung des Niobs bei hohen Temperaturen im UHV und auf naß-chemischen Verfahren wie chemischen Ätzen und Elektropolieren [9]. Besonders bewährt hat sich eine Kombination von wiederholtem Anodisieren und Ablösen des Oxyds in Säure, das sogenannte Oxipolieren [10]. Ziel dieser Behandlungsmethoden ist die Erzeugung von glatten, möglichst wenig kontaminierten, homogenen Oberflächen. Trotzdem zeigte sich, daß bei Anwendung gleicher Behandlungsmethoden an einem Resonator die erzielten Werte für Güte und Feldstärke oft starker Streuung unterlagen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer Reaktion des Niobs mit chemischen Elementen aus der Behandlung oder der umgebenden Atmosphäre.

Als "Hauptverdächtige" werden Sauerstoff und Wasserstoff vermutet, da diese die Supraleitung schwächen. Insbesondere Sauerstoff zeigt große Affinität zu Niob und ist bei allen Behandlungsschritten zugegen. Die Erklärungen der beobachteten Effekte stützen sich denn auch auf die Reaktionsmöglichkeiten des Sauerstoffs mit Niob, die sowohl zu verschiedenen Modifikationen von Nioboxyd wie auch zu einer Lösung von Sauerstoff in der Niobmatrix führen können [12]. Zur Begründung des Restwiderstandes wurde von Halbritter das Modell einer Resonanzstreuung von Leitungselektronen an Fehlstellen (Sauerstoffleerstellen) des Niobpentoxyds entwickelt [11]. Wenn die elektronischen Zustände dieser Fehlstellen auf der Höhe des Fermi-niveaus des Metalles liegen, so können Leitungselektronen in diesen Zuständen lokalisiert werden und dadurch Impuls abgeben, d. h. Phononen erzeugen. Anreicherung von Sauerstoff in der Niobmatrix ($\text{NbO}_{0.03}$) wird verantwortlich gemacht für den frühen Feldzusammenbruch [14]. Sauerstoffanreicherung in Nb ergibt eine Verminderung des T_c um $0,93 \text{ K/At\%}$ [13]. In der Tat wurden durch Messungen der supraleitenden Eindringtiefe an Niob solche "schwachen" supraleitenden Stellen mit einem T_c um oder kleiner 7 K nachgewiesen [14].

Wasserstoff wird vor allem bei naßchemischer Präparation eingeführt und in Nb gelöst, kann aber leicht durch Ausgasen bei 300 K beseitigt werden. Außerdem werden geringe Mengen von H in Nb an O gebunden, so daß H in Übereinstimmung mit Messungen nicht direkt als normalleitendes NbH ausgeschieden wird.

Bei dieser starken Abhängigkeit der supraleitenden Hochfrequenzeigenschaften von der Vorbehandlung der Nioboberflächen erschien es wünschenswert, diese durch optische Methoden zu charakterisieren. Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, Hinweise über den Aufbau des Oxyds und das Eindringen von Sauerstoff in die Nb Matrix in Abhängigkeit von der Präparation zu erhalten. Messungen der Wachstumskinetik des Pentoxyds sollten Aufschlüsse über die bei der Oxidation ablaufenden Prozesse geben. Begasungsversuche mit O₂ bei Temperaturen bis 700°C sollten zeigen, ob Pentoxydschichten entstehen, die gegen weitere Oxidation bei RT resistent sind. Zusätzliche Punkte der Arbeit (Anhang) betreffen Veränderungen des Oxyds durch Elektronenbestrahlung und den Einfluß des Oberflächenzustandes auf die Sekundärelektronenemission. Es war dabei nicht möglich, in jedem Punkte ein abgeschlossenes Bild der Reaktion des Niobs zu erhalten. Insbesondere erlaubten die verwendeten Meßmethoden nicht, Reaktionen mit H₂ nachzuweisen.

Als Methode zur Charakterisierung des Oberflächenzustandes wurde vor allem die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) benutzt. Zusätzlich wurde auch die Auger Elektronenspektroskopie (AES) herangezogen, da die Ergebnisse beider Methoden sich zum Teil ergänzen.

1. BESCHREIBUNG DER MEßMETHODEN

1.1 ESCA

Die physikalische Grundlage der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Durch Bestrahlung einer Probe mit möglichst monochromatischer Röntgenstrahlung werden Photoelektronen erzeugt, von denen ein Teil ohne Energieverlust in das Vakuum gelangt und nachgewiesen werden kann. Aus den diskreten

Bindungsenergien der Elektronen im Atom folgt, daß die Photoelektronen eine charakteristische kinetische Energie E_K besitzen, die mit ihrer Bindungsenergie im Atom folgendermaßen zusammenhängt [15]:

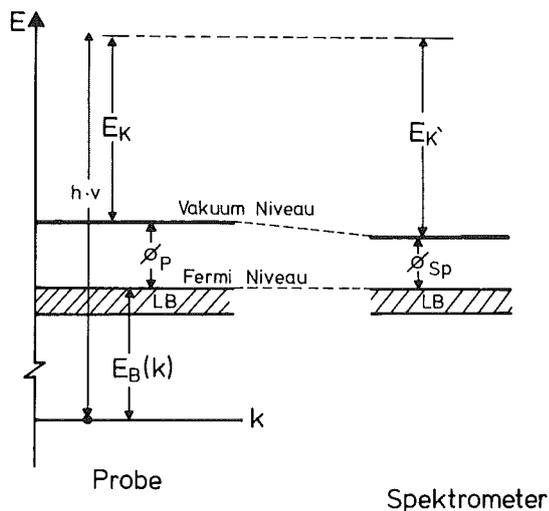
$$h\nu = \underbrace{E_E(k) - E_A}_{E_B} + E_K \quad (1)$$

wobei $h\nu$ die Quantenenergie der Röntgenstrahlung (für $MgK_{\alpha 1,2}$ Strahlung z. B. 1253,7 eV), E_A die Gesamtenergie des Atoms vor der Entfernung des Elektrons, $E_E(k)$ die Gesamtenergie des Atoms nach Freisetzung eines Elektrons (gekennzeichnet durch einen Satz von Quantenzahlen k) und E_K die kinetische Energie des Elektrons ist.

$E_E(k) - E_A$ ist dann die auf das Vakuumniveau bezogene Bindungsenergie E_B des Photoelektrons. Gemessen wird die kinetische Energie der Photoelektronen. Gleichung (1) erlaubt also aus den bekannten Größen E_K und $h\nu$ die Bestimmung der Bindungsenergie der Photoelektronen.

Abb. 1:

Energieschema zum Photoemissionsprozeß und zur Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen



Bei Messungen an Festkörpern wird die Bindungsenergie der Elektronen konventionellerweise auf das Fermi-niveau bezogen. Gleichung (1) bekommt dadurch die Form:

$$h\nu = \underbrace{E_E(k) - E_A}_{E_B} + E_K + \phi_P \quad (2)$$

ϕ_P ist die Austrittsarbeit der Probe. Dies ist jedoch nicht einfach zu bestimmen und im allgemeinen sehr empfindlich auf Oberflächenkontamination. Es ist deshalb von Vorteil, sie zu eliminieren. Dies gelingt, indem man die Probe in elektrischen Kontakt zum Spektrometer bringt. Die Ferminiveaus von Probe und Spektrometer gleichen sich dadurch an und die Photoelektronen durchlaufen auf ihrem Weg zum Spektrometer das Kontaktpotential $\phi_P - \phi_{sp}$. ϕ_{sp} ist die Austrittsarbeit des Spektrometers. Gleichung (2) geht dadurch über in

$$h\nu = E_E(k) - E_A + E_K' + \phi_P - (\phi_P - \phi_{sp}) = E_B + E_K' + \phi_{sp} \quad (3)$$

E_K' ist die im Spektrometer gemessene kinetische Energie. Der Sachverhalt ist in Abb. 1 dargestellt.

1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die der Auger Elektronenspektroskopie (AES) zugrundeliegenden physikalischen Erscheinungen lassen sich der Relaxation von angeregten Atomen zuordnen [16]. Nach Entstehung einer primären Vakanz durch Entfernen eines Elektrons aus einer inneren Schale geht das Atom wieder in den Grundzustand über durch Nachrücken von Elektronen aus höheren Schalen. Die dabei freiwerdende Bindungsenergiedifferenz kann einem weiteren Elektron übertragen werden. Wenn dessen Bindungsenergie kleiner ist als die übertragene Energie, kann es im Vakuum mit einer kinetischen Energie E_K nachgewiesen werden. Als Beispiel sei eine primäre Vakanz in der K Schale entstanden, das nachrückende Elektron stamme aus der L1 Schale und die Bindungsenergiedifferenz K-L1 werde einem Elektron aus der L1 Schale übertragen. Dann ist dessen kinetische Energie:

$$E_K'(L1) = E_B(K) - E_B(L1) - E_B'(L1) - \phi_{sp} \quad (4)$$

$E_B(L1)$ ist dabei das Ionisationspotential der Schale L1 bezogen auf ein Atom, das in einer inneren Schale bereits einfach ionisiert ist. Der Auger Übergang wird als KL1L1 Übergang bezeichnet. Gemessen wird wiederum die kinetische Energie. Die Austrittsarbeit des Spektrometers erscheint aus denselben Gründen wie in Formel (3).

Die Art der Anregung spielt dabei keine Rolle. In der Tat lassen sich auch im ESCA Spektrum Auger Linien beobachten (Abb. 2), in der reinen AES geschieht die Anregung jedoch durch Elektronenbeschuss.

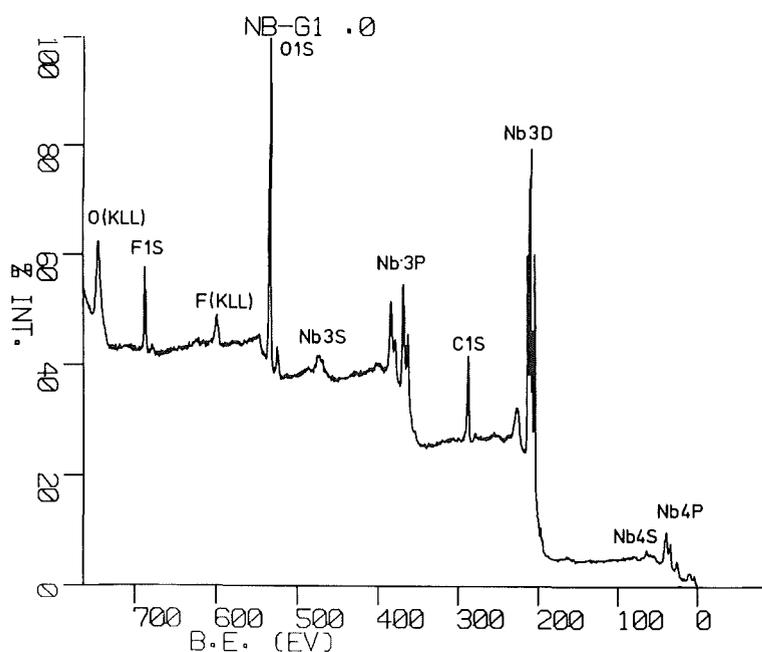


Abb. 2:

Übersichtsspektrum
einer Nioboberfläche

1.3 Meßgrößen

Es soll nun allgemein besprochen werden, welche Informationen die Auswertung eines ESCA- bzw. Auger Spektrums bringt. Der größte Teil der Ausführungen bezieht sich dabei auf die Photoelektronenspektroskopie, die Überlegungen lassen sich jedoch auch auf die Auger Spektroskopie anwenden. Wo diese direkt betroffen ist, wird dies angegeben.

Eine Übersicht über ein Photoelektronenspektrum gibt Abb. 2. Es zeigt das Spektrum einer Nioboberfläche, kontaminiert mit Sauerstoff und Kohlenstoff, über einen Bereich der Bindungsenergie von 800 eV. Über einen langsam ansteigenden Untergrund von inelastisch gestreuten Elektronen zeigen sich scharfe Peaks mit diskreten Bindungsenergien. Diese sind gekennzeichnet durch das chemische Symbol des Ursprungsatoms und der spektroskopischen Bezeichnung der jeweiligen Photoelektronenlinie. Diese Peaks werden von Elektronen erzeugt, die ohne oder nur unter elastischer Wechselwirkung aus der Probe emittiert werden. Eine charakteristische Länge für die Beschreibung des Austritts der Photoelektronen aus dem Festkörper ist die sogenannte "mittlere Austrittstiefe". Die einzelnen Linien haben verschiedene Intensität. Diese ist abhängig von der Konzentration des Elementes, dem Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung der Photoelektronen, der mittleren freien Weglänge und von Transmissionseigenschaften des Spektrometers. Die eingeführten Begriffe werden im folgenden näher erläutert.

1.3.1 Informationstiefe

Die Informationstiefe von ESCA und AES wird bestimmt durch den Entstehungsort derjenigen Elektronen, die ohne Energieverlust die Oberfläche erreichen, bzw. deren Energieverlust wesentlich kleiner ist als die Halbwertsbreite der Peaks. Ein Maß für die Informationstiefe ist die mittlere Austrittstiefe λ , die über folgende Beziehung definiert ist:

$$W(z) = e^{-z/\lambda} \quad (5)$$

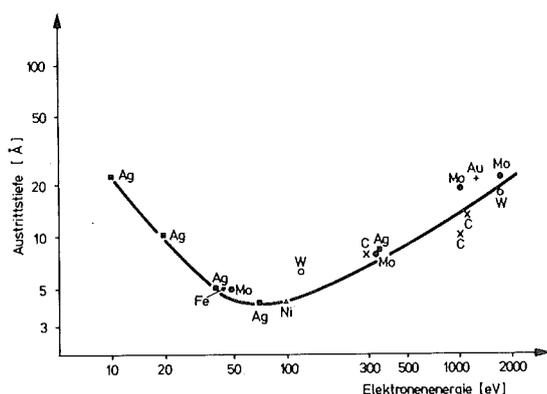


Abb. 3:

Verlauf gemessener mittlerer Austrittstiefen
(nach |18|)

$W(z)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron einen Weg der Länge z zurücklegt, ohne einen Energieverlust zu erleiden. λ ist eine Funktion der kinetischen Energie der Elektronen und skaliert empirisch ungefähr wie $\sqrt{E_K}$ für $E_K > 100$ eV [17]. Eine Tabelle berechneter mittlerer Austrittstiefen für die interessierenden Elemente Nb, Sn, O, C, F, S gibt Anhang 1.1. Abb. 3 zeigt den Verlauf gemessener mittlerer Austrittstiefen [18]. Die Übereinstimmung gemessener und berechneter Werte ist im allgemeinen befriedigend. Für die in Frage kommenden Energien von 0,5 - 1 keV beträgt die Austrittstiefe etwa 10 - 20 Å in Metallen. Aus dieser geringen Austrittstiefe folgt die spezifische Oberflächenempfindlichkeit der Methode. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung spielt dagegen keine Rolle, da diese etwa einen Faktor 10^3 bis 10^4 größer ist. Ferner kann man aus demselben Grunde die Intensität der Röntgenstrahlung in guter Näherung über den Bereich der Austrittstiefe als konstant annehmen.

1.3.2 Elementidentifikation

Aus der Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen läßt sich auf deren Bindungsenergie schließen. Dies ermöglicht eine Elementidentifikation. Zur Identifikation stehen Tabellen von Bindungsenergien zur Verfügung, die entweder empirisch durch Messung an Reinstoffen bestimmt oder nach der Hartree Fock'schen sogenannten "Self Consistent Field Method" gerechnet wurden.

Bei einem Atom mit einer Gesamtzahl von N Elektronen ergibt diese Methode als Orbitalenergie ($n = N/2$):

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 + \sum_{j=1}^n (2J_{kj} - K_{kj}) \quad (6)$$

wobei ϵ_k^0 der Erwartungswert des Eielektronen Operators für die kinetische Energie und die Elektron-Kern Wechselwirkung ist. J_{kj} sind die zwei Elektronen Coulomb Integrale und K_{kj} die Austauschintegrale. Nach dem Koopmann'schen Theorem [19] sollte die Bindungsenergie des k -ten Elektrons gleich $-\epsilon_k$ sein. Dem liegt die

Annahme zugrunde, daß die anderen passiven N-1 Elektronen ihre Wellenfunktion während des Emissionsprozesses nicht ändern. In der Realität verursacht die Bildung eines positiven Loches eine Relaxation der restlichen Elektronenorbitale, so daß im allgemeinen die gemessenen Werte für die Bindungsenergien niedriger sind als die aus (6) ermittelten. (6) zeigt jedoch qualitativ, wie Bindungsenergieverschiebungen in Abhängigkeit vom Valenzzustand des Atoms auftreten können.

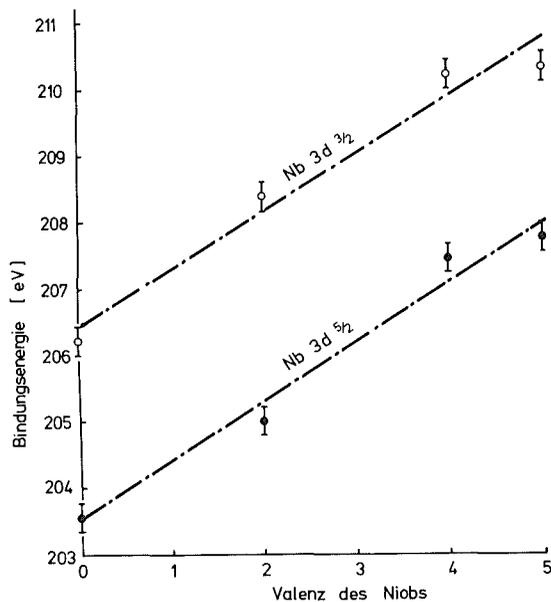


Abb. 4:

Bindungsenergie des Niobs in Abhängigkeit von der Valenz (nach |19|)

1.3.3 Chemische Information

Geht ein Atom eine überwiegend ionische Bindung ein (z. B. Niob und Sauerstoff bilden Nb_2O_5 , wobei formal Nb^{5+} und O^{2-} Ionen entstehen), so ändert sich in Abhängigkeit vom Oxidationszustand die Zahl der Valenzelektronen. Nach (6) ändert sich damit auch die Orbitalenergie der Elektronen, da Coulomb- und Austauschintegrale wegfallen (im Falle von Nb^{5+}) oder dazukommen (im Falle von O^{2-}). Die Größenordnung der Verschiebung im freien Ion beträgt ungefähr 10 eV pro Valenzelektron. Die an ionischen Festkörpern gemessenen Verschiebungen sind jedoch wesentlich kleiner. Abb. 4 (nach |19|) zeigt die gemessene chemische Verschiebung der verschiedenen Niob-

oxyde. Es resultiert eine chemische Verschiebung von etwa 1 eV pro Valenzstufe. Der Grund dafür ist das Potential der übrigen Ionen des Gitters am Ort des betrachteten Ions, das der beträchtlichen Verschiebung der Bindungsenergie im freien Ion entgegenwirkt. Der Zusammenhang wurde erstmals von Siegbahn [20] im sogenannten "Point Charge Model" gegeben. Die Bindungsenergie des k-ten Elektrons wird als die Summe eines inter- und eines außeratomaren Terms betrachtet:

$$E_B(k) = E_B(k, q_A) + V \quad (7)$$

$E_B(k)$: Verbindung

$E_B(k, q_A)$: freies Ion mit Ladung q_A

V : Potential der anderen Ionen am Aufpunkt A

V ist ein Potentialterm analog zum Madelung Potential: $V = e^2 \sum_{i \neq A} \frac{q_i}{r_{Ai}}$
Die Bindungsenergieverschiebung vom Atom zum Ion mit Ladung q_A beträgt dann:

$$\Delta E_B(k) \approx q_A \cdot C + V \quad (8)$$

C enthält im wesentlichen die Coulombintegrale $I_{k\text{-Valenzelektron}}$. Messungen der chemischen Verschiebung können also Aussagen über chemische Verbindungen und speziell über den Valenzzustand der beteiligten Elemente liefern.

1.3.4 Quantitativer Aspekt

Um zu einer quantitativen Aussage über die Konzentration $C(z)$ eines Elementes an der Substratoberfläche zu kommen, betrachtet man die Emission eines speziellen atomaren Niveaus aus einer Schicht der Dicke dz in der Tiefe z [21] (Abb. 5). Es wird dabei angenommen, daß die Probe eben und die Verteilung lateral vollkommen homogen sei.

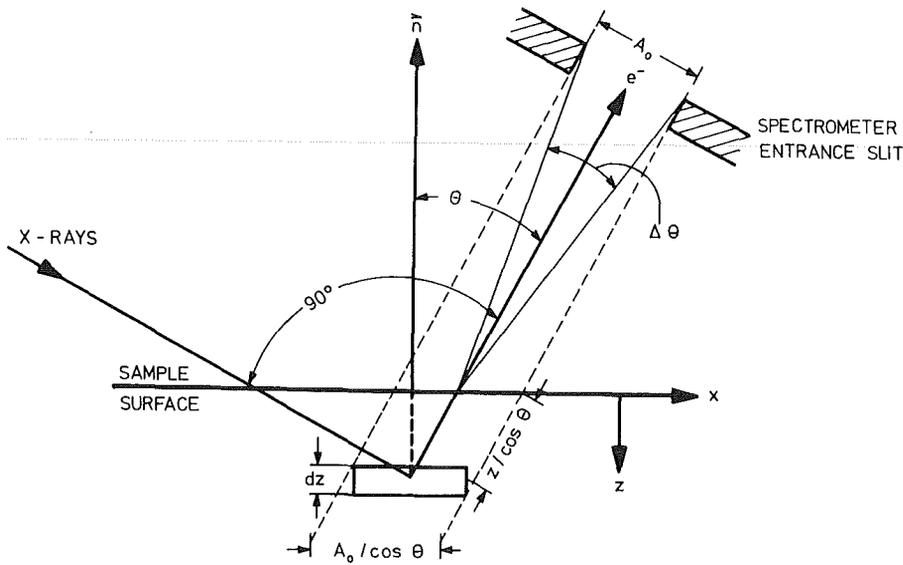


Abb. 5: Geometrische Anordnung zur Berechnung der Photoelektronenintensität

$$dI(z) = C(z) \cdot P(z) \cdot T(E_k) \frac{d\sigma(90^\circ)}{d\Omega} \Delta\Omega \cdot W(z) dV \quad (9)$$

$$dI(z) \left[\frac{\text{Elektronen}}{\text{sec} \cdot \text{Flächeneinheit}} \right]$$

Anteil des Volumenelementes dV in der Tiefe z an der Gesamtintensität

$$C(z) \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{Vol}} \right]$$

Konzentration des Elements

$$P(z) \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{Flächeneinheit}} \right]$$

Photonenfluß durch das Volumenelement

$$P(z) = P_0 e^{-z/\mu},$$

wobei P_0 der Photonenfluß im Vakuum und μ der Schwächungskoeffizient der Röntgenstrahlung ist. Wegen $z_{\max} \approx \lambda$ und $\lambda \ll \mu$ gilt: $P(z) \approx P_0$

$$T(E_k) W(z) = e^{-z/\lambda \cos\theta}$$

Transmissionskoeffizient des Analysators siehe (5); $z/\cos\theta$ ist die effektiv zurückgelegte Weglänge

$$dV = \frac{A_0}{\cos\theta} dz$$

A_0 = Fläche des Analysatorschlitzes

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} (90^\circ)$$

differentieller Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Photoelektronen. Der Winkel 90° liegt durch die Apparatur fest.

Unter der Annahme einer homogenen Tiefenverteilung der Konzentration $C(z)=C_0$ über einen Bereich $d \gg \lambda$ folgt für die gemessene Intensität I:

$$I = C_0 \lambda \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega P_0 A_0 T(E_k) = \alpha \cdot C_0 \quad (10)$$

$$\Delta\Omega \cdot P_0 \cdot A_0 \cdot T(E_k) \quad \text{Apparatekonstante}$$

Falls die Konzentration nur bis in eine Tiefe $d \leq \lambda$ reicht ("Rechteckprofil"), gilt:

$$I = C_0 \lambda \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega P_0 A_0 T(E_k) (1 - e^{-d/\lambda \cos\theta}) \quad (11)$$

Die Intensität ist in diesem Falle vom Austrittswinkel der Elektronen abhängig, da die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron aus der Tiefe z die Oberfläche erreicht, sich mit dem Winkel wie $e^{-z/\lambda \cos\theta}$ ändert. Durch Änderung des Austrittswinkels läßt sich so eine "Betonung" der ersten Monolagen gegenüber tieferliegenden Schichten erreichen.

Aus Gleichung (10) lassen sich nur bei bekannter Apparatekonstante, mittlerer freier Weglänge und bekanntem Wirkungsquerschnitt Rückschlüsse auf eine Absolutkonzentration ziehen. Einfacher ist es, die Nachweisfaktoren α_i (Gleichung (10)) an Rein-Elementen zu bestimmen und die Konzentration eines Elementes in Atomprozent anzugeben. Bei Anwesenheit von j Elementen ergibt sich für die Konzentration des i-ten Elementes:

$$C_i (\text{At}\%) = \frac{\frac{1}{\alpha_i} I_i}{\sum_j \frac{1}{\alpha_j} I_j} \quad (12)$$

Dieses Verfahren wird vor allem in der Auger-Spektroskopie angewandt, da hier wegen der meist sehr geringen Austrittstiefe der

Auger Elektronen (oft um die 5 \AA) die Bedingung, daß die Konzentration sich über die Austrittstiefe nicht ändern soll, meist erfüllt ist.

2. MESSAPPARATUR

2.1 ESCA

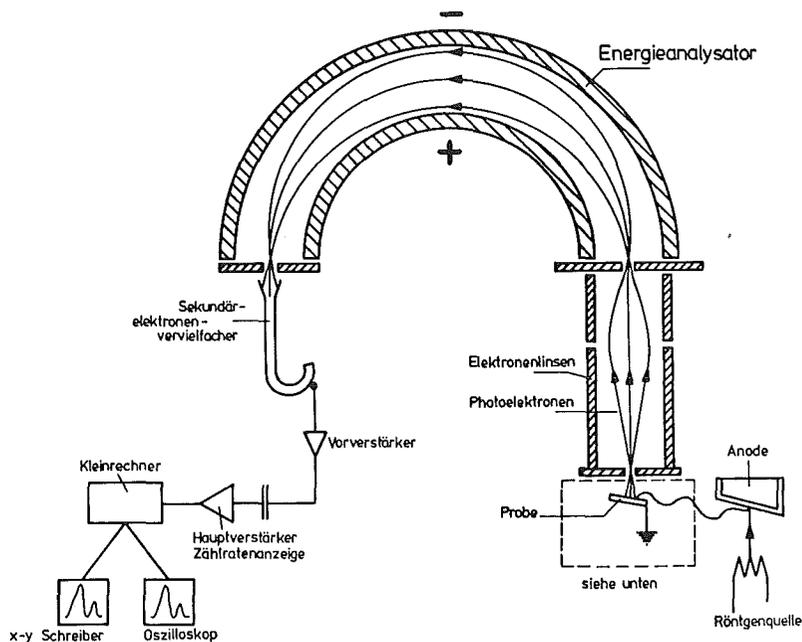


Abb. 6: Prinzipieller Aufbau des Photoelektronenspektrometers

Das Phototelektronenspektrometer AEI-ES200 stammt von der Fa. AEI (Manchester). Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 6 zu sehen. Eine Röntgenröhre mit einer Leistung von 300 W (15 kV Elektronenenergie, 20 mA Strahlstrom) erzeugt auf einer Mg Antikathode $\text{Mg K}_{\alpha 1,2}$ Röntgenstrahlung. Die in der Probe ausgelösten Photoelektronen werden in einem Linsensystem mit variabler Linsenspannung auf die Transmissionsenergie des Analysators (65 eV) abgebremst und in dessen Eingangsspalt fokussiert. Der Energieanalysator besteht aus

einem Halbkugelkondensator, zwischen dessen Halbschalen ein ablenkendes elektrostatisches Feld anliegt. Er hat die Aufgabe, aus der breiten Energieverteilung der Elektronen am Eingang diejenigen zu filtern, die gerade die Transmissionsenergie besitzen. Als Nachweis dient ein Sekundärelektronenvervielfacher mit nachfolgender Zähl Elektronik. Typische Zählraten für eine saubere Oberfläche sind einige tausend pro Sekunde.

Ein Kleinrechner pdp8 erlaubt die programmierbare Steuerung der Meßelektronik und dient zur Meßdatenerfassung und -verarbeitung. Die Schrittweite des Vielkanalanalysators in der Aufnahme von Einzelpeaks betrug dabei 0,1 eV, bei Übersichtsspektren über einen großen Energiebereich 0,5 eV. Zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses wurde der überfahrene Energiebereich meist mehrmals aufgenommen und die Zählraten addiert. Vor dem Ausschreiben der Spektren wurden diese noch durch eine "Averaging Program" geglättet.

Die Anlage besitzt drei getrennte Pumpstufen für Röntgenröhre, Analysator und Probenkammer, die mit Öldiffusionspumpen versehen sind. Durch den Einsatz von flüssig Stickstoff Baffles läßt sich ein Enddruck von ca. 10^{-9} T in der Probenkammer erreichen. Um schnell auf diesen Druck zu kommen, wird die Probe über ein Schleusensystem eingeführt, so daß die Anlage bei Probenwechsel nicht voll belüftet zu werden braucht. (T wird im folgenden für Torr verwendet).

Zusätzliche Einrichtungen sind gegeben durch zwei Ionenquellen zum kontrolliertem Abtragen der Probenoberfläche. Eine Ionenquelle liefert im Bereich bis 1 keV Ionenenergie einen defokussierten Strahl von Edelgasionen von etwa $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit einer Strahlprofilabweichung $< 10\%$ über die vom Spektrometer erfaßte Fläche. Die zweite Ionenquelle arbeitet im Bereich von 1,5 - 10 keV und dient mit ihrer hohen Strahlstromdichte (bis $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) zum Reinigen der Targets. Während des Betriebes einer Ionenquelle wird die Anlage mit $5 \cdot 10^{-5}$ T des Edelgases geflutet.

Vorrichtungen zum Heizen der Targets wurden selbst entwickelt. Für Temperaturen bis 700°C wurde ein heizbarer Probenstab gebaut.

Die Probe wird indirekt durch die Strahlung einer Wolframwendel von der Rückseite auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Nickel-Chromnickel Thermoelement, das am Rande des vom Spektrometer erfaßten Bereiches der Probe befestigt ist. Um den Temperaturgradienten über der Probe klein zu halten, wird diese einseitig auf einer mit Nioblech abgeschirmten Keramik befestigt. Zum Heizen auf Temperaturen bis 1400°C und zur Bestrahlung der Probe mit Elektronen wurde eine Elektronenquelle gebaut, die einen Strahlstrom von maximal 50 mA/cm^2 bei 4 kV Spannung liefert. Das Strahlprofil zeigte für Elektronenenergien $> 200\text{ eV}$ Abweichungen von weniger als 20% über der vom Spektrometer erfaßten Fläche. Geheizt wurden die Proben von der Rückseite.

2.2 AES

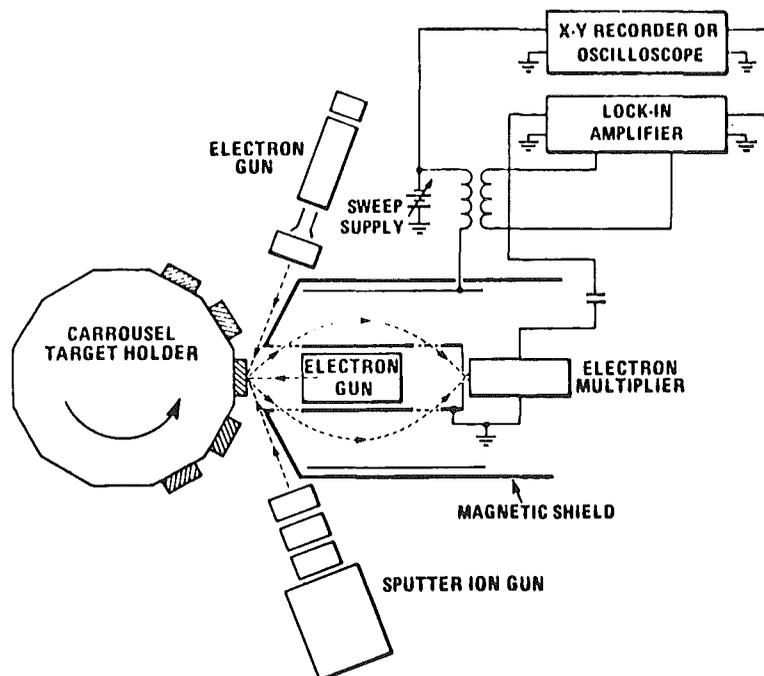


Abb. 7: Prinzipieller Aufbau des Auger-Elektronen-Spektrometers

Den experimentellen Aufbau der Auger Apparatur der Firma Physical Electronics zeigt Abb. 7. Ein Primärstrahl von Elektronen mit einem Durchmesser von ungefähr $1/10\text{ mm}$ (typische Elektronenenergie $1,5$ bis 3 keV) trifft auf die Probe. Die Energieverteilung der ausge-

Das reine Niob liefert die Intensität:

$$I_{\text{Nb}} = C_{\text{Nb}} \lambda_{\text{Nb}} P_o A_o T(E_k) \frac{d\sigma_{\text{Nb}}}{d\Omega} \Delta\Omega e^{-d/\lambda_{\text{ox}} \cos\theta} \quad (13)$$

Da die Elektronen aus dem Niob noch die Oxydschicht zu durchqueren haben, tritt zu (10) noch ein Schwächungsfaktor $e^{-d/\lambda_{\text{ox}} \cos\theta}$ hinzu, wobei λ_{ox} die mittlere freie Weglänge im Oxyd ist.

Die Niobionen im Oxyd liefern nach (11) die Intensität:

$$I_{\text{ox}} = c_{\text{ox}} \lambda_{\text{ox}} P_o A_o T(E_k) \frac{d\sigma_{\text{Nb}}}{d\Omega} \Delta\Omega (1 - e^{-d/\lambda_{\text{ox}} \cos\theta}) \quad (14)$$

c_{ox} = Konzentration der Niobionen im Oxyd.
Als Verhältnis der Intensitäten ergibt sich

$$\frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{Nb}}} = \frac{c_{\text{ox}} \lambda_{\text{ox}}}{c_{\text{Nb}} \lambda_{\text{Nb}}} \frac{(1 - e^{-d/\lambda_{\text{ox}} \cos\theta})}{e^{-d/\lambda_{\text{ox}} \cos\theta}} \quad (15)$$

Die Terme P_o , A_o , $T(E_k)$, $d\sigma/d\Omega$, $\Delta\Omega$ in (13) und (14) sind gleich und heben sich weg. Das Verhältnis $I_{\text{ox}}/I_{\text{Nb}}$ ist ferner unabhängig von über dem Oxyd liegenden Kontaminationsschichten, da beide Intensitäten durch diese gleich geschwächt werden.

Der Faktor $C = (C_{\text{ox}} \lambda_{\text{ox}})/(C_{\text{Nb}} \lambda_{\text{Nb}})$ kann nach (10) durch Ermittlung des Intensitätsverhältnisses $I_{\text{ox}}/I_{\text{Nb}}$ an einer "unendlich" dicken (z. B. anodisch aufgetragenen) Pentoxydschicht und an reinem Niob bestimmt werden. Da $C_{\text{ox}}/C_{\text{Nb}}$ aus der Stöchiometrie und der Dichte von Oxyd und Metall berechnet werden kann, läßt sich aus C dann $\lambda_{\text{ox}}/\lambda_{\text{Nb}}$ bestimmen.

Das Verhältnis $I_{\text{ox}}/I_{\text{Nb}}$ wird nun unter mehreren Winkeln θ gemessen und die Meßpunkte angepaßt mit d/λ_{ox} als Fitparameter. Bei Kenntnis von λ_{ox} kann dann die absolute Oxydschichtdicke d bestimmt wer-

den. Eine andere Möglichkeit ist (15) direkt nach d/λ_{ox} aufzulösen

$$\frac{d}{\lambda_{\text{ox}}} = \cos\theta \ln \left(1 + \frac{1}{C} \frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{Nb}}} \right) \quad (16)$$

Die unter verschiedenen Winkeln ermittelten Werte d/λ_{ox} dürfen nur eine statistische Streuung um einen Mittelwert zeigen. Dies ist daher eine Überprüfung, ob die Voraussetzungen des Modells der flachen homogenen Oberfläche auf das betrachtete System Metall-Metalloxyd auch zutreffen.

Die maximal meßbare Dicke ist naturgemäß begrenzt durch die Intensität des Photoelektronensignals aus dem Niob mit wachsender Schichtdicke des Oxyds. Die Grenze der Meßbarkeit ist abhängig vom Verhältnis Nutzsignal/Untergrund und liegt für Niobpentoxyd bei ca. 80 Å.

ESCA erlaubt also:

1. über die chemische Verschiebung eine Identifizierung des Valenzzustandes des Niobs,
2. über das Verhältnis $I_{\text{ox}}/I_{\text{Nb}}$ eine Bestimmung der relativen Oxydschichtdicke d/λ_{ox} ,
3. über eine etwaige Winkelabhängigkeit von d/λ_{ox} eine Aussage über die Homogenität des Oxyds.

Der letzte Punkt soll im folgenden näher erläutert werden.

3.2 Erweiterung des Modells der flachen, homogenen Oberfläche auf reale Oberflächen

Wie in dem vorangegangenen Kapitel ausgeführt, sollten die nach (16) ermittelten Werte von $\frac{d}{\lambda_{\text{ox}}}(\theta)$ nur eine statistische Streuung zeigen. Messungen an dünnen Pentoxydschichten (siehe Kap.4.2.1)

zeigten jedoch systematische Änderungen der d/λ_{ox} Werte mit variierendem θ . Um den Einfluß verschiedener Inhomogenitäten auf die Winkelabhängigkeit von d/λ_{ox} zu erfassen, wurden Berechnungen durchgeführt unter folgenden Annahmen [23]:

- A) Zwischen Metall und Pentoxydschicht existiert noch eine Übergangsschicht aus niederen Oxyden, die im Spektrum nicht aufgelöst ist.
- B) Das Spektrometer "sieht" eine laterale Verteilung von Oxydschichtdicken.
- c) Die Oberfläche besitzt eine eindimensionale sinusförmige Rauigkeit.

zu A

Das stabile Oxyd in Kontakt mit Luft ist normalerweise das sauerstoffreichste Oxyd, bei Nb z.B. Nb_2O_5 . Da sich O in Nb löst, ist eine stetige Variation der O-Konzentration in das Innere wahrscheinlich, d. h. das Oxyd, das an das Metall angrenzt, wird ein niedrigeres Oxyd sein. Diese Übergangsschicht niedrigen Oxyds ist unter Umständen sehr dünn und nicht ohne weiteres nachzuweisen, wie Abb. 8 zeigt. Ein Hinweis auf die Existenz anderer Oxyde als Nb_2O_5 ist die Verbreiterung der Metalllinien und ein Anheben der "Täler" relativ zu den Peakhöhen bei größerem Winkel θ . Da die Photoelektronen aus dem Metall noch diese Übergangsschicht zu durchqueren haben, wird ihre Intensität zusätzlich geschwächt.

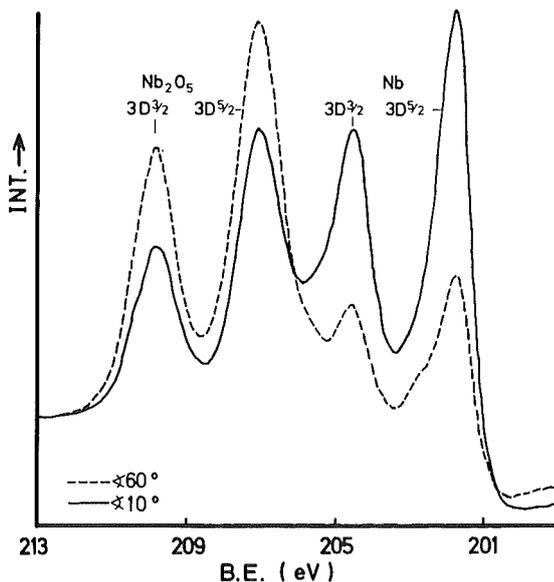


Abb. 8:

Niobspektren unter zwei verschiedenen Emissionswinkeln

zu B

Der zweite Beitrag zu einer nichtidealen Oberfläche stammt aus der Tatsache, daß die Proben normalerweise polykristallin sind oder das Oxydwachstum an Keimen bevorzugt ist. Die Proben werden deshalb ein uneinheitliches Oxydwachstum zeigen |24|. Da die Dimension der vom Spektrometer erfaßten Fläche wesentlich größer ist als die Fläche der einzelnen Kristallite, sieht das Spektrometer eine Verteilung von Oxydschichtdicken. Von dieser Verteilung wird nun angenommen, daß es eine Gauß-Verteilung ist um einen häufigsten Wert der Oxydschichtdicke \bar{d} und mit einer Standardabweichung σ .

$$\frac{A(d)\Delta d}{A_T} = \frac{\exp[-(d-\bar{d})^2/2\sigma^2]\Delta d}{\int_0^{\infty} \exp[-(d-\bar{d})^2/2\sigma^2]\delta d}$$

$\frac{A(d)\Delta d}{A_T}$: Verhältnis der Fläche, die mit einem Oxyd der Dicke d belegt ist, zur Gesamtfläche.

Alle Größen d , \bar{d} , σ sind auf λ_{ox} normiert. Die Fläche, die eine spezielle Dicke d bei ihrem Auftreten jeweils einnimmt, soll dabei wesentlich größer als $(\lambda_{ox})^2$ sein, um Randeffekte zu vermeiden.

zu C

Der dritte Faktor, der die Messung von Winkelabhängigkeiten beeinflusst, ist die Rauigkeit der Oberfläche, wie von Fadley ausgeführt wurde |25|. Abb. 9 zeigt eine rauhe Modelloberfläche mit einer eindimensionalen Rauigkeit:

$$z = \frac{a}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{l} x\right)$$

$\frac{a}{2}$ ist die Amplitude der Rauigkeit und l die Wiederholungslänge. Das Rauigkeitsprofil setze sich senkrecht zur Bildebene fort. Der Winkel θ variere senkrecht zu den "Gräben".

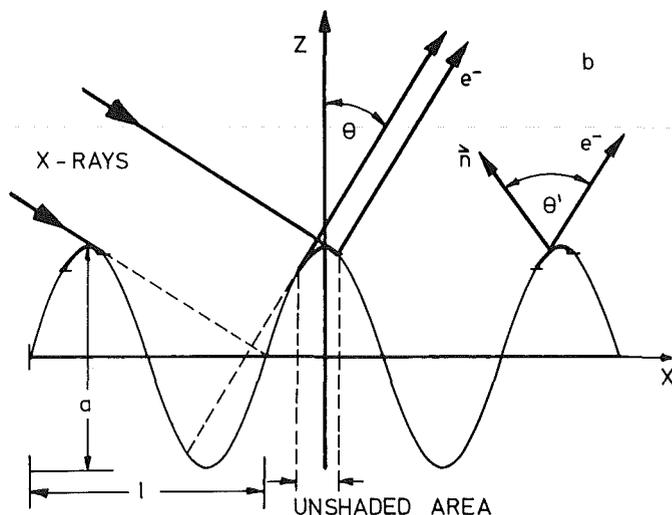


Abb. 9: Modell einer sinusförmigen rauhen Oberfläche. Nur die dunkler gezeichneten Teile der Oberfläche können Elektronen in den Eingangspalt des Spektrometers emittieren.

Die Folge einer rauhen Oberfläche ist, daß Teile der Oberfläche von der einfallenden Röntgenintensität abgeschattet werden oder nicht mehr in der Lage sind, Elektronen in den Eingangspalt des Spektrometers zu emittieren. Weiterhin weicht der Winkel der Elektronenemission θ' eines differentiellen Flächenelementes im allgemeinen vom Winkel θ ab, der relativ zur Flächennormale der Gesamtoberfläche gemessen wird. Man hat daher diejenigen Gebiete der Oberfläche zu bestimmen, die noch in der Lage sind, Elektronen inspektrometer zu entsenden und innerhalb dieser Grenzen die Beiträge jedes Oberflächenelementes zur Gesamtintensität zu integrieren.

Numerische Ergebnisse:

Zur Darstellung der numerischen Ergebnisse wird Gleichung (16) benutzt. $\langle d \rangle$ ist auf λ_{ox} normiert.

$$\langle d \rangle = \cos \theta \ln \left[1 + \frac{1}{C} \frac{I_{ox}}{I_M} \right] \quad (16)$$

I_{ox} , I_M sind jetzt berechnete Intensitäten gemäß den vorhergehenden Annahmen über Inhomogenitäten der Oberfläche. $\langle d \rangle$ ist deshalb jener falsche Wert für die Oxydschichtdicke, den man bekommt, wenn man (16), gültig nur für eine ideale Oberfläche, auf eine reale Oberfläche anwendet.

I_{ox}/I_M für die drei beschriebenen Fälle sind:

$$A) \frac{I_{ox}}{I_M} = C \frac{(\exp[\bar{d}/\cos\theta] - 1)}{\exp[-d^*/\cos\theta]}$$

\bar{d} : wirkliche Oxydschichtdicke

d^* : Dicke der Übergangsschicht

$$B) \frac{I_{ox}}{I_M} = C \frac{\int_0^{\infty} \exp[-(d-\bar{d})^2/2\sigma^2] (1-\exp[-d/\cos\theta]) \delta d}{\int_0^{\infty} \exp[-(d-\bar{d})^2/2\sigma^2] \exp[-d/\cos\theta] \delta d}$$

\bar{d} : häufigste Oxydschichtdicke

σ : Standardabweichung

$$C) \frac{I_{ox}}{I_M} = C \frac{\int_{EF} (1-\exp[-\bar{d}/\cos\theta^*]) \cos\theta^* dF}{\int_{EF} \exp[-\bar{d}/\cos\theta^*] \cos\theta^* dF}$$

EF: emissionsfähige Fläche

θ^* : Winkel der Elektronenemission des Oberflächenelementes dF

\bar{d} : tatsächliche Oxydschichtdicke

Die Ergebnisse zeigt Abb. 10 mit $\bar{d} = 1$ als gemeinsamen Parameter. Die übrigen Parameter sind an den Kurven angegeben.

A) Die Werte $\langle d \rangle(\theta)$ sind immer größer als die wirkliche Oxydschichtdicke \bar{d} . Auf Grund von zusätzlichen Verlusten an Photoelektronenintensität aus dem Metall proportional zu $\exp[-d^*/\cos\theta]$ wird I_{ox}/I_M zu groß. Die $\langle d \rangle(\theta)$ Werte steigen deshalb auch mit zunehmendem θ . Diese Winkelabhängigkeit ist bei kleinen Werten \bar{d} und

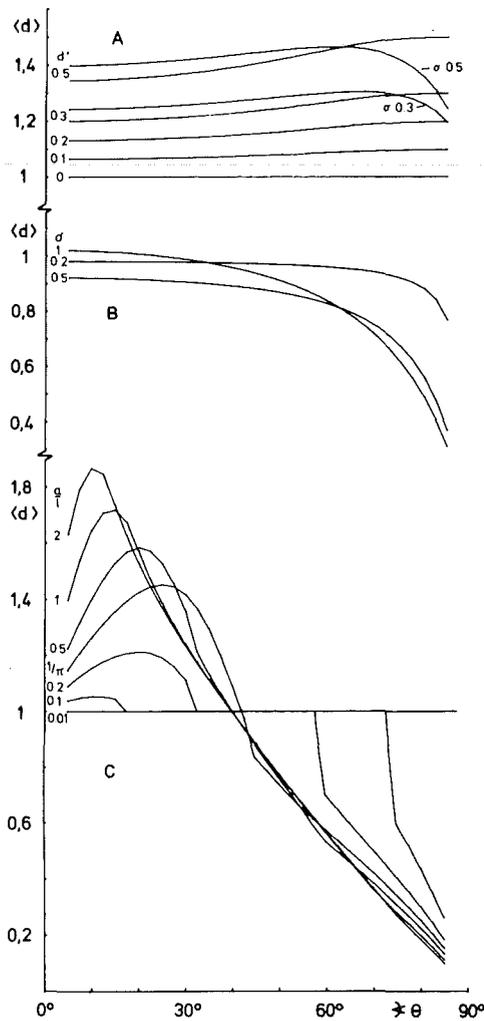


Abb. 10:

Numerische Ergebnisse für die anscheinende Oxydschichtdicke $\langle d \rangle(\theta)$. Gemeinsamer Parameter ist $\bar{d} = 1$.

großem d' / \bar{d} am ausgeprägtesten und flacht ab bei größeren Oxydschichtdicken. Die Berechnungen können leicht auf eine Übergangsschicht uneinheitlicher Dicke ausgedehnt werden, wenn man eine Gauß-Verteilung von d' annimmt. Das charakteristische ist jetzt, daß die $\langle d \rangle(\theta)$ Kurven ein flaches Maximum bei höheren Winkeln entwickeln, wie es z. B. für $d' = 0.5$, $\sigma = 0.5$ gezeigt ist.

- B) Es werden Kurven gezeigt für drei verschiedene Parameter $\sigma = 0.2$, 0.5 und 1 , was bedeutet, daß 68%, 70% bzw. 81% der Fläche mit einem Oxyd bedeckt sind, das Dicken von $\bar{d} - \sigma$ bis $\bar{d} + \sigma$ einnimmt. Das gemeinsame Merkmal dieser Kurven im Gegensatz zum vorhergehenden Fall ist, daß sie alle zu größeren Winkeln abfallen. Die Werte von $\langle d \rangle$, die \bar{d} am nächsten kommen, liegen bei kleinen und mitt-

leren Winkeln, zeigen aber keine systematische Abweichung von \bar{d} mit σ .

C) Die Kurven sind vollständig bestimmt durch den Rauigkeitsparameter $\frac{a}{l}$. Sie zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei kleinen Winkeln und fallen steil bei höheren Winkeln ab. Für $\frac{a}{l} < \frac{1}{\pi}$ gibt es bei kleinen Winkeln ein Gebiet der Oberfläche mit Abschattung der Röntgenstrahlen, eines mit Abschattung der Elektronenemission bei großen Winkeln und ein Gebiet mit keinerlei Abschattung, das sich symmetrisch um $\theta = 45^\circ$ erstreckt. Für $\frac{a}{l} \geq \frac{1}{\pi}$ zeigt sich immer Abschattung der Röntgenstrahlen oder Elektronenemission. Die Kurven erreichen den wahren Wert der Oxydschichtdicke bei einem Winkel von $40 - 45^\circ$. Für Rauigkeitsparameter $\frac{a}{l} < \frac{1}{100}$ zeigt sich kein Einfluß der Rauigkeit mehr, so daß sich an gut polierten Oberflächen Rauigkeiten in den Messungen nicht mehr bemerkbar machen sollten.

3.3 Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Oxydschichten

Mit den Ergebnissen aus dem vorhergehenden Abschnitt ist es möglich, Aussagen über die Stärke und Homogenität dünner Oxydschichten zu machen, wenn im wesentlichen nur eine Oxydphase vorhanden ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Bestimmung der Schichtstruktur und damit der Anteil niederer Valenzstufen des Oxyds neben der normalerweise bei Raumtemperatur überwiegenden höchsten Oxidationsstufe. Das Vorhandensein niederer Oxyde ist in den meisten Fällen nicht direkt aus den Spektren ersichtlich, da einmal die Quantität gering im Vergleich zum Pentoxyd ist, zum anderen die Linien teilweise überlappen.

Zur Ermittlung einer Schichtstruktur gibt es zwei Möglichkeiten, die auf ihre Verwendbarkeit bei ESCA überprüft wurden. Diese sind:

- a) Abtragen des Oxyds durch Ionenbeschuß (sputtern),
- b) Dekonvolution des Spektrums und Ermittlung der Anteile einzelner Oxydphasen gemäß ihrer chemischen Verschiebung, eventuell in Verbindung mit a).

Ein Vergleich beider Methoden liefert gleichzeitig Kriterien für die Beurteilung der in der AES allein möglichen Sputter-Technik.

zu a)

Bei einem schichtweisen Abbau des Oxyds durch den Ionenbeschuß sollte die Messung des jeweiligen Intensitätsverhältnisses Sauerstoff zu Metall Rückschlüsse auf die gerade vorhandene Oxydphase geben. In Verbindung mit einer Kalibrierung der Abtragerate an Oxydschichten bekannter Dicke läßt sich so ein Konzentrations-Tiefenprofil (KTP) erstellen.

Da ESCA über die chemische Verschiebung zwischen verschiedenen Oxydphasen unterscheidet, ergibt sich als weitere Möglichkeit, direkt aus der Änderung der Intensität der chemisch verschobenen Anteile der Niobspektren auf die jeweils in einer bestimmten Tiefe vorhandene Oxydphase zu schließen. Im Hinblick auf dünne Oxydschichten, bei denen das Spektrum die Emission aus der gesamten Oxydschicht auch ohne Sputtern wiedergibt, (angezeigt durch die Existenz eines Signales aus dem reinen Niob) bräuchte dies den Vorteil, daß nach Entfernung des Pentoxyds das Signal aus niederen Oxyden wesentlich stärker hervortreten sollte, da einmal die Schwächung dieses Signals durch das Pentoxyd und andererseits zum Teil die Überlappung der Linien wegfällt.

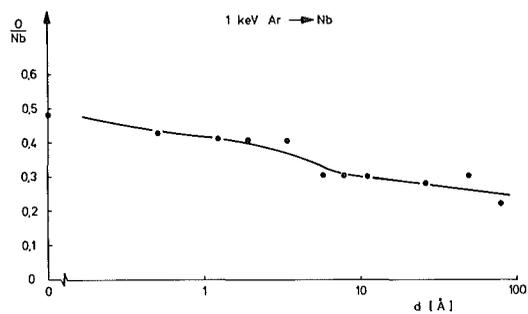
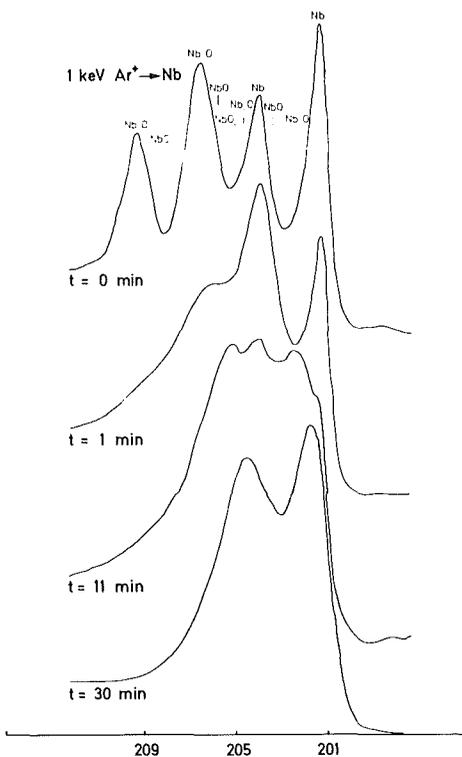


Abb. 12:

O/Nb in Abhängigkeit von der abgetragenen Schichtdicke

Abb. 11:

Niob Spektren nach verschiedenen Beschußzeiten

Das Experiment zeigt nun, daß dieses Vorgehen für ESCA keine Vorteile bringt. Abb. 11 zeigt die Änderung des Spektrums einer dünnen Nioboxydschicht, im wesentlichen aus etwa 30 Å Pentoxyd bestehend, nach verschiedenen Beschußzeiten mit Argon Ionen von 1keV Energie und einer Stromdichte von $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nach einer Minute Beschußzeit, entsprechend einer Dosis von $9 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 und der Abtragung von formal etwa 1.5 Monolagen [27], ändert sich das Spektrum in bemerkenswerter Weise. Der Pentoxydpeak wird zwar etwas geringer, dafür aber nehmen die Anteile niederer Oxydphasen zu, bzw. entstehen neu, wie qualitativ aus der Verschmierung des Spektrums ersichtlich ist. Eine Aufgliederung des Spektrums ergibt neuentstandene Anteile von NbO_2 , NbO und eventuell noch niederen Oxyden. Bei weiterem Ionenbeschuß rückt das Spektrum mit seinem Schwerpunkt immer mehr in Richtung einer geringeren chemischen Verschiebung, d. h. es entsteht anteilmäßig immer mehr niederes Oxyd. Das tatsächlich niedrigere Oxyd neu gebildet wird, läßt sich aus folgendem ersehen: Die Abtragung durch Ionenbeschuß sollte zwar die Intensität vormals tieferliegender Schichten erhöhen, jedoch nicht das relative Verhältnis z. B. des NbO Signals zum Nb Signal, wie es hier geschieht. Im Endzustand nach einer Sputterzeit von 30 Min sind noch die gegenüber dem Ausgangszustand in Abb. 11 erheblich verbreiterten Nioblinien übrig. Dieses Erscheinungsbild ändert sich auch bei weiterem Sputtern nicht mehr. Eine Auftragung des Verhältnisses Sauerstoffsignal zu gesamten Niobsignal ergibt ein kontinuierliches Abfallen der Kurve und schließlich ein Einpendeln auf einen stationären Wert (Abb. 12). Außerdem steigt das Verhältnis des gesamten Signals aus dem Oxyd zum Niobsignal in der Anfangsphase des Beschusses von einem Wert $\text{O}/\text{Ox} = 0.76$ für das Ausgangsspektrum auf einen Wert von ca. 1.7 nach 11 min Beschuß, um dann allmählich wieder zu fallen.

Dieses Verhalten kann nur erklärt werden, wenn dem Ionenbeschuß eine zweifache Wirkung auf das Oxyd zugeschrieben wird. Sauerstoff und Niob werden einmal nicht mit gleicher Ausbeute abgetragen, da in diesem Falle nur eine kontinuierliche Abnahme des Pentoxydpeaks zu beobachten wäre. Sauerstoff wird mit größerer Wahrscheinlichkeit gesputtert und dies führt zu einer Reduktion des Oxyds [28]. Diese Reduktion betrifft nur die obersten Lagen des Oxyds und führt in einem ersten Schritt zum nächst niederen Oxyd, dem NbO_2 .

Besonders anschaulich läßt sich die Reduktion des Oxyds an "dicken", anodisch aufgetragenen Pentoxydschichten verfolgen, wo sich nach kurzen Beschußzeiten ein stationäres Verhältnis zwischen dem tieferliegenden Pentoxyd und einer reduzierten Schicht NbO_2 einstellt. Das Verhältnis O/Ox bleibt dabei konstant bis zum Erreichen der Übergangsschicht ins Metall. Erst dann steigt der Anteil noch niederen Oxyds (NbO). Das rasche Auftreten von niederem Oxyd (NbO) in den Spektren der Abb. 11 kann also nicht allein Ergebnis der reduzierenden Wirkung des Ionenbeschusses sein, sondern es kommt noch ein grenzflächenspezifischer Effekt dazu [29]. Dieser besteht darin, daß Sauerstoff über die Grenzfläche in ursprünglich sauerstofffreie Gebiete transportiert wird und so die gesamte Oxydintensität relativ zur Niobintensität erst einmal steigt. Der Transportmechanismus kann dabei zumindest anfänglich nicht in einem direkten Impulsübertrag der Argonionen auf die Sauerstoffionen der Grenzschicht bestehen, da die Eindringtiefe der Argonionen mit einigen Angström kleiner als die noch vorhandene Oxydschichtdicke ist. Ursache sind vielmehr durch den Ionenbeschuß ausgelöste Impulsketten [30], die Energie in das Innere transportieren.

Die Reduktion des Oxyds und die "Verschmierung" der Grenzfläche drückt sich auch in dem kontinuierlichen Abfall des Sauerstoff zu Niobverhältnisses aus (Abb. 12). Es ist deshalb schwierig, aus diesem Verhältnis Rückschlüsse auf die vor dem Sputtern tatsächlich vorhandene Oxydzusammensetzung zu machen. Nur wenn sich Diskontinuitäten im O/Nb Verhältnis ausbilden, lassen sich Schlüsse auf das ursprüngliche Vorhandensein niederer Oxydstufen ziehen. Nichtsdestoweniger kann man relative Vergleiche zwischen verschieden präparierten Proben anstellen bezüglich Geschwindigkeit und Form des O/Nb Abfalles und den Werten, die im Bulk Niob erreicht werden. Für Vergleiche solcher Art eignet sich die AES besser als ESCA, vor allem auch deshalb, weil hier während des Sputterns gemessen werden kann, während die ESCA Apparatur dies nicht erlaubt. Dies hat z. B. zur Folge, daß sich das O/Nb Verhältnis in Abb. 12 bei einem relativ hohen Wert stabilisiert, da die durch den Ionenbeschuß aktivierte Oberfläche während der Meßzeit von 15 - 30 min wieder Sauerstoff aus dem Restgas aufnimmt. Es sei

noch erwähnt, daß es nicht gelang, durch Erhöhung der Ionenenergie bis 10 keV bzw. Änderung der Ionenart (Xe, Kr) eine letztlich weniger mit O kontaminierte Oberfläche zu erreichen. Aus den genannten Gründen erschien es für ESCA vorteilhafter, die Spektren dünner Oxyde in nicht destruktiver Weise direkt nach den einzelnen Beiträgen gemäß der chemischen Verschiebung aufzulösen. Das Vorgehen wird im folgenden beschrieben

zu b)

Um aus den Spektren durch Dekonvolution den Anteil niederer Oxydphasen herauszulösen, ist es notwendig, daß die Amplituden der stärksten Peaks mit einiger Genauigkeit bestimmt werden können. Dies ist im allgemeinen der Fall, wie z. B. die Spektren der Abb. 8 einer an Luft gewachsenen Oxydschicht zeigen. Vorteilhafterweise bedient man sich des Nb3D 5/2 und des 3D 3/2 Pentoxyd Peaks, da deren Intensität am wenigsten durch die Anwesenheit niederer Oxyde beeinflusst wird. Durch das Spektrum wird nun eine berechnete Kurve gelegt, die die Anteile des Niobs und des Pentoxyds wiedergibt. Die Differenz zwischen der gemessenen und der gerechneten Kurve entspricht dem Anteil niederen Oxyds und wird graphisch herausgezeichnet.

An die Kurvenanpassung sind nun einige Forderungen zu stellen. Die resultierende Kurvenform muß sich darstellen lassen als Faltung einer Lorentzfunktion mit einer Gaußfunktion. Die Lorentzfunktion ist die Linienform der anregenden Röntgenstrahlung und der natürlichen Lebensdauer des Photoelektronenniveaus. Die Gaußfunktion repräsentiert die Spektralfunktion des Spektrometers und bei den Oxydlinien zusätzlich den Einfluß einer statistisch schwankenden chemischen Umgebung.

$$F(E) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(aE')^2} \frac{1}{(b^2 + (E - E')^2)} dE'$$

$$a = 2 \sqrt{\ln 2} / \Gamma_{1/2} \quad \Gamma_{1/2} = \text{Halbwertsbreite}$$

$$b = \Gamma_{1/2} / 2$$

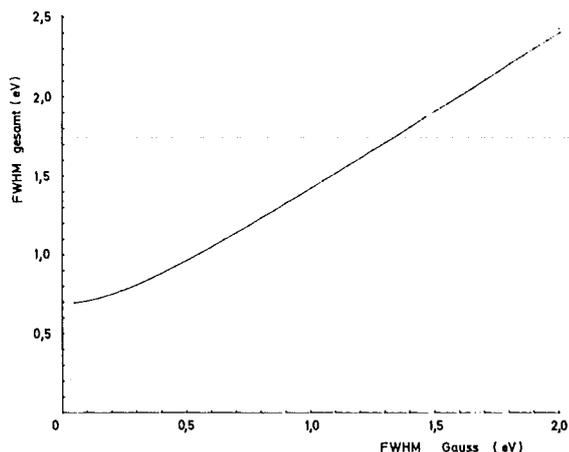


Abb. 13:

Resultierende Linienbreite
bei Faltung einer Lorentz
Funktion ($\Gamma_{1/2}=0.69$ eV)
mit einer Gauß Funktion

Für die Linienbreite der Lorentzfunktion wird der Wert von 0.69 eV für die $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ Strahlung aus der Literatur übernommen [31]. Der Lebensdauerbeitrag des Photoelektronenniveaus wird vernachlässigt. Für die Gaußfunktion wird die Linienbreite so gewählt, daß eine möglichst gute Anpassung an die Meßkurve erreicht wird. Abb. 13 zeigt die Gesamtlinienbreite der Faltung bei konstantem $\Gamma_{1/2}$ von 0.69 eV der Lorentzlinie in Abhängigkeit von der Größe des Gauß'schen Anteils. Sie liegt zwischen den Werten, die man für die Faltung zweier Lorentzfunktionen ($\Gamma_{1/2 \text{ ges}} = \Gamma_{1/2}(1) + \Gamma_{1/2}(2)$) und zweier Gaußfunktionen ($\Gamma_{1/2 \text{ ges}} = \sqrt{\Gamma_{1/2}^2(1) + \Gamma_{1/2}^2(2)}$) erhält.

Die zweite Forderung betrifft die Struktur des Untergrundes. Wie das Übersichtsspektrum (Abb. 2) zeigt, verläuft der Untergrund zwischen den Photoelektronenpeaks in der Nähe der Niob 3D Linien weitgehend horizontal. Der Sprung in der Höhe des Untergrundes bei den Peaks ist proportional zu deren Intensität. Die Annahme erscheint deshalb vernünftig, daß auch über den Bereich der Photoelektronenpeaks selber der Untergrund proportional zur integrierten Intensität der Peaks ansteigt. Dies hat den Vorteil, daß der so konstruierte Untergrund mit waagrechter Tangente den Anschluß an den Untergrund vor und nach dem Peak herstellt.

Die einzelnen Schritte sind also:

- 1.) Annäherung des Untergrundes durch eine Gerade, Bestimmung der Amplituden von Nb und Nb₂O₅, Berechnung der Faltung,
- 2.) Berechnung des neuen, strukturierten Untergrundes durch Aufintegration der Faltung,
- 3.) Neuanpassung der Amplituden an den geänderten Untergrund, Berechnung der Faltung über dem neuen Untergrund.

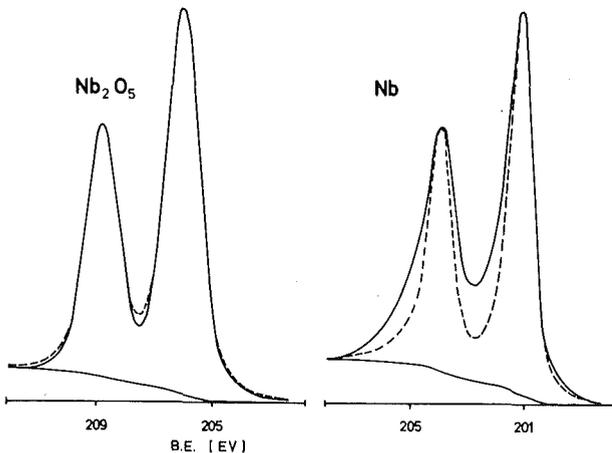


Abb. 14:

Anpassung der Nb₂O₅ und Nb Peaks (Faltung gestrichelt)

Die Gültigkeit der gemachten Annahmen wurde an zwei einfachen Beispielen überprüft, nämlich an dem Spektrum einer dicken anodisch aufgetragenen Pentoxydschicht und an dem einer geheizten Niobprobe mit minimaler Sauerstoffkontamination (Abb. 14). Die Faltung gibt die gemessenen Pentoxydpeaks sehr gut wieder, bei den Nioblinien bleibt allerdings eine Differenzfläche, die charakteristisch ist für das Auftreten niederen Oxyds. Weiterhin ergibt sich daraus, daß die größeren Linienbreiten der Oxydlinien gegenüber denen des Niobs auf einen größeren Gauß'schen Anteil zurückzuführen sind und nicht auf eine Lebensdauer-Verbreiterung der Niveaus durch chemische Einflüsse. Diese würde sich in einer größeren Breite des Lorentzanteiles äußern und zu einer Verbreiterung der Basis der Peaks führen.

Die einzelnen Schritte für ein typisches Spektrum sind in Abb. 15 gezeigt. Das gemessene Spektrum ist durchgezogen, die Anpassung gestrichelt. Die Flächendifferenz zwischen den Kurven ergibt die Anteile niederen Oxyds, die auf der Basislinie eingezeichnet sind.

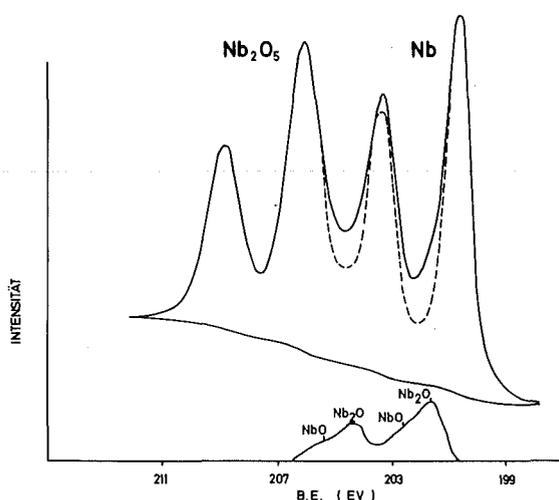


Abb. 15:

Dekonvolution eines typischen Spektrums (Faltung gestrichelt)

Die Peaks treten jeweils als 3D 5/2 und 3D 3/2 Dublett auf, deren Flächeninhalte sich entsprechend den Besetzungszahlen wie 3:2 verhalten. Dies ist zugleich eine Bestätigung der Annahmen, die bei der Ermittlung der Struktur des Untergrundes zugrundegelegt wurden. Mit der Annahme eines linearen Verlaufes des Untergrundes ließen sich die Spektren nur ungenügend anpassen und das Intensitätsverhältnis von 3:2 für die 3D 5/2 : 3D 3/2 Emission nicht erreichen. Die folgenden ESCA Spektren werden alle in gleicher Weise ausgewertet.

4. MESSUNGEN AN PROBEN, DIE GEMÄR DEN ÜBLICHEN PRÄPARATIONSMETHODEN FÜR KAVITÄTEN BEHANDELT WURDEN

4.1 Probenpräparation

Die Proben mit den Dimensionen 2 x 0.6 x 0.1 cm wurden aus elektronenstrahlgeschmolzenem, polykristallinem Niob gefertigt, das eine Reinheit von 99,98% aufwies. Der Hersteller (Wah Chang) gibt für den durchschnittlichen Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen für Sauerstoff einen Wert von $30 \cdot 10^{-4}$ At%, für Stickstoff $3,3 \cdot 10^{-4}$ At% und für Kohlenstoff $23 \cdot 10^{-3}$ At% an. Diese werden durch Entgasen im Hochtemperaturofen noch weiter reduziert, wie

aus den Restgasspektren zu ersehen ist, die im wesentlichen H_2O , CO und N_2 bei hohen Temperaturen aufweisen. Außerdem wird Sauerstoff bei Temperaturen um oder größer $1700^\circ C$ als NbO entfernt.

Gemäß der üblichen Behandlung von Resonatoren (insbesondere Separatorstrukturen) wurden die Proben erst 50μ elektropoliert und zwei Stunden im Ultrahochvakuum bei $1850^\circ C$ ausgeheizt. Dann wurden die Proben erneut wenigstens 30μ elektropoliert, um das durch die mechanische Bearbeitung zerstörte Kristallgefüge an der Oberfläche vollständig zu entfernen. Schließlich wurden die Proben entsprechend den letzten Präparationsschritten der Resonatoren vor Messung ihrer supraleitenden Eigenschaften behandelt. Im einzelnen wurden dabei folgende Verfahren angewandt:

EP - Das Elektropolieren wurde nach einer von Siemens entwickelten Methode |32| durchgeführt. Die Lösung besteht aus 10 Vol % Flußsäure (40% HF) und 90 Vol % Schwefelsäure (98% H_2SO_4) und wird mittels eines Thermostaten auf einer Temperatur von $28^\circ C$ gehalten. Die Spannung wird so gewählt, daß charakteristische Stromschwingungen auftreten, deren maximale Amplitude etwa $1/3$ der Stromspitzen betragen soll. Sie liegt üblicherweise zwischen 10 und 14 V. Wenn die Schwingungen nach 1-2 min abflachen, wird die Spannung abgeschaltet und der Elektrolyt mittels einer Pumpe umgewälzt. Dadurch löst sich der auf der Oberfläche entstandene viskose Film aus Reaktionsprodukten und ein neuer Polierzyklus kann beginnen. Die auf diese Weise behandelten Oberflächen sind glatt und spiegelnd. Nach dem Elektropolieren werden die Proben gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt und mit Aceton oder Methanol getrocknet.

AN - Das Anodisieren wird in einer 1:1 mit Wasser verdünnten Lösung von Ammoniak (25% NH_3) durchgeführt. Die Stromdichte beträgt $1-2\text{ mA/cm}^2$. Nach Erreichen der vollen Spannung wird entweder abgeschaltet oder gewartet, bis der Strom auf $1/10$ seines Ausgangswertes abgefallen ist. Durch das Anodisieren entstehen amorphe Filme von Niobpentoxyd, deren Dicke durch die Höhe der angelegten Spannung bestimmt wird |33|.

OP - Das Oxipolieren besteht aus einem wiederholten Anodisieren mit nachfolgendem Ablösen des Oxyds in Flußsäure (40% HF) |10|. Auf diese Weise können kontrolliert sehr dünne Oberflächenschichten (einige tausend Angström) abgetragen werden. Der letzte Schritt ist jedoch immer das Ablösen des Oxyds mit Reinigung in destilliertem Wasser und Methylalkohol oder Aceton.

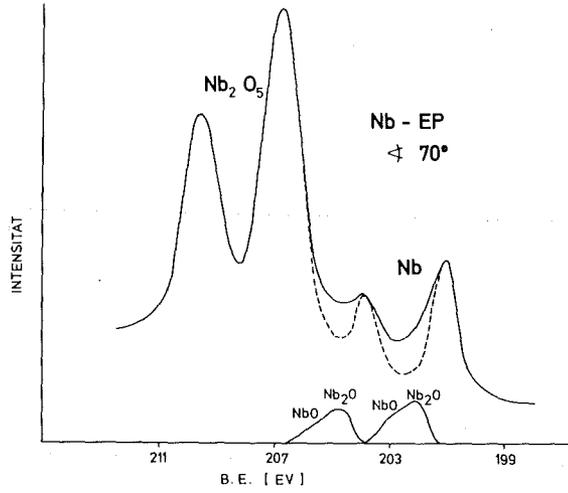
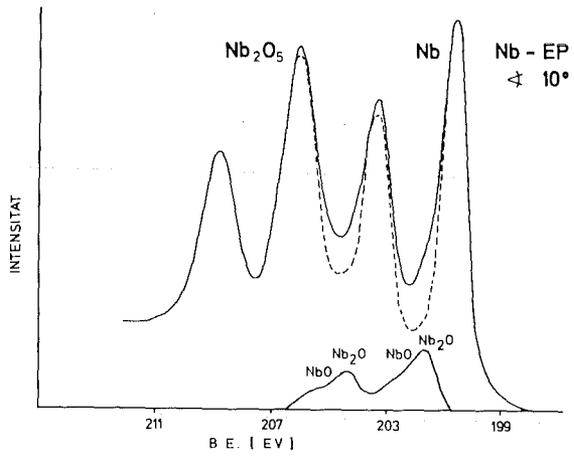
HT - Die Hochtemperaturbehandlung der Proben wurde zusammen mit einem Resonator im Ultrahochvakuumofen durchgeführt. Der erreichbare Enddruck im Kalten beträgt 10^{-10} T. Beim Hochheizen wird die Temperatur gerade so schnell hochgefahren, daß der Restgasdruck nicht über 10^{-7} T steigt. Der Ofen wird dann zwei Stunden auf der gewünschten Temperatur (normalerweise 1200° C oder 1850° C) gehalten. Der Restgasdruck erreicht dabei Werte im 10^{-9} T Bereich, allerdings im kalten Außenteil des Ofens gemessen. Nach dem Abschalten fällt die Temperatur anfangs sehr rasch und 1000° C werden innerhalb von einigen Minuten erreicht. Insgesamt dauert es aber etwa 24 Stunden, bis der Ofen Raumtemperatur erreicht. Er befindet sich daher lange Zeit in einem Temperaturbereich, in dem Niob wieder aus dem Restgas absorbiert. Vor dem Öffnen wird der Ofen dann mit Stickstoff aus dem Kaltvergaser geflutet.

4.2 ESCA Messungen

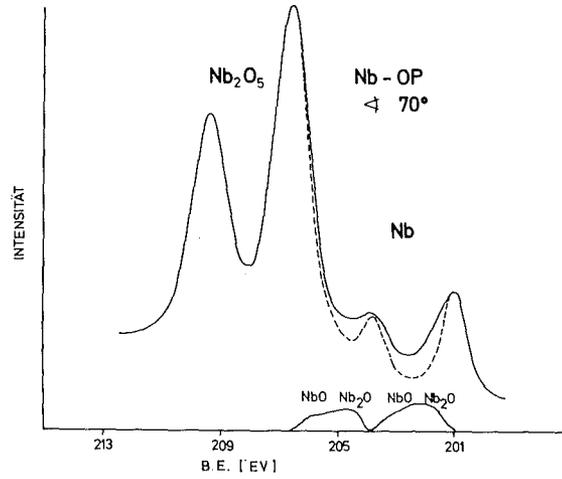
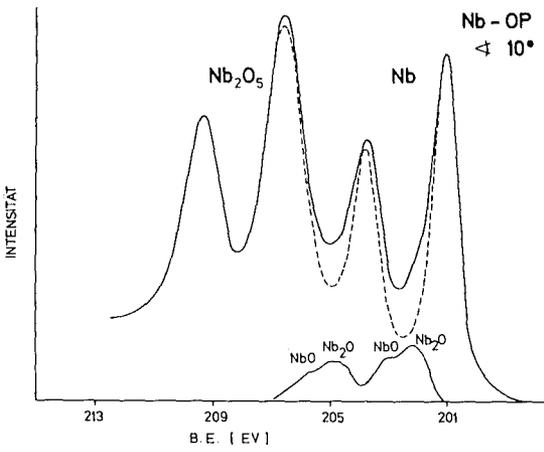
In den folgenden Kapiteln werden Proben, die nach den beschriebenen Verfahren behandelt wurden, mittels der Photoelektronenspektroskopie wie auch durch die Auger Spektroskopie analysiert. Die Analysen mußten in zwei getrennten Anlagen durchgeführt werden, so daß sie sich nicht auf dieselbe Probe beziehen. Material und Behandlung der Proben mit gleicher Bezeichnung waren jedoch identisch. Falls Abweichungen in der Zeit zwischen Behandlung und Messung auftraten, wird dies angegeben.

Die mit ESCA gemessenen Proben befanden sich zwischen Präparation und Messung etwa 30-60 min an Luft. Gemessen wurden die Proben unter fünf bis acht verschiedenen Winkeln zwischen 10° und 80° , wobei in Abb. 16 jeweils die Spektren 10° und 70° vorliegen. Die Intensitäten sind in ihrer absoluten Höhe nicht

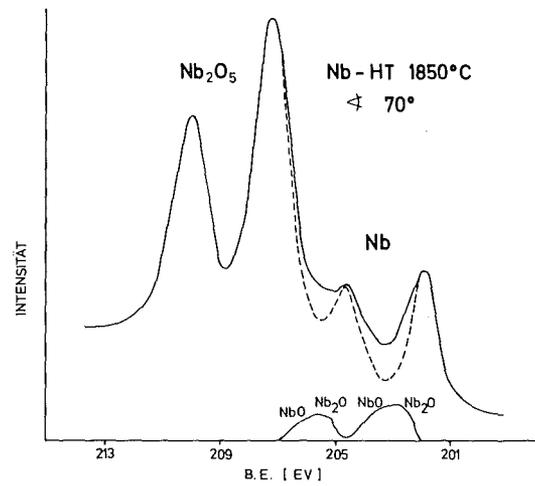
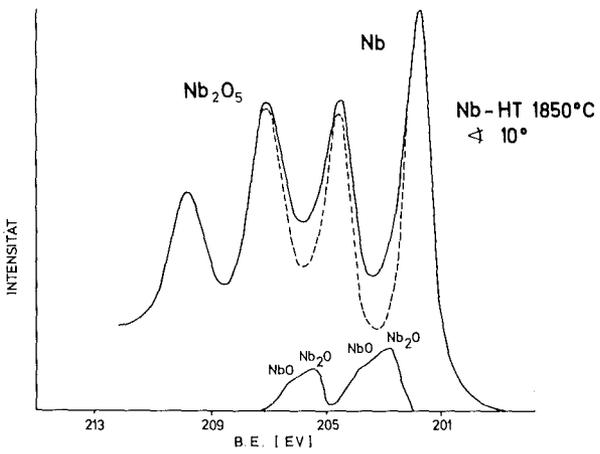
Abb. 16:



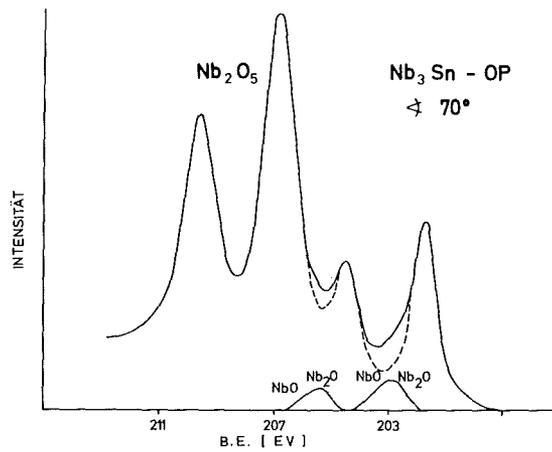
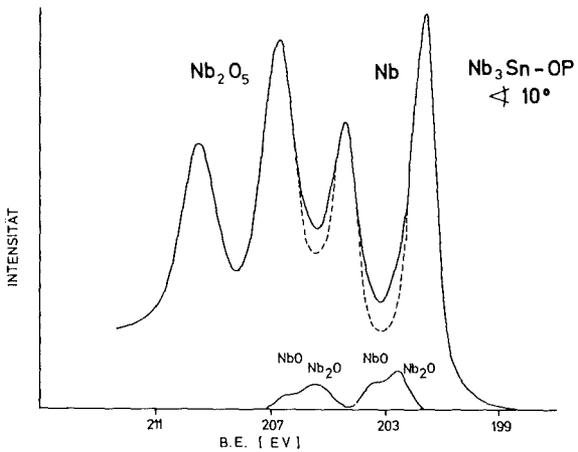
a, b



c, d



e, f



g, h

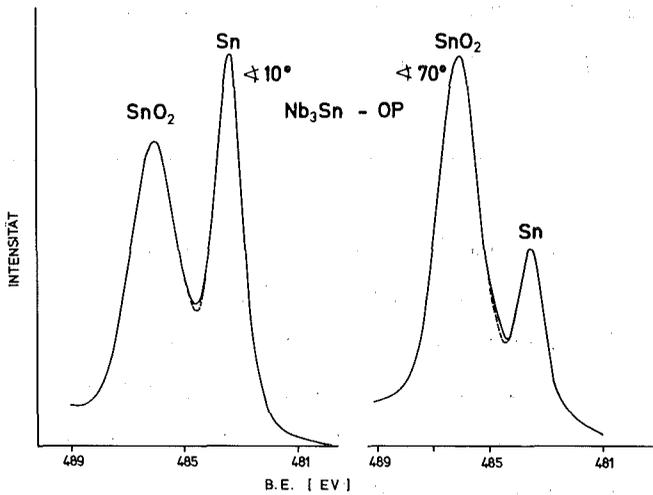


Abb. 16 f

Abb. 16 a - f:

ESCA Spektren unter $\theta = 10^\circ$ und 70° von Nb und Nb_3Sn
Bezeichnung der Präparation (EP, OP, HT) siehe S. 31

vergleichbar, da die größte im Spektrum vorkommende Peakhöhe automatisch auf volle Ordinatenhöhe normiert wird.

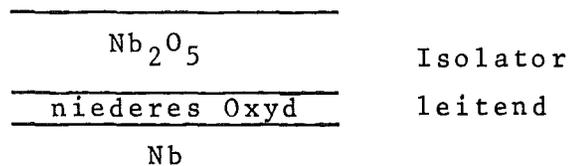
Die Spektren wurden nach dem Verfahren von Kap. 3.3 ausgewertet. Der Anteil niederen Oxyds ist auf der Abszisse eingezeichnet.

4.2.1 Oxyde

Ein Überblick zeigt, daß der Hauptanteil des Oxyds bei allen Spektren vom Niobpentoxyd bzw. Zinndioxyd geliefert wird. Die chemische Verschiebung von ca. 5.2 eV bei Niob und 2.2 eV bei Sn stimmt mit der anodisierten Proben bzw. Literaturwerten überein [20,34,35]. Das Signal aus dem niederen Oxyd kann nochmals aufgelöst werden in Beiträge zweier verschiedener Valenzstufen. Die chemischen Verschiebungen dafür betragen jeweils 1.0 ± 0.2 eV und 2.0 ± 0.2 eV. Letzterer Wert läßt sich durch Vergleich mit gemessenen chemischen Verschiebungen (siehe Abb. 4) dem NbO zuordnen. Für eine exakte Zuordnung des ersten Wertes sind aus der Literatur keine Messungen bekannt, da Verbindungen des Niobs mit einer Wertigkeit kleiner zwei chemisch instabil und nur unter speziellen Bedingungen herzustellen sind [36]. In Extrapolation der Beziehung zwischen Nb-Ionenwertigkeit und der chemischen Verschiebung wird dieser Peak dem Nb_2O_5 zugeordnet. NbO_2 , das nächst niedere Oxyd nach Nb_2O_5 mit einer chemischen Verschiebung von ~ 4 eV, läßt sich auf keinem der Spektren

nachweisen. Der Nb^{4+} 3D 3/2 Peak müßte sich z. B. als Erhöhung des "Sattels" zwischen den Pentoxydpeaks bemerkbar machen; ebenso läßt sich innerhalb der Meßgenauigkeit von ca. 0.5 ML bei Nb_3Sn kein SnO nachweisen.

Um zu einer quantitativen Behandlung der Spektren zu kommen, braucht man eine Vorstellung über die Verteilung der Oxyde innerhalb der gesamten Oxydschicht. Ein Vergleich der Spektren unter verschiedenen Winkeln ergibt eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses Pentoxyd/Niob wie auch niederes Oxyd/Niob mit steigendem Emissionswinkel. Wie aus Gleichung (15) hervorgeht, die für ein Zweischichtensystem abgeleitet wurde, erhöht sich die Intensität jeder Schicht gegenüber der der jeweils darunter liegenden bei wachsendem Winkel. Das Schichtsystem ist also folgendermaßen aufgebaut:



Innerhalb des niederen Oxyds bleibt das Verhältnis von NbO und Nb_2O bei geändertem Winkel in etwa erhalten. Das bedeutet, daß diese niederen Oxyde unter sich keine Schichtstruktur haben, sondern nebeneinander in der Schicht existieren. Das Intensitätsverhältnis beider gibt dann das Verhältnis der Flächen wieder, die von beiden besetzt werden ($Nb_2O:NbO \approx 2:1$ bis $3:1$).

Das Bild, das bis jetzt vom Schichtaufbau entworfen wurde mit Schichten homogener Dicke, ist jedoch sicher zu sehr vereinfacht. Wie in Kap 3.2 ausgeführt, läßt sich eine Aussage über die Schichtdickenhomogenität aus den Änderungen der Werte $\frac{d}{\lambda_{ox}}$ mit dem Emissionswinkel θ gewinnen. Die Konstante $C = (C_{ox} \lambda_{ox}) / (C_{Nb} \lambda_{Nb})$ in (16) wurde dabei an dem Intensitätsverhältnis der Oxydemission einer anodisierten Schicht und der Niobemission derselben Probe nach Absputtern

des Oxyds gewonnen und ergab einen Wert von 0.69. Mit den bekannten Werten für C_{Ox} und C_{Nb} aus den Dichten dieser Materialien folgt für das Verhältnis $\lambda_{\text{Ox}}/\lambda_{\text{Nb}}$ ein Wert von 1.9, d. h. die mittlere freie Weglänge für Elektronen von 1000 eV kinetischer Energie ist im Pentoxyd doppelt so groß wie in reinem Niob. Mit $\lambda_{\text{Nb}} \approx 16 \text{ \AA}$ |37| beträgt der Wert für $\lambda_{\text{Ox}} \approx 30 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist den absoluten Schichtdickenangaben zugrundegelegt, die in Abb. 17 über dem Emissionswinkel θ aufgetragen sind.

Für keine der Proben ergab sich ein vom Winkel unabhängiger Wert für die Schichtdicke d . Die Proben OP und HT zeigen dabei den für eine Zwischenschicht inhomogener Dicke charakteristischen Anstieg von d mit θ und einem Abfall bei hohen Winkeln, während das Pentoxyd selber relativ homogen in der Dicke ist. Der letzte Meßpunkt (80°) liegt jedoch zu tief, um noch mit den Annahmen aus 3.2 gefittet werden zu können. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Restrauigkeit der Oberfläche, die sich erst bei hohen Winkeln bemerkbar macht. Ein Fit der experimentellen Werte gibt für die Probe HT einen Wert für die wirkliche Pentoxydschichtdicke von $\approx 15 \pm 2 \text{ \AA}$ und für die Übergangsschichtdicke von $\approx 5 \pm 2 \text{ \AA}$ mit einer großen Streuung σ von $\approx 10 \text{ \AA}$. Dies bedeutet, daß ein Teil der Fläche überhaupt nicht von niederem Oxyd bedeckt ist, während es andererseits auch wesentlich tiefer als die mittlere Dicke in das Niob eindringt. Eine Abschätzung mittels der Gaußverteilung ergibt, daß etwa 23% der Fläche ein niederes Oxyd mit einer Stärke $> d + \sigma = 15 \text{ \AA}$ und etwa 3% der Fläche ein niederes Oxyd mit einer Stärke $> d + 2\sigma = 25 \text{ \AA}$ aufweist. Für die Probe OP ergibt sich in etwa dieselbe Situation für das niedere Oxyd und eine größere Schichtdicke für das Pentoxyd von $\approx 22 \pm 3 \text{ \AA}$. Bei Probe EP verläuft die $d(\theta)$ Kurve abfallend. Obwohl niederes Oxyd vorhanden ist, wie das Spektrum in Abb. 16 zeigt, dominiert die einer inhomogenen Schichtdicke des Pentoxyds entsprechende Kurvenform. Die mittlere Schichtdicke ergibt sich zu $23 + 3 \text{ \AA}$, die Streuung in der Schichtdicke beträgt $\approx 16 \text{ \AA}$, d. h. ca. 70% der Fläche besitzen eine Oxydschichtdicke zwischen 7 \AA und 39 \AA .

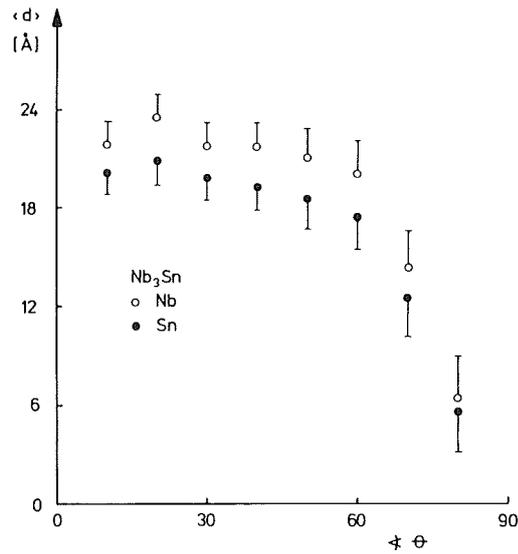
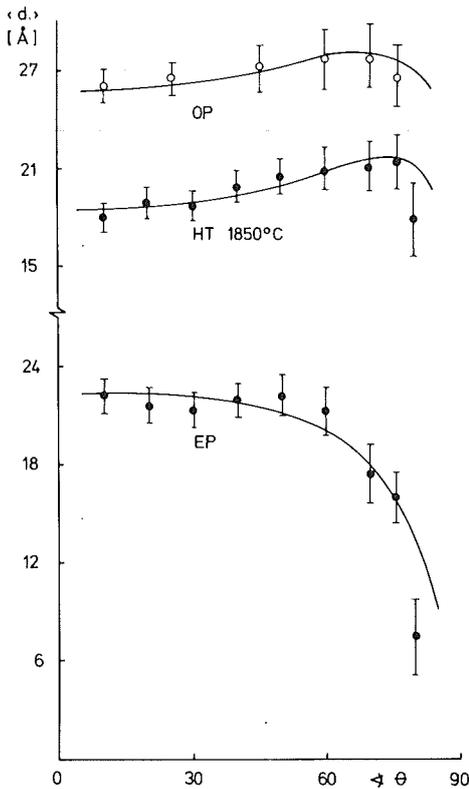


Abb. 18: (oben)

Winkelabhängigkeit von $\langle d \rangle$ bei Nb_3Sn

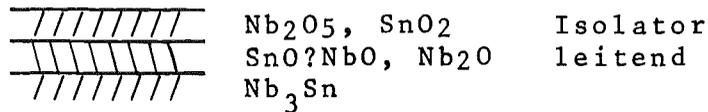
Abb. 17:

Winkelabhängigkeit von $\langle d \rangle$ bei Niob

Die Winkelabhängigkeit der $d(\theta)$ Werte des Nb_3Sn (Abb. 18) ist mit einem Maximum bei $\theta \approx 20^\circ$ charakteristisch für eine raue Probe. Es ist bekannt, daß bei der Herstellung von Nb_3Sn in gesättigtem Sn Dampf eine raue Oberfläche aus Kristalliten von der Größe einiger μm entsteht [38]. Nach den Ausführungen in 3.2 liegt der echte Wert der Oxydschichtdicke bei $\theta = 40^\circ$ bis 45° . Die Werte konnten jedoch mit den vereinfachten Annahmen über eine raue Oberfläche in 3.2 nicht gefittet werden. Dazu kommt noch, daß sich in den $d(\theta)$ Kurven zusätzlich der Einfluß einer inhomogenen Schichtdicke des Pentoxyds zeigt (abfallende Kurve auch bei mittleren Winkeln). Die Schichtdickenangaben für Nb_2O_5 und SnO_2 sind etwas verschieden. Dabei muß aber noch berücksichtigt werden, daß das Niob noch eine Übergangsschicht aus niederem Oxyd (siehe Abb. 16) in einer mittleren Stärke von ca. 3 \AA zeigt.

Nach entsprechenden Korrekturen erhält man sowohl für Nb_2O_5 wie auch für SnO_2 eine mittlere Schichtdicke von ungefähr $20 \pm 2 \text{ \AA}$. Dabei wurde die mittlere freie Weglänge von Nb bzw. Nb_2O_5 zugrundegelegt. Tat-

sächlich dürfte die mittlere freie Weglänge in Nb_3Sn auf Grund der etwas höheren Dichte (ρ_{Nb} 8,5 g/cm³; ρ_{Nb_3Sn} 8,99 g/cm³) etwas geringer sein, so daß der Wert von 20 Å eine obere Grenze darstellt. Insgesamt ergibt sich folgendes schematisches Bild des Schichtaufbaues:



Diese Schichtstruktur war jedoch nur nach Oxipolieren (~1500 Å) der Nb_3Sn Probe vorhanden. Bei Messungen an unbehandelten Proben von Nb_3Sn zeigte sich ein enormer Zinnüberschuß an der Oberfläche, der auf einzelne Stellen mit reinem Zinn zurückzuführen ist.

Im Vergleich der einzelnen Proben zeigt sich, daß die Pentoxydschichtdicken nicht wesentlich verschieden sind. Im Durchschnitt mehrerer gemessener Proben liegt sie für naßchemisch behandelte Proben zwischen 20 und 35 Å, wobei die oxipolierten Proben an der unteren Grenze liegen, und für Ofenproben zwischen 15 und 25 Å. Das Pentoxyd der OP - und HT - Proben ist dabei homogener in der Schichtstärke als das der EP - Proben. Bei allen Niobproben zeigt sich in den Spektren niedres Oxyd in einer gemittelten Stärke von etwa 2 Monolagen. Bei Nb_3Sn ist der Anteil an niederem Oxyd einen Faktor zwei kleiner. Das niedere Oxyd ist zumindest bei den Proben HT und OP inhomogen verteilt, doch kann man annehmen, daß dies auch bei den anderen Proben der Fall ist und der Einfluß einer inhomogenen Zwischenschicht auf die $d(\theta)$ Kurven durch stärkere Einflüsse (inhomogenes Pentoxyd, Rauigkeit) überlagert wird.

Ein Unterschied läßt sich auch zwischen den Pentoxyden feststellen: Mit Ausnahme von Nb_3Sn zeigen alle Proben, die naßchemisch behandelt wurden, gegenüber dem Ofenoxyd eine positive Aufladung von ca. 0.2 - 0.3 V. Daß es sich um eine Aufladung des Oxyds und nicht um eine echte Änderung in der chemischen Verschiebung handelt, läßt sich aus der gleichzeitigen Verschiebung des Sauerstoffpeaks und des Kohlenstoffpeaks aus der Kontaminationsschicht um denselben Betrag ersehen. Auf diesen Punkt wird später noch eingegangen.

4.2.2 Kontamination

Die Proben wurden auch auf mögliche Kontamination aus den Behandlungen oder aus der umgebenden Atmosphäre untersucht.

Elektropolierte Proben zeigten immer eine Kontamination von Fluor und Schwefel, wobei der Schwefel in der Form von Sulfat vorlag. Die Größenordnung der Kontamination betrug ungefähr 1-2 Monolagenäquivalente. Oxipolierte Proben zeigten im Gegensatz dazu keinen Schwefel mehr, d. h. die Oxipolitur hat eine reinigende Wirkung auf die Oberfläche, Fluor war in reduzierter Quantität (etwa einen Faktor 5) immer noch nachzuweisen.

In einem Versuch, den Fluorgehalt zu reduzieren, wurde eine elektropolierte Probe 5 min in kochendes destilliertes Wasser gebracht. Diese Prozedur sollte nach [39] den Fluorgehalt bei Tantal um 50% herabsetzen, was aber für Niob nicht bestätigt werden konnte. Der Fluorgehalt lag im Durchschnitt anderer Proben mit üblicher Behandlung. Reduziert war dagegen der Schwefel um einen Faktor 10, der mit einer chemischen Verschiebung von ca. 8 eV außerdem vom Sulfat in den Sulfidzustand übergeführt wurde.

Ausheizen von elektropolierten Proben reduzierte zwar den Fluorgehalt bis unter die Nachweisgrenze, nicht aber die Schwefelkontamination. Diese wurde insgesamt einen Faktor 5 reduziert und änderte ihren chemischen Zustand vom Sulfat zum Sulfid. Im Prinzip besteht die Möglichkeit, daß die ursprüngliche Schwefelkontamination während des Heizens vollständig entfernt wird und beim Abkühlen Schwefel wieder an die Oberfläche segregiert, wie es z. B. bei Nickel der Fall ist. Oxipolierte Proben zeigten jedoch weder vor noch nach dem Ausheizen Schwefel, so daß die Segregation ausgeschlossen werden kann. Ein überraschendes Resultat war, daß schwefelfreie oxipolierte Proben wieder Schwefelkontamination zeigten, wenn sie zusammen mit Kavitäten ausgeheizt wurden, die an der Außenseite nicht oxipoliert waren. Es finden im Ofen also Transportreaktionen statt, die bei Schwefel vermutlich über das im Restgas bei höheren Temperaturen nachweisende H_2S laufen.

Als Ursprung der Kohlenstoffkontamination wird meist die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen oder von CO [21] aus der Atmosphäre oder beim Abpumpen angenommen. Dies mag für die ausgeheizten Filme zutreffen, die im Durchschnitt die geringste C-Verunreinigung zeigten (~ 1 Monolage). Bei chemisch behandelten Proben war jedoch die C-Anlagerung wesentlich höher (einige Monolagen), d. h. die Rückstände der letzten Spülung mit Methanol oder Aceton lassen sich auch im UHV nicht vollständig abpumpen. Besonders deutlich wurde der Einfluß von Chemikalien bei der Messung von anodisierten Proben, die verschieden lange Zeiten Ammoniaklösung oder Ammoniakdämpfen ausgesetzt waren. Die C-Kontamination stieg fast linear mit der Expositionszeit an, wobei es keinen Unterschied machte, ob die Proben mit Ammoniaklösung oder Dämpfen in Berührung waren. Der Kohlenstoff war immer auf die Oberfläche des Oxyds beschränkt, wie Messungen der winkelabhängigen C-Intensität ergaben. Die Bildung von Karbiden, der im Spektrum des Kohlenstoffes eine um 2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschobene Linie entspricht [62], konnte auch bei ausgeheizten Proben mit ESCA nicht beobachtet werden.

4.3 Auger-Messungen

4.3.1 Vorbemerkung

Auger-Messungen haben gegenüber ESCA Messungen den Vorteil, daß die Spektren relativ schnell (Sekunden bis Minuten) aufgenommen werden können. Außerdem lassen sich auch während des Sputterns Messungen durchführen, so daß eine Readsorption von Bestandteilen des Restgases weitgehend vermieden wird. Die meist geringere Austrittstiefe der Auger Elektronen (5-10 Å gegenüber etwa 20 Å bei ESCA) ergibt zudem eine bessere Tiefenauflösung. Zur Interpretation der Konzentrations-Tiefenprofile (KTP) muß man jedoch die Auswirkungen des Ionenbeschusses auf die Zusammensetzung der Oberfläche berücksichtigen. Grundsätzlich geben Tiefenprofile nicht nur die ursprüngliche Zusammensetzung der Oberfläche wieder, sondern auch den Einfluß des Ionenbeschusses auf diese ursprüngliche Zusammensetzung. Einige dieser Effekte wurden in den ESCA Spektren (S. 25) schon offenbar, z. B. die Reduktionserscheinungen bei Oxy-

den oder der "knock on effect", d. h. die durch den Ionenbeschuß induzierte Wanderung von Atomen. Als weitere Einflüsse sind zu berücksichtigen:

- Der Sputtereffekt ist ein statistischer Effekt. Beim Zerstäuben von z. B. einer Monolage Kohlenstoff auf der Oberfläche führt dies zu einer zeitlich exponentiellen Abnahme des C-Peaks mit der Sputterzeit, d. h. es wird eine breitere Verteilung vorge-täuscht. Bei Sandwich Schichten mit einem scharfen Übergang von einer Schicht der Dicke d zur nächsten ergibt sich eine Aufwei-tung des Überganges mit der charakteristischen Breite $\Delta d \approx 2\sqrt{d \cdot a}$ (a = Monolagenstärke $\approx 3 \text{ \AA}$) |40|.
- Die Zerstäubungsausbeuten für verschiedene Elemente sind meist unterschiedlich |41|. Dies führt zu einer relativen Anreiche-rung oder Verarmung einzelner Komponenten im Verlaufe der Auf-nahme des KTP.
- Sind Komponenten vorhanden, die wesentlich schlechter gesputtert werden und flächenmäßig inhomogen verteilt sind, so kommt es ins-gesamt zu einer flächenhaft inhomogenen Abtragung, d. h. die Pro-be wird aufgeraut.

4.3.2 Auswertung der Messungen

Die Kalibrierung der Abtragerate durch den Ionenbeschuß wurde mit anodisch aufgebrachtten Schichten von Pentoxyd bekannter Dicke durch-geführt. Da die Stellung der Ionenquelle zwischen den einzelnen Meß-reihen geändert worden war, mußte die Kalibrierung mehrmals durch-geführt werden. Deshalb ist die der Beschußzeit zugeordnete abge-tragene Schichtdicke in den verschiedenen KTP's z. T. unterschied-lich. Die Schichtgrenze wurde bei einem O/Nb Verhältnis von 0.5 gesetzt. Bei den KTP's mit Angabe der Elementkonzentration in Atom-prozent wurde Formel (12) mit den Nachweisfaktoren α_i nach |42| zu-grundegelegt. Eine Liste der verwendeten Auger-Übergänge mit den zugehörigen Nachweisfaktoren gibt Anhang 1.2. Für Niob, das im Be-reich bis 200 eV mehrere Übergänge zeigt, wurde der 197 eV ($L_1 L_2 N_{2,3}$) Übergang ausgewählt, da dies der intensitätsstärkste Übergang

ist, bei dem nicht das Leitungsband betroffen ist. Der insgesamt intensitätsstärkste Übergang $N_{4N_{2,3}} N_{4,5}$ (167 eV) wurde nicht benutzt, da er ein Valenz- bzw. Leitungsbandübergang ist und beim Übergang Metalloxyd- Metall Änderungen in der Linienform zeigt. Er kann aber als Indikator für Änderungen im obersten besetzten Band angesehen werden. Der Eintritt dieser Linienformänderung wird in den O/Nb Kurven mit \uparrow gekennzeichnet. Das Spektrum einer gesputterten Niobprobe zeigt Abb. 19. Da die Spektren in differenzierter Form vorlagen, wurde der "peak to peak" Abstand als Maß für die Intensität benutzt. Die Proben waren bis zur Messung etwa vier Tage der Atmosphäre ausgesetzt. In den KTP's werden folgende Symbole für die Elemente verwendet.

- Δ Niob
- $+$ Sauerstoff
- \bullet Kohlenstoff
- \circ Stickstoff
- \square Zirkon
- \otimes Schwefel
- ∇ Fluor
- \blacksquare Zinn

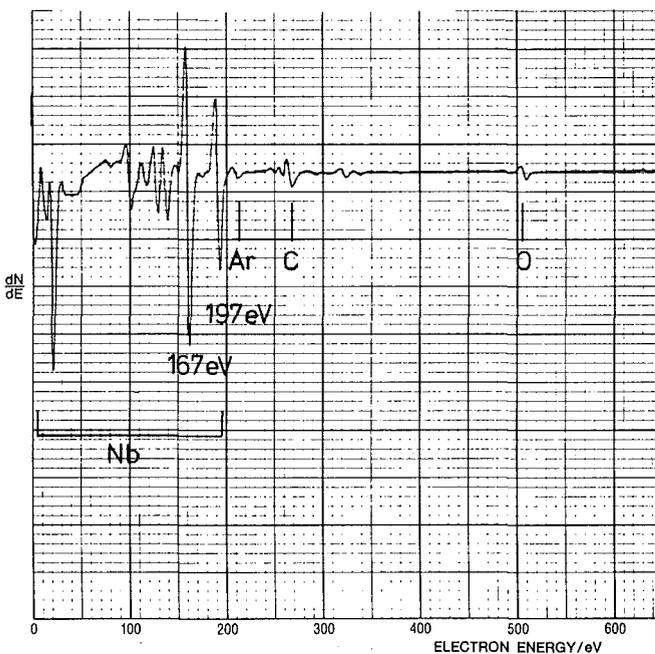


Abb. 19:

Auger Spektrum einer gesputterten Niobprobe

4.3.3 Messungen

Anodisierte Proben

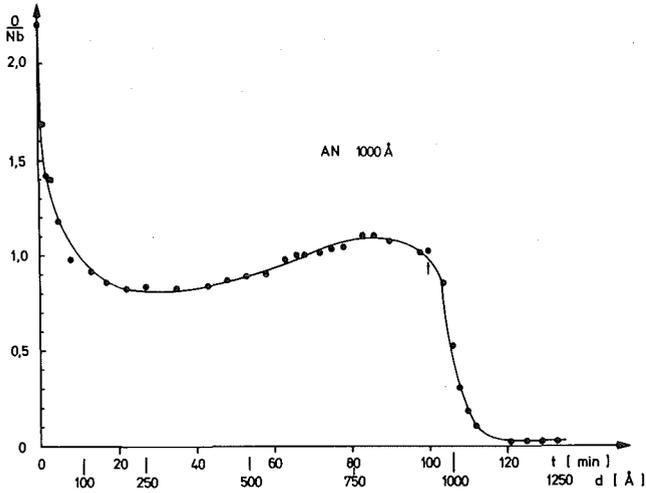


Abb. 20 a

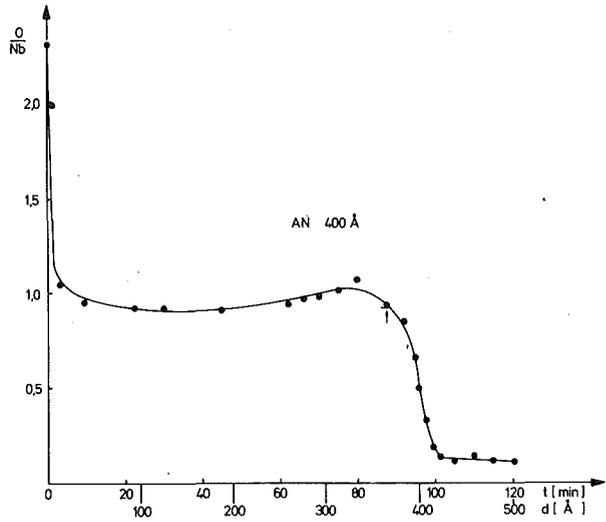


Abb. 20 b

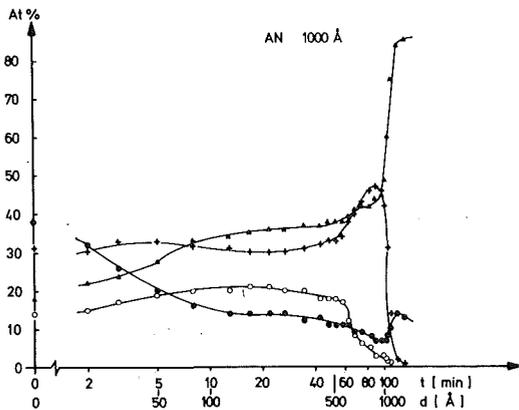


Abb. 20 c

Abb. 20 a-c:

KTP und O/Nb Verlauf anodisierter Nb Proben

Das KTP einer mit 1000 Å Pentoxyd belegten Probe zeigt Abb. 20c. Der dazugehörige Verlauf des O/Nb Verhältnisses dieser Probe und einer weiteren mit 400 Å Pentoxyd sind in Abb. 20a, bzw. Abb. 20b dargestellt. Es lassen sich deutlich drei Zonen unterscheiden:

Eine erste Zone, in der sich die Elementkonzentrationen bzw. das O/Nb Verhältnis schnell ändern, eine zweite Zone mit stationären

Verhältnissen und eine dritte Übergangszone in das Metall. Die erste Zone entspricht der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Konzentrationen, bewirkt durch den Abbau oberflächlicher Verunreinigungen (C) und durch verschiedene Sputterkoeffizienten. Die Breite dieser Übergangsschicht beträgt etwa 80 - 100 Å. Bei Kohlenstoff zeigt sich in der Übergangsphase eine Änderung der Linienform von C-Graphit oder CO zu C-Karbid [43], d. h. im stationären Bereich hätte man eine C-Konzentration in Karbidform von ca. 15 at%. Obwohl angenommen wird, daß beim anodischen Aufbringen von Oxyden auch Kohlenstoff eingebaut wird [44], erscheint der C-Gehalt sehr hoch, vor allem, da er sich auch im Metall hinein fortsetzt. Der hohe Anteil von bis zu 20 at % Stickstoff steht in Antikorrelation zum Sauerstoffgehalt. Stickstoff wird also beim Anodisieren bereitwillig eingebaut und nimmt reguläre Gitterplätze des Sauerstoffs ein, da eine so hohe Konzentration als Lösung unwahrscheinlich ist. In der Übergangszone zeigt sich ein Unterschied zwischen der 1000 Å und der 400 Å Probe. Die Breite der Übergangszone, definiert als der Bereich zwischen 90% und 10% des Maximums im O/Nb Verhältnis, scheint bei der 400 Å Schicht mit ca. 80 Å gegenüber 120 Å bei der 1000 Å Schicht verringert. Da aber allein durch den statistischen Sputtereffekt eine Übergangsbreite von ≈ 100 Å für die 1000 Å Schicht und eine solche von ≈ 70 Å für die 400 Å Schicht zu erwarten ist, kann man annehmen, daß der Übergang Metalloxyd - Metall ursprünglich sehr scharf erfolgte. Ein echter Unterschied liegt im O/Nb Verhältnis auf der metallreichen Seite vor, das bei der 400 Å Schicht einen Faktor 5 höher ist als bei der 1000 Å Schicht. Der Grund liegt nicht in der verschiedenen Dicke der Oxyde, sondern in der Herstellungsart. Beim 1000 Å Oxyd wurde sofort nach Erreichen der vollen Formierungsspannung abgeschaltet, während im anderen Falle nach Erreichen der vollen Spannung noch gewartet wurde, bis der Strom auf 1/10 des Ausgangswertes abfiel. Es ist bekannt, daß anodisch erzeugte Oxyde dabei noch Sauerstoff aufnehmen [45], der dann zumindest zum Teil im Metall gelöst wird oder auch niedere Verbindungen bildet. Die Änderung in der Linienform des Valenzbandüberganges fällt bei beiden Proben mit dem Beginn der Übergangszone in das Metall zusammen. Dadurch ergibt sich insbesondere auch bei dünnen Oxyden die Möglichkeit, den Einsatz dieser Übergangszone durch den Einsatz der Linienformänderung zu definieren.

Elektropolierte Proben

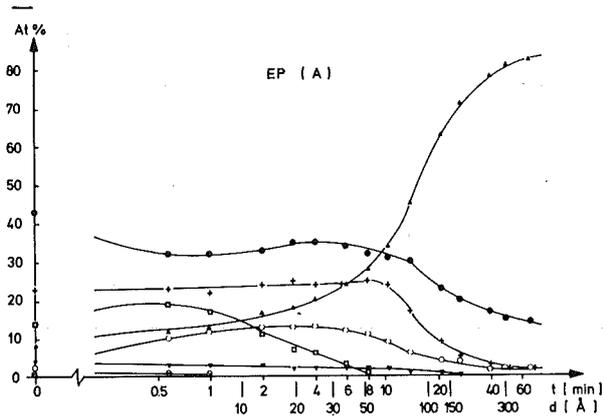
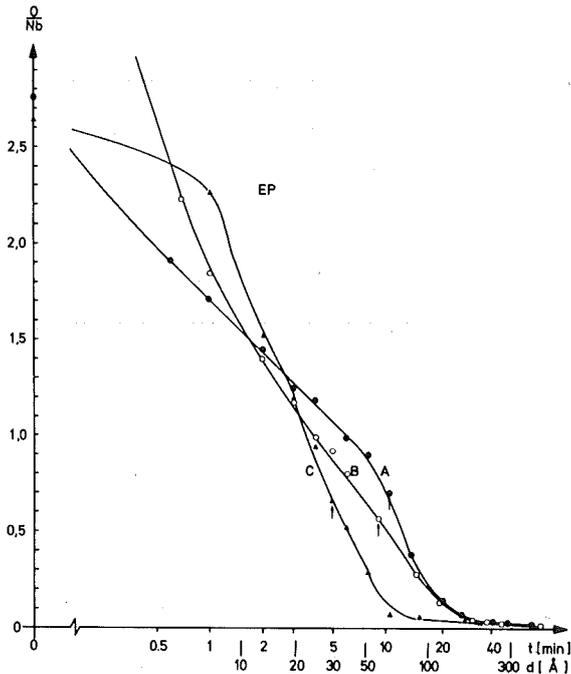


Abb. 21a (oben) und 21b (links):
KTP und O/Nb Verlauf elektropo-
lierter Nb Proben

Das KTP einer elektropolierten Probe zeigt Abb. 21a. Auffallend ist der hohe und flache Verlauf des C-Anteils (~ 40 at%), der erst im Metall zu dem bei den anodisierten Proben erreichten Wert von 15 at% abfällt. Das Oxyd enthält wiederum einen Anteil Stickstoff (15 at%). Der Einbau von Stickstoff ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß das naßchemisch entstandene Oxyd bei einem ersten Kontakt mit der Luft der Diffusion noch wenig Widerstand entgegengesetzt. Als Kontamination aus dem elektrochemischen Bad finden sich Schwefel in den ersten Monolagen und Fluor, das homogen im Oxyd verteilt ist. Eine schnell abfallende Konzentration von Zirkonium läßt sich nicht erklären. Die O/Nb Diagramme dreier verschiedener elektropolierter Proben (Abb. 21b) zeigen, daß das Niob inhomogen oxidiert ist. Setzt man die Grenze bei einem O/Nb Verhältnis von 0.1, so ergeben sich Unterschiede in der Tiefe der Sauerstoffbelegung um einen Faktor 2. Die Breite der Übergangsschicht ist schwierig zu ermitteln, da die Oxyde zu dünn sind, um eine stationäre Zone auszubilden. Als Indikator für das Einsetzen des Überganges wird daher der Beginn der Linienformänderung der Valenzbandübergänge benützt. Danach erhält man für die Dicken der Pentoxyde für Probe A ~ 70 Å, B ~ 60 Å

und $C \sim 35 \text{ \AA}$ und Übergangsbreiten (bis $O/Nb = 0.1$) von jeweils der Dicke des Pentoxyds. Auch unter Berücksichtigung des statistischen Sputtereffektes (Δd für $d=35 \text{ \AA} \approx 24 \text{ \AA}$, für $d = 60 \text{ \AA} \approx 32 \text{ \AA}$) zeigt sich also eine Verbreiterung des Überganges mit höherer Schichtdicke. Die abgetragene Schichtdicke für das Erreichen eines stationären O/Nb Verhältnisses im Metall ab $O/Nb=0.1$ ist mit $120-180 \text{ \AA}$ größer als bei der anodisierten Probe (1000 \AA) mit ungefähr 100 \AA Abklinglänge.

Oxypolierte Proben

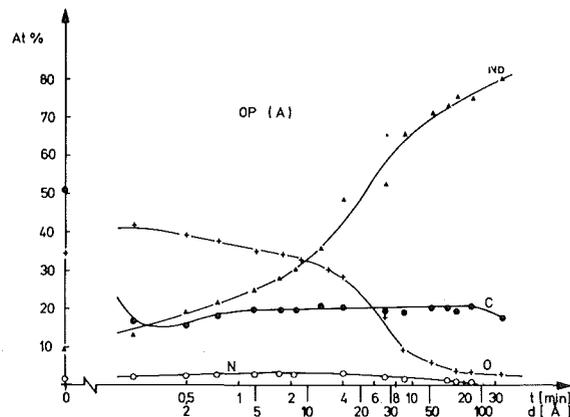
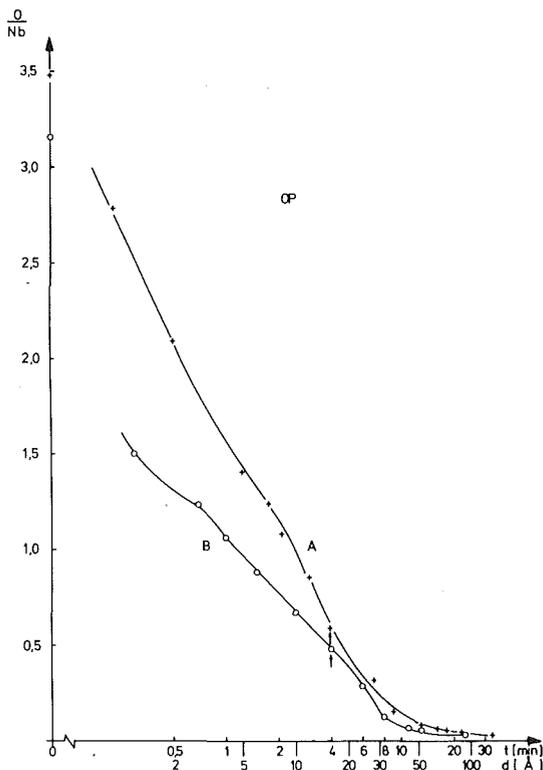


Abb. 22a (oben), 22b (links):
KTP und O/Nb oxypolierter Nb-
Proben

Das Erscheinungsbild des KTP (Abb. 22a) und das O/Nb Verhältnis zweier Proben (Abb. 22b) weicht von dem der elektropolierten Probe ab. Im KTP liegt der C-Anteil mit $\approx 25 \text{ at\%}$ etwas niedriger, während die Stickstoffkonzentration mit 3 at\% deutlich unter dem Wert der elektropolierten Proben bleibt. Die Eindringtiefe des Sauerstoffs (bis $O/Nb=0.1$) ist mit $\approx 40 \text{ \AA}$ ebenfalls verringert. Der Unterschied im O/Nb Verlauf ist für die beiden Proben minimal und läßt auf eine homogenere Oxidation bei der Oxipolitur schließen. Eine Kontamination von Schwefel oder Fluor tritt im Gegensatz zu den EP-Proben nicht auf.

Ausgeheizte Proben

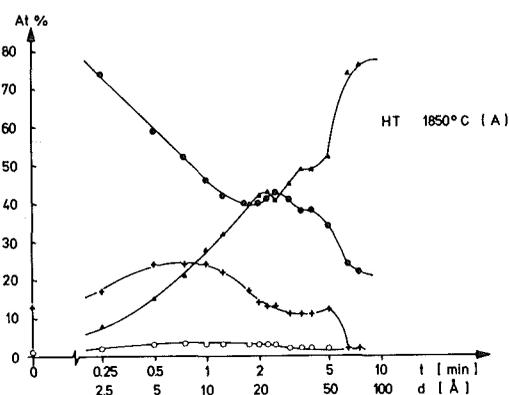
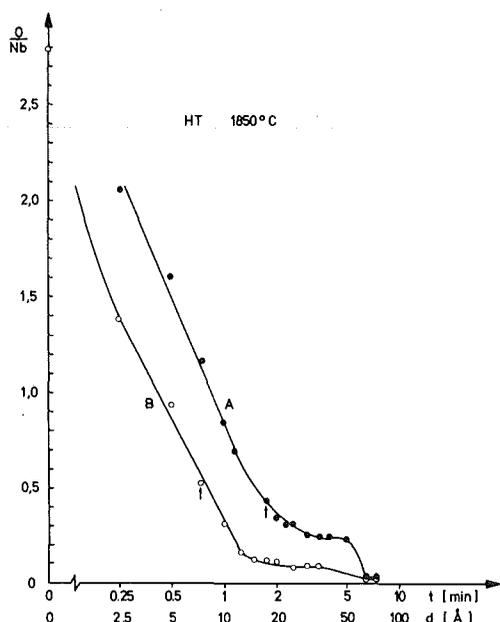


Abb. 23a (oben), 23b (links):

KTP und O/Nb Verlauf ausgeheizter Nb Proben (2 h bei 1850° C)

Das KTP einer bei 1850° C ausgeheizten Probe und das O/Nb Verhältnis zweier Proben sind in Abb. 23a bzw. Abb. 23b dargestellt. Auffallend ist das Plateau in der Sauerstoffverteilung, das mit einem plötzlichen Sprung ins Metall abfällt. Dieses Plateau wird auch im O/Nb Verhältnis augenscheinlich. Die Änderung der Linienform der Valenzbandübergänge erfolgt schon nach Abtragung einer dünnen Pentoxyschicht von $\approx 20 \text{ \AA}$ (Probe A) bzw. 10 \AA (Probe B). Der Aufbau eines Plateaus in der Übergangsschicht läßt auf tatsächlich vorhandenes niederes Oxyd an der Grenzfläche in einer Stärke von ca. $10 - 20 \text{ \AA}$ schließen. Der Kohlenstoffgehalt bewegt sich auf einem hohen Niveau ($\approx 40 \text{ at\%}$) im Oxyd und zeigt im Bereich des Überganges zum Metall ein Maximum, das mit einem Minimum in der Nb-Konzentration korreliert ist. Der Stickstoffgehalt liegt sehr niedrig im Vergleich zu den elektropolierten Proben; zusammen mit der geringeren Oxydschichtdicke ein Zeichen dafür, daß die Diffusionsmöglichkeit im "Ofenoxyd" im Gegensatz zum "naßchemischen Oxyd" verringert ist.

Die bei 1200° C ausgeheizten Proben (Abb. 24b) zeigen mit $\approx 35 \text{ \AA}$ abgetragener Schichtdicke bis $\text{O/Nb} = 0.1$ eine etwas geringere Eindringtiefe des Sauerstoffes als die bei 1850° C ausgeheizten Proben, doch muß dabei berücksichtigt werden, daß sie bis zur

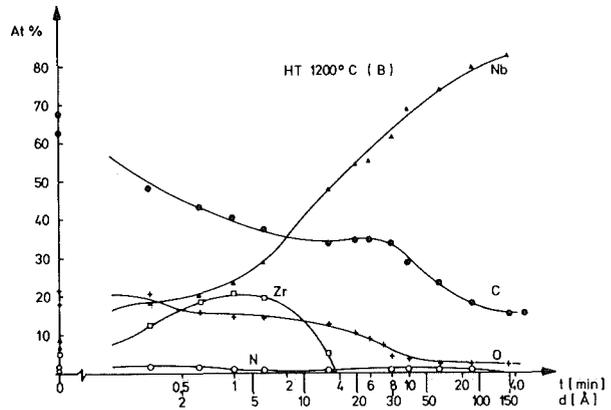
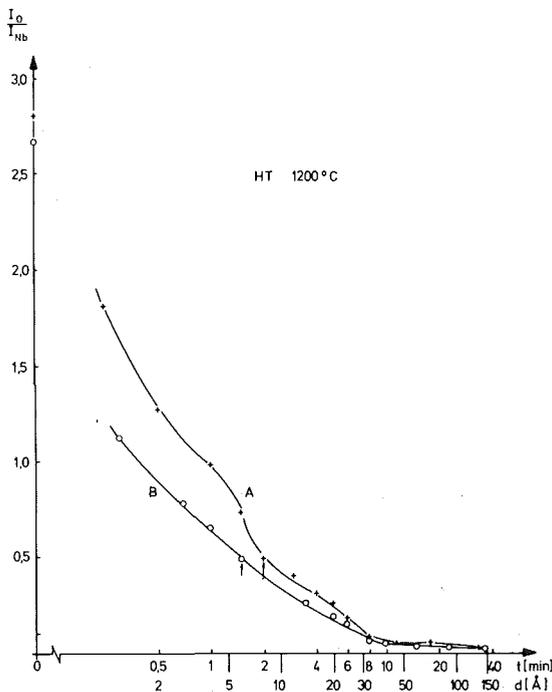


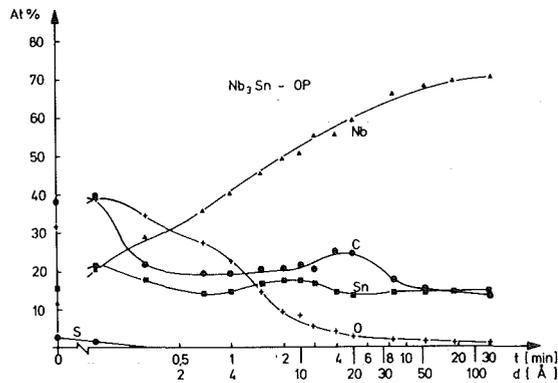
Abb. 24 a (oben), 24 b (links):

KTP und O/Nb Verlauf ausgeheizter Nb Proben (2 h bei 1200° C)

Messung zwei Tage weniger der Atmosphäre ausgesetzt waren als letztere. Der Abfall im O/Nb Verlauf bis zum Erreichen des Minimalwertes von 0.02 ist mit ungefähr 100 Å ausgedehnter als bei den 1850° C Proben, so daß eine größere Sauerstoffanreicherung in das Metall hinein stattfindet. Niob gibt bei 1200° C keinen Sauerstoff ab, die Existenz dieser angereicherten Schicht läßt sich auf die zusätzliche Aufnahme von Sauerstoff aus dem Restgas zurückführen. Im KTP (Abb. 24a) tritt in den ersten 4-5 Monolagen Zirkon in einer Konzentration bis 20 at% auf. Die Ursache könnte in einer Segregation des Zirkons (100 ppm Zr im Bulk Niob) bei 1200° C liegen, während bei 1850° C der Gleichgewichtswert für die Segregation entweder schon sehr gering ist oder das Zirkon als ZrO abdampft. Die Anwesenheit von Zirkon kann Auswirkungen auf die Fehlstellenkonzentration an der Grenzfläche haben. Wenn das vierwertige Zr reguläre Nb⁵⁺ Gitterplätze einnimmt, so entsteht wegen des Valenzunterschiedes eine einfach negativ geladene Fehlstelle. Diese erfordert zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität eine einfach positiv geladene Sauerstofffehlstelle [46], d. h. die Konzentration dieser Fehlstellen ist dann fixiert durch die Konzentration an Zr⁴⁺. Dies gilt natürlich nur für den Bereich an der Grenzschicht, in dem die Zr-Konzentration schon sehr klein ist. Andernfalls bilden sich Ausscheidungen von ZrO₂, da Niob- und Zirkonoxycide kaum ineinander löslich sind [47].

Abb. 25:

KTP von oxipoliertem Nb_3Sn



Bei der Nb_3Sn Probe wurde durch Oxipolieren mit 2×30 V eine Schicht von ca. 1500 \AA abgetragen. Das KTP zeigt Abb. 25. Die Grenzen der Eindringtiefe lassen sich nicht auf Grund des O/Nb Verhältnisses festlegen, da der Sauerstoff sowohl an Niob wie auch an Zinn gebunden ist. Ein Vergleich mit dem KTP der oxipolierten Niobprobe von Abb. 22a läßt erkennen, daß sowohl der Abfall der Sauerstoffkonzentration schneller erfolgt wie auch die endgültig erreichte minimale Konzentration im Nb_3Sn einen Faktor 2 geringer ist. Ein Problem stellt der relativ konstante Verlauf der Sn-Konzentration im Oxyd und im Nb_3Sn dar. Im Oxyd ergibt sich ein Überschuß von Sn gegenüber Niob, während im Nb_3Sn das Verhältnis Nb/Sn mit 4,8 den "Sollwert" von 3 übersteigt. Das Zinndefizit im Nb_3Sn mag auf einem bevorzugten Sputtern des Zinns beruhen. Der Überschuß an Zinn im Oxyd läßt sich nur erklären, wenn beim Oxidationsprozeß Zinn aus der Nb_3Sn Matrix nach außen diffundiert, oder wenn zufällig an einer Stelle gemessen worden wäre, in der ein Wechsel von einer zinnreichen Phase (z. B. Nb_6Sn_5) zur zinnärmeren Phase Nb_3Sn vorliegt. Die ESCA Resultate sprechen für das letztere, da hier das Verhältnis Niobsignal/Zinnsignal aus dem Oxyd und dem Nb_3Sn gleich sind.

4.4 Zusammenfassender Kommentar

Als allgemeine Charakteristik der Oxidation von polykristallinem Niob läßt sich festhalten, daß eine Schichtstruktur entsteht mit Niobpentoxyd als oberster Schicht und einer Übergangsschicht aus

NbO und Nb₂O₅. Die Pentoxydschichtdicke ist für naßchemisch präparierte Proben mit ungefähr 30 Å größer als bei Ofenoxyden mit etwa 15 bis 20 Å und hängt auch empfindlicher vom Zeitraum zwischen Präparation und Messung ab als bei letzteren. Zumindest bei den elektropolierten Proben zeigt sich sowohl über die Winkelabhängigkeit der Photoemission wie in dem Vergleich mehrerer mit der Auger Sputter-Technik gemessener Proben ein inhomogenes Wachstum des Pentoxyds. Die Übergangsschicht besitzt immer eine inhomogene Verteilung. ESCA Ergebnisse zeigen jedoch mit 2-3 Monolagen eine im Mittel schärfere Übergangsschicht als die Auger Sputter-Technik. Deren Übergangsschichten sind von der Stärke des Pentoxyds, d. h. etwa das doppelte bis dreifache dessen, was ESCA anzeigt. Obwohl nicht ausgeschlossen ist, daß eine Auger Messung zufällig an einer Stelle erhöhter Übergangsschichtdicke stattfindet, weist die systematische Verbreiterung gegenüber den ESCA Messungen auf den Einfluß des Sputterns als Ursache dieser Verbreiterung. Die Schlüsse, die in [48] aus dem O/Nb Verlauf von gesputterten Niobproben gezogen wurden, können deshalb nicht bestätigt werden. Es wurde darin eine Zweiphasenmischung aus NbO₂ und NbO einer Ausdehnung von etwa 50 Å und daran anschließend eine weitere Zweiphasenmischung aus NbO und Nb einer Stärke von wiederum 50 Å abgeleitet. Ebenso verhält es sich mit der Interpretation von Messungen an anodisierten Schichten [49], bei denen die nach Sputtern sich ergebenden Übergangsschichtdicken von 120 - 150 Å bei 1000 Å Pentoxyd mit der ursprünglich vorhandenen Übergangsschicht identifiziert wurden. Gemeinsam ist jedoch der Trend in den Messungen der verschieden präparierten Proben: Die dünnsten Oxyde entstehen nach Ofenbehandlung und unter den chemisch behandelten Proben zeigen wiederum die oxypolierten Proben die geringere Eindringtiefe des Sauerstoffes.

Die O/Nb Kurven der AES enden im allgemeinen bei einem stationären Wert von 0.01 bis 0.02. Doch auch hier zeigen sich relative Unterschiede in der abgetragenen Schichtdicke bis zum Erreichen dieses Wertes. Ausgehend von O/Nb = 0.1 wird die stationäre Konzentration bei der Probe HT 1850° schneller erreicht als bei der Probe HT 1200, ebenso bei den Proben OP gegenüber den Proben EP. Die Messungen lassen also eine mit Sauerstoff angereicherte Schicht (einige At%) anschließend an das Oxyd erkennen, deren Breite in Abhängigkeit von der Probenpräparation steht und von der Größenordnung einiger 10 Å

bis 100 Å ist.

Nb_3Sn zeigt bezüglich der Oxydation eine etwas größere Resistenz als Niob, insbesondere ist der Anteil niederer Oxyde gegenüber dem Niob um einen Faktor zwei verringert. Die im Bulk erreichte stationäre Sauerstoffkonzentration liegt mit ca. 1 At% ebenfalls unter der des Niobs mit 2 At%. Der stationäre Wert von ca. 2 At% bei Nb, der auch bei weiterem Abtragen von mehreren 100 Å starken Schichten, nicht mehr unterschritten wird, gibt vermutlich nicht die tatsächliche O-Konzentration wieder, sondern entsteht auf Grund eines Gleichgewichtes zwischen O-Adsorption aus dem Restgas und dem Sputtern. Für diese Vermutung spricht auch der schnelle Anstieg des Sauerstoffsignals nach Abschalten des Ionenstrahles.

Schwierigkeiten bringt die Interpretation des hohen Kohlenstoffanteils in den Auger Spektren, der sich durchschnittlich auf einem Niveau von 15-30 at% bewegt und nach kurzem Sputtern in der Form von Karbid vorliegt [43]. Die ESCA Spektren sagen dagegen aus, daß der Kohlenstoff direkt an der Oberfläche vorliegt und in Form von Kohlenwasserstoffen gebunden ist. Sputtert man jedoch diese Schicht, so zeigt sich wie in den Auger Spektren ein Übergang zu Niobkarbid. Das Vorkommen des Kohlenstoffes als Karbid ist also ein künstlich induzierter Effekt durch das Sputtern, der langsame Abfall läßt sich mit einem niedrigen Sputterkoeffizienten von Kohlenstoff erklären. Trotzdem gibt es an der Übergangsschicht definitive Unterschiede; bei den ausgeheizten Proben zeigt sich ein schwacher Peak in der Verteilung und bei den chemisch behandelten ein glatter Übergang (Ausnahme Nb_3Sn). Aus der Literatur [50] und aus eigenen ESCA Messungen (S. 65) ist bekannt, daß kohlenstoffhaltige Verbindungen an heißen Oberflächen dissoziieren und Kohlenstoff in Form von Graphit oder Karbid zurückbleibt. Der C-Peak in der Verteilung deutet also darauf hin, daß durch eine Ofenbehandlung Kohlenstoff an der Übergangsschicht eingebaut wird. Aus der Differenz zwischen dem "Peak" und einem angenommenen glatten Verlauf der Kurve ergibt sich eine C-Konzentration in der Übergangsschicht von einigen Atomprozenten.

Obwohl mit diesen Behandlungsmethoden keine absolut reinen Oberflächen erhalten werden, zeigen sich doch erhebliche Unterschiede bezüglich der Eindringtiefe des Sauerstoffes und der sonstigen Kon-

tamination. Als optimale Behandlungsmethoden in Hinsicht auf diese Kriterien ergibt sich im naßchemischen Bereich das Oxipolieren und allgemein eine Kombination aus Oxipolieren und Ausheizen bei 1850° C.

5. OXIDATION VON NIOB BEI RAUMTEMPERATUR UND TEMPERATUREN BIS 700° C

5.1 Ergebnisse aus der Literatur

Über die Oxidation von Niob bei Raumtemperatur ist aus der Literatur wenig bekannt. Nur bei extrem niedriger Sauerstoffexposition (bis 10^{-3} Torr sec) wurden von Spicer [51] Untersuchungen mittels der UV-Photoelektronenspektroskopie gemacht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß als erstes eine dünne Schicht NbO gebildet wird, die dann bei weiterer Exposition von NbO₂ und Nb₂O₅ Schichten überlagert wird. Das Nb₂O₅ wächst dabei bis zu einem gewissen Maße auf Kosten des NbO₂. Der Schluß auf die Reaktionsprodukte ist dabei allerdings indirekt, da er aus Veränderungen in der Zustandsdichte des Leitungsbandes gewonnen wurde.

Eine Übersicht über die Oxidation von Niob bei Temperaturen über 200° C und O₂ Partialdrücken größer 10^{-2} T gibt Hurlen [52]. Seine Ergebnisse zeigt die verallgemeinerte Oxidations/Zeit Kurve von Abb. 26. Die Angaben der verschiedenen Oxidationsbereiche geschieht dabei nach folgender Gleichung für die Sauerstoffaufnahme:

$$w^n = k \cdot t + C$$

w: Gewichtszunahme der Probe;

k: Geschwindigkeitskonstante;

t: Zeit;

C: eine weitere Konstante;

n=1 entspricht linearer,

n=2 parabolischer Oxidation.

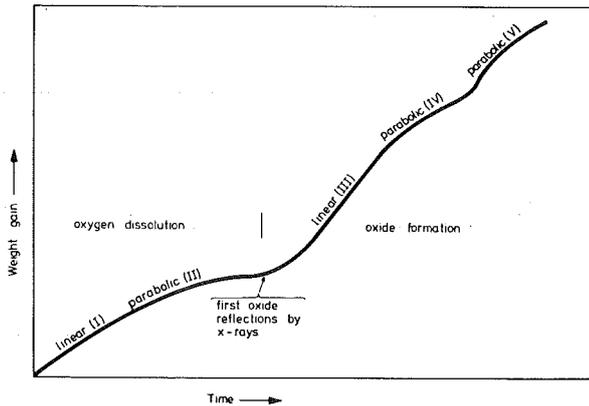


Abb. 26:

Verallgemeinerte Oxidations/
Zeit Kurve für Nb (nach |52|)

Der Linear (I) Bereich repräsentiert die Lösung von Sauerstoff in Niob ohne die Bildung von Oxyden. Dies ist nach Hurlen bis Temperaturen von 550°C und Drücken bis 10^{-2} T der entscheidende Prozeß während der ersten Stunden der Oxidation. Bei weiterer Oxidation bilden sich Suboxyde wie sie auch von Niebuhr |36| festgestellt wurden. Die Bildung von NbO_2 wurde bei Drücken kleiner ein Torr und im Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C nachgewiesen, ebenso die Bildung von NbO . Niobpentoxyd entstand ab 400°C und wurde in Abhängigkeit von der Temperatur in zwei Modifikationen nachgewiesen. Andere Autoren berichten jedoch noch von einer Reihe weiterer Modifikationen des Pentoxyds |53,54| bei höheren Temperaturen. Das Auftreten des Pentoxyds entspricht dem Übergang Parabolisch (II) zu Linear (III), erfolgte also nie als erster Schritt. Das Pentoxyd bildete sich nicht als geschlossene Schicht, sondern wuchs an einzelnen Keimen auf und ergab eine rauhe, irreguläre, teilweise gerissene Schicht. Die Identifikation der Reaktionsprodukte wurde dabei mittels Röntgenbeugung durchgeführt; die Aussagen gelten daher für massive Oxydbildung und sagen insbesondere nichts aus über die Bildung von dünnen Oberflächenoxyden.

Die eigenen Untersuchungen waren darauf gerichtet, das Oxidationsverhalten von Niob bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck und vom oxidierenden Medium (O_2 , H_2O , H_2O_2) zu untersuchen. Bei höheren Temperaturen wurde durch Begasen mit einem Partialdruck O_2 von $1 \cdot 10^{-4}$ T versucht, die Bildung von kompakten und gegen weitere Oxydation bei Raumtemperatur resistenten Pentoxydschichten zu erreichen. Durch den Vergleich zwischen schnellem und langsamen Ab-

kühlen im Restgas von ca. 1400°C ab wurde der Einfluß der Abkühlzeit auf die Aufnahme von Sauerstoff untersucht.

5.2 Messungen bei Raumtemperatur (RT)

Für die Oxidationsversuche an Luft wurden verschiedene Proben präpariert und dann an Luft gelagert.

- A) 2 h bei 1850°C im Hochvakuumofen ausgeheizt.
- B) Ursprüngliches Oxyd in HF abgeätzt, dann einige Minuten in situ bei $\approx 1400^{\circ}\text{C}$ geheizt und schnell abgekühlt.
- C) Ursprüngliches Oxyd in HF abgeätzt, nur in Methanol gereinigt.
- D) Dasselbe wie B), aber einkristalline Probe.

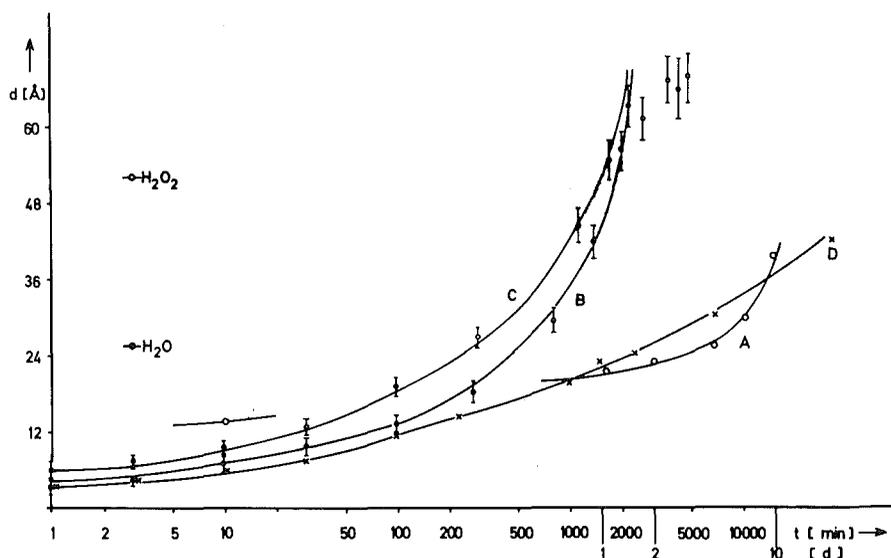


Abb. 27: Oxidationskurven von Nb an Luft (Raumtemperatur)

Die gemessenen Oxydationskurven zeigt Abb. 27. Aufgetragen ist auf der Abszisse logarithmisch die Expositionszeit und auf der Ordinate die Dicke des Pentoxyds in Angström. Gemeinsam ist allen Kurven, daß sie anfänglich fast logarithmisch verlaufen und dann einen Anstieg zeigen. Im Falle von B) und C) geht dieser Anstieg bei 60 bis 65 \AA in einen flachen Verlauf über, der für Laboratoriumsmeßzeiten praktisch das Ende der Oxidation anzeigt. Die Wachstumskurve des

"Ofenoxyds" liegt von Anfang an höher. Der Grund dürfte in einer anfänglich atomar reineren Oberfläche liegen mit schnellerer Adsorption und Inkorporation von Sauerstoff (die in situ präparierten Proben adsorbieren wieder Kohlenwasserstoffe beim Abkühlen). Ein Vergleich zwischen der mono- und der polykristallinen Probe zeigt, daß im logarithmischen Bereich dünner Schichten das Wachstum annähernd gleich ist, während die Kurven im weiteren Verlauf stark divergieren. Dies bestätigt erneut den Befund aus Kap. 4, daß dickere Niobpentoxyde ($> 15 - 20 \text{ \AA}$) inhomogene Schichtdicken zeigen. Die Inhomogenität wird offenbar durch die Polykristallinität des Materials verstärkt.

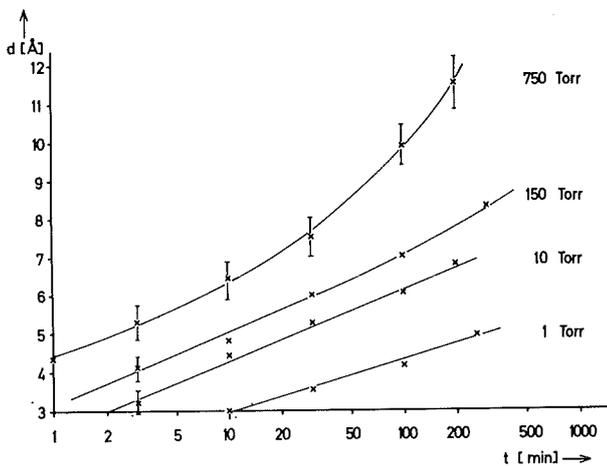


Abb. 28:

Oxidationskurven von Nb bei verschiedenen Partialdrücken O_2 (Raumtemperatur)

Die Oxydation einer Probe, präpariert gemäß B), mit verschiedenen Partialdrücken von O_2 im Bereich 1 T bis 750 T zeigt Abb. 28. Der Verlauf der Kurven ist logarithmisch (Ausnahme 750 T nach $t = 30$ min) und läßt sich darstellen durch

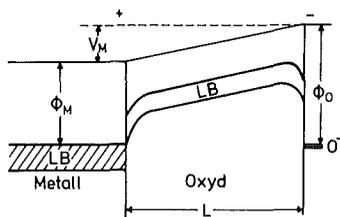
$$d \sim \log p \cdot t$$

Zumindest die anfängliche Oxydation ist also druckabhängig.

Der allgemeine Verlauf der Oxidationskurve kann durch eine von Mott und Cabrera [55] für die Bildung dünner Oxydschichten bei tieferen Temperaturen entwickelten Vorstellung erklärt werden. Da bei Temperaturen um RT der Diffusionskoeffizient für die Wanderung von Fehlstellen sehr klein ist ($\approx 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$), läßt sich die anfänglich schnelle Oxidation nicht mit der Diffusion der Fehlstellen ausschließ-

lich unter der Wirkung eines Konzentrationsgradienten erklären. Mott und Cabrera nahmen demgegenüber an, daß chemisorbierte O^- Ionen eine Potentialdifferenz V_M über dem Oxyd aufbauen. Die Elektronen, die zur Erzeugung der O^- benötigt werden, liefert ein Tunnelstrom aus dem Metall. Im Gleichgewicht liegen das Fermi Niveau des Metalls und das O^- Elektronenniveau auf gleicher Höhe; das System gleicht einem Kondensator, gefüllt mit dem Dielektrikum Oxyd (Abb. 29).

Abb. 29:



Potentialverhältnisse im Oxyd während der Oxidation

Die Potentialdifferenz V_M wird Mott-Potential genannt ist gleich $-\frac{1}{e} (\phi_M - \phi_0)$, wobei ϕ_M die Austrittsarbeit des Metalles und ϕ_0 die Elektronenaffinität des Sauerstoffs ist. Solange also genügend Elektronen die Oxydoberfläche erreichen, um verbrauchte O^- Ionen neu zu bilden, existiert ein elektrisches Feld V_M/L (L =Oxydschichtdicke) über der Oxydschicht. Dieses Feld bestimmt den Strom der Fehlstellen (im Falle von Nb_2O_5 sind dies Sauerstoff-leerstellen [56]) durch die Oxydschicht

$$j \sim \exp[-w/kT] \sinh(-qa V_M/L(t) \cdot k \cdot T)$$

w: Aktivierungsenergie für die Diffusion im Null-Feld

q: Ladung der Defekte

a: halbe Sprungweite

L(t): momentane Schichtdicke

Der Term $\sinh(-qa V_M/L \cdot k \cdot T)$ leitet sich ab aus der Annahme, daß die Aktivierungsenergie w in Vorwärttrichtung durch das Feld um einen Betrag $q \cdot a \cdot V_M/L(t)$ gesenkt, in Gegenrichtung aber um denselben Betrag erhöht wird. Die Änderung der Schichtdicke ist nun

$$\frac{dL(t)}{dt} = R \cdot j(t),$$

wobei R das pro Defekt neu entstehende Oxydvolumen ist. Rhodin |57| gibt eine näherungsweise Integration dafür an

$$t = \frac{1}{\bar{A}} \left(L \exp \left[-\frac{\bar{L}}{L} \right] - \bar{L} E_1 \left(\frac{\bar{L}}{L} \right) \right) \quad (17)$$

$$\bar{A} = \frac{R \cdot C \cdot D}{2a}$$

C: Konzentration der Defekte / cm³

D: Diffusionskoeffizient

$$\bar{L} = -qa V_M / kT$$

$$E_1 = \text{Exponentialintegral } E(\eta) = \int_{\eta}^{\infty} \frac{1}{\xi} e^{-\xi} d\xi$$

Die anfängliche Oxidationsgeschwindigkeit ist dabei wesentlich vom Parameter \bar{L} bestimmt, d. h. vom Potential über der Oxydschicht, während \bar{A} den späteren Anstieg bestimmt.

Die durch die Meßpunkte von B und C gelegten Kurven sind nach (17) gefittet unter Variation der Parameter \bar{A} und \bar{L} . Das Abweichen der gemessenen Werte gegenüber den Fitkurven bei etwa 60 bis 65 Å ist darauf zurückzuführen, daß hier die Grenzen der Gültigkeit des Mott-Cabrera Mechanismus erreicht werden. Der Tunnelstrom der Elektronen wird zu schwach, um weiterhin das Potential über dem Oxydfilm aufrecht erhalten zu können.

Die Werte für \bar{A} und \bar{L} ergaben sich zu:

	B	C	
\bar{L}	20 x 10 ⁻⁸	30 x 10 ⁻⁸	cm
\bar{A}	1,7 x 10 ⁻¹²	1,7 x 10 ⁻¹²	$\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$

Der Fehler in den Werten \bar{L} wird aus den Fehlergrenzen der Messung abgeschätzt zu $\pm 10\%$, der in \bar{A} zu $\pm 50\%$. Setzt man in \bar{L} für $q=+1$ und für $a \approx 2\text{\AA}$, so ergeben sich für das Potential über der Oxydschicht Werte von -0.25 V für Probe B und von -0.4 V für Probe C. Die größere Potentialdifferenz im Falle C läßt sich mit der zusätzlichen Existenz von F^- Ionen an der Oberfläche durch den Ätzprozeß in HF erklären. Der Wert von $\frac{\bar{A}}{R} = \frac{C \cdot D}{2a}$ sollte bei Kenntnis von D die Konzentration der Fehlstellen ergeben. Setzt man jedoch von hohen Temperaturen (1000°C) her extrapolierte Werte für den Diffusionskoeffizienten ein, so ergeben sich unvernünftig hohe Werte für die Defektkonzentration. Für die extrapolierte Diffusionskonstante ergibt sich z. B. ein Wert von $4 \times 10^{-22} \left| \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right|$ [46], mit $2a=4\text{ \AA}$ und $R \approx 20\text{ \AA}^3$ folgt eine Defektkonzentration von $8,5 \cdot 10^{24}$, ein Wert, der höher ist als die Sauerstoffkonzentration im Oxyd. Für vernünftige Werte von C in der Größenordnung $10^{18} - 10^{20}$ folgt, daß der Diffusionskoeffizient um vier bis sechs Größenordnungen über dem extrapolierten Wert liegt. Dies kann nur auf eine geänderte Aktivierungsenergie w zurückgeführt werden, die im extrapolierten Diffusionskoeffizienten einen Wert von 1.1 eV hat, während sich nach den Messungen ein Wert von $\approx 0,6 - 0,8\text{ eV}$ ergibt. Der Grund liegt darin, daß bei Temperaturen $>500^\circ\text{C}$ und massiven Oxyden kristalline Phasen entstehen, während es sich bei dünnen Filmen um eine stark gestörte amorphe Phase handelt.

Der angegebene Wert \bar{A} (weniger \bar{L}) kann jedoch nur ein gemittelter Wert über die an der Oberfläche vorliegenden verschiedenen Kristallorientierungen sein, wie ein Vergleich mit der Wachstumskurve der monokristallinen Probe zeigt. Der Unterschied liegt in einem langsameren Anstieg nach einer Anlaufphase wie bei den polykristallinen Proben, ist also hauptsächlich durch den Parameter \bar{A} gegeben. Da $t \sim \frac{1}{\bar{A}}$ folgt, daß für diese spezielle Kristallorientierung das Produkt $C \cdot D$ mindestens einen Faktor 10 kleiner ist als im Durchschnitt der polykristallinen Proben.

Die Druckabhängigkeit der Oxidation, wie sie Abb. 28 für die Anfangsphase der Oxidation wiedergibt, ist in der ursprünglichen Arbeit von Mott und Cabrera nicht enthalten. In einer Weiterführung dieser Arbeit erhielten Boggio und Plumb [58] für dünne Schichten einen Oxidationsverlauf $\approx \ln p \cdot t$, indem sie eine druck-

abhängige Bildung von O^- Ionen annehmen. Die Oxidationsgeschwindigkeit läßt sich also über den O_2 Partialdruck steuern.

Eingetragen sind in Abb. 27 noch nach drei Minuten Oxidationszeit die Schichtdicken von in Wasser bzw. in einem Gemisch Wasser-Perhydrol (10:1 im Vol.) behandelten Proben. Um Luft als oxidierendes Medium auszuschließen, wurde die Präparation in einer mit leichtem Überdruck Argon gefüllten Präparationskammer durchgeführt, die unmittelbar an die Spektrometerschleuse angeschlossen war. Das vorhandene natürliche Oxyd wurde zuerst in HF abgelöst und die Proben in Methanol gereinigt, worauf nur noch Spuren niederen Oxyds im ESCA Spektrum feststellbar waren. Beide Medien wirken wesentlich stärker oxidierend als Luft, nach drei Minuten ist schon eine Pentoxydschicht von 25 \AA in H_2O und 55 \AA im H_2O_2 Gemisch erreicht. Die endgültige Stärke nach eintägiger Lagerung mit ca. $60 - 70 \text{ \AA}$ gleicht sich wieder den bei der Oxidation an Luft erreichten Werten an. Die schnelle anfängliche Oxidation ist auf ein erhöhtes Oxidationspotential in diesen Medien zurückzuführen, d. h. es existiert ein größeres Potentialgefälle (vermutlich von OH^- Ionen erzeugt) über die Oxydschicht als bei der gasförmigen Oxydation, außerdem entsprechen die Oxidationsbedingungen einem sehr hohen Sauerstoffpartialdruck.

Die gemessenen Schichtdicken beziehen sich alle auf Pentoxyd, das das dominierende Reaktionsprodukt unter den beschriebenen Oxidationsbedingungen ist. Unter den Pentoxyden gibt es jedoch Unterschiede sowohl in der Bindungsenergie wie in der Linienbreite. Das Wasseroxyd weist sowohl gegenüber den trockenen Oxyden wie auch gegenüber dem Oxyd aus Perhydrol eine mittlere positive Aufladung von $0.2 - 0.3 \text{ V}$ auf. Zusätzlich zeigt es eine um ca. 0.4 eV erhöhte Halbwertsbreite der Oxydlinien, während die Sauerstofflinien nicht verbreitert sind. Die Niobionen "sehen" also eine chemisch inhomogene Umgebung, die über Fluktuationen des Madelung Potentials eine Linienverbreiterung bewirkt. Bei Zutritt von Sauerstoff verringert sich die Linienbreite wieder auf den üblichen Wert von ca. $1,5 \text{ eV}$, die Verschiebung durch Aufladung bleibt allerdings.

Die Vorstufen in der Bildung von Nb_2O_5 wurden bei einem O_2 Partialdruck von 0,2 T verfolgt, da bei höheren Partialdrücken die schnelle Reaktion zu Nb_2O_5 jene überdeckt. Abb. 30 zeigt die Oxidation von Niob nach 10 min Begasung mit 0,2 T O_2 , und zwar das Spektrum vor (1) und nach (2) Begasen. Durch Subtraktion der Spektren erhält man wieder Art und Menge der Reaktionsprodukte. Eine Aufschlüsselung ergibt Anteile von Nb_2O_5 und NbO in etwas weniger als Monolagenstärke. NbO_2 ist, wenn überhaupt, nur in minimalen Konzentrationen vertreten.

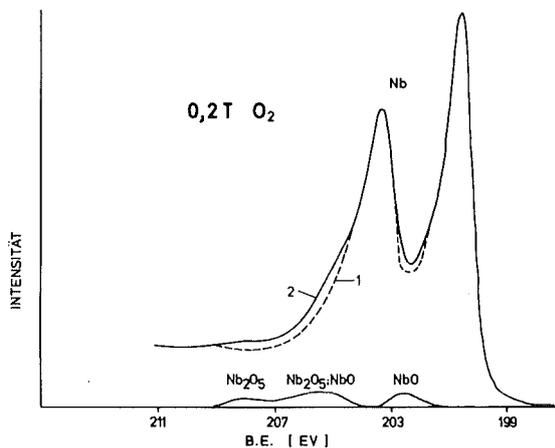


Abb. 30:

Nb Spektrum vor (1) und nach (2) 10 min begasen mit 0,2 T O_2

Dieses Ergebnis entspricht den Schlüssen, die von Spicer [51] mittels der UV-Spektroskopie über die Oxidation von Niob bei RT und O_2 Partialdrücken bis 10^{-6} T gewonnen wurden. Die anfängliche Oxidation bei RT ist also gekennzeichnet durch das Entstehen von NbO in geringer Stärke. Das hauptsächlichste Reaktionsprodukt bei höheren Drücken (> 1 T) und Expositionszeiten über einige Minuten ist jedoch das Pentoxyd. Die Photoelektronenspektren geben keine Anzeichen dafür, daß zusätzlich zur Bildung von Pentoxyd niedrige Oxyde in vergleichbarer Stärke gebildet werden, wiederum im Gegensatz zu den Ergebnissen in [48]. Das Wachstum des niederen Oxyds im Vergleich zu dem des Pentoxyds der Probe D zeigt Abb. 31. Im Verlaufe der Expositionszeit erhöht sich die mittlere Stärke des niederen Oxyds um einen Faktor 2,5 von ca. 3 \AA auf 7 \AA , während das Pentoxyd die zehnfache Stärke erreicht. Es handelt sich also nicht um diffusionsgekoppelte Systeme [61], bei denen das Verhältnis der Schichtdicken zu verschiedenen Zeiten konstant bleiben sollte. Das Verhalten des niederen Oxyds, insbesondere auch die schon früher erwähnte inhomogene Verteilung, entspricht vielmehr einem bevorzugten Wachstum an Keimen, wobei über deren Natur

nichts bekannt ist.

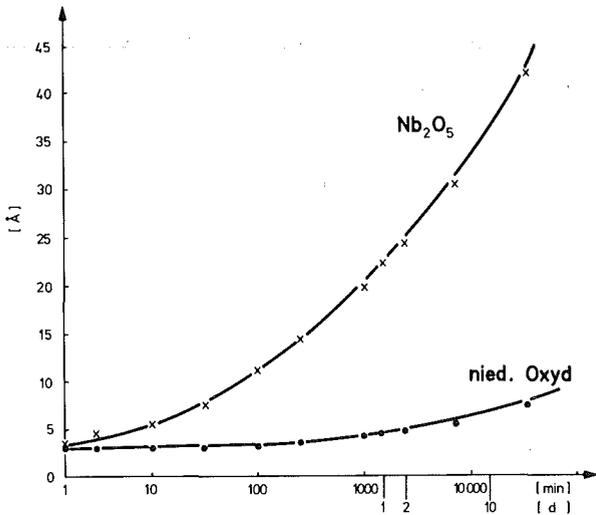


Abb. 31:

Vergleich des Wachstums von
niedermem Oxyd und Pentoxyd

Die bei verschiedenen Partialdrücken O₂ begasten Proben zeigten untereinander wie auch gegenüber den an Luft oder in Wasser oxidierten Proben Verschiebungen in der Bindungsenergie sowohl der Oxyd- wie auch der Sauerstoffpeaks. Die Werte waren

O ₂ Part. Druck	B. E. shift eV Nb ⁵⁺
1 T	5,12 ± 0,05
10 T	5,15 ± 0,05
150 T	4,95 ± 0,05
750 T	4,95 ± 0,05
Luft	5,15 ± 0,05
Wasser	5,4 ± 0,05

Bis auf den Fall extrem dünner Oxyde in Monolagenstärke, wo eventuell noch keine geschlossenen Schichten vorhanden sind (Inselbildung) und das Madelung Potential noch nicht voll ausgebildet ist, lassen sich die Unterschiede auf eine verschiedene mittlere Aufladung der Oxyde zurückführen. Die Aufladung ergibt sich als Folge der Entstehung von Löchern im Leitungsband durch den Elektronenentzug im Oxyd und der Ionisierung von Fehlstellen durch die Röntgenstrahlung, durch Sekundärelektronen oder durch thermische

Anregung. Da die minimale Anregungsenergie dieser Fehlstellen sehr gering ist (0,1 - 0,01 eV ins Leitungsband [56]), ist die Wahrscheinlichkeit für thermische Anregung und für Ionisation durch Sekundärelektronen groß, vor allem, da auch Elektronen niedriger Energie noch ionisieren können. Zur Rekombination trägt dagegen nur die Elektronenkonzentration im Leitungsband des Oxyds bei, die durch Elektronenabfluß ins Metall keine grossen Werte erreichen kann. Da die Rekombinationsrate proportional zur momentanen Konzentration an positiven Ladungen ist, mag sich ein stationärer Zustand (Rekombinationsrate gleich Erzeugungsrate) erst einstellen, wenn schon eine gewisse Konzentration an positiven Ladungen vorhanden ist.

Unterschiede in der Bindungsenergie durch Aufladung lassen sich nur durch eine erhöhte Konzentration an positiv geladenen Sauerstoffleerstellen erklären, da in der Erzeugung und Rekombination von Löchern im Valenzband keine Änderungen zu erwarten sind.

Ein direktes Indiz für den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Fehlstellen und der Aufladung des Oxyds ergibt sich aus der Verschiebung von Oxyd- und Sauerstoffpeaks beim Heizen von anodisch hergestellten Pentoxydschichten auf Temperaturen um 300°C. Es ist bekannt, daß das Pentoxyd dabei Sauerstoff an das Niob verliert und sich dadurch die Konzentration an Fehlstellen erhöht [75].

5.3 Reaktionen bei höheren Temperaturen

5.3.1 Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit nach Heizen

Die Entstehung niederer Oxyde, insbesondere der Suboxyde NbO_x ($x < 1$) wurde, wie schon erwähnt, von Hurlen [52] und Niebuhr [36] im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C und für O_2 Partialdrücke $> 0,2$ T nachgewiesen. Die eigenen Messungen sollten nun zeigen, ob sich auch bei den wesentlich niedrigeren Partialdrücken O_2 im Restgas beim Abkühlen von hohen Temperaturen her diese Oxyde bilden. Da der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck

von Niob sehr klein ist ($\sim 10^{-12}$ T bei RT), nimmt es bis zu Temperaturen von ca. 1600° C nur Sauerstoff auf [59] und gibt keinen ab. Selbst bei Partialdrücken von 10^{-8} T bis 10^{-9} T an Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Verbindungen (CO , CO_2 , H_2O) kann man deshalb nicht erwarten, sauerstofffreie Nioboberflächen zu bekommen, insbesondere, wenn sich lange Abkühlzeiten nicht vermeiden lassen. Außerdem ist bekannt, daß Sauerstoff aus dem Bulk beim Abkühlen an die Oberfläche segregiert. Die Sauerstoffanreicherung durch Segregation beschränkt sich nach Auger Messungen [60] jedoch auf den Monolagenbereich, auch liefern diese Messungen keine Aussage über den Bindungszustand des Sauerstoffs.

Für alle nachfolgenden Messungen wurden Proben benützt, die schon im UHV Ofen 22 h bei 1850° C ausgeheizt waren. Das natürliche Oxyd wurde vor dem Einbau ins Spektrometer in HF abgeätzt und die Proben in Methanol gereinigt. Die Proben wurden auf Temperaturen um 1400° C geheizt, wobei sich der nach dem Ätzprozeß noch verbliebene Sauerstoff im Bulk löste. Die Heizperioden erstreckten sich von einer Minute bis zu fünfzehn Minuten; der Zustand der Oberfläche nach Abkühlen hing jedoch nicht von der Länge der Heizperiode ab. Der Restgasdruck stieg während der Heizperiode kurzzeitig auf etwa $5 \cdot 10^{-7}$ T bis $1 \cdot 10^{-7}$ T. Die Proben kühlten nach dem Heizen in ca. 10 min auf 100° C ab, wo dann mit der Messung begonnen wurde. Zwischen den Spektren bei 100° C aufgenommen und denen bei RT war kein Unterschied mehr.

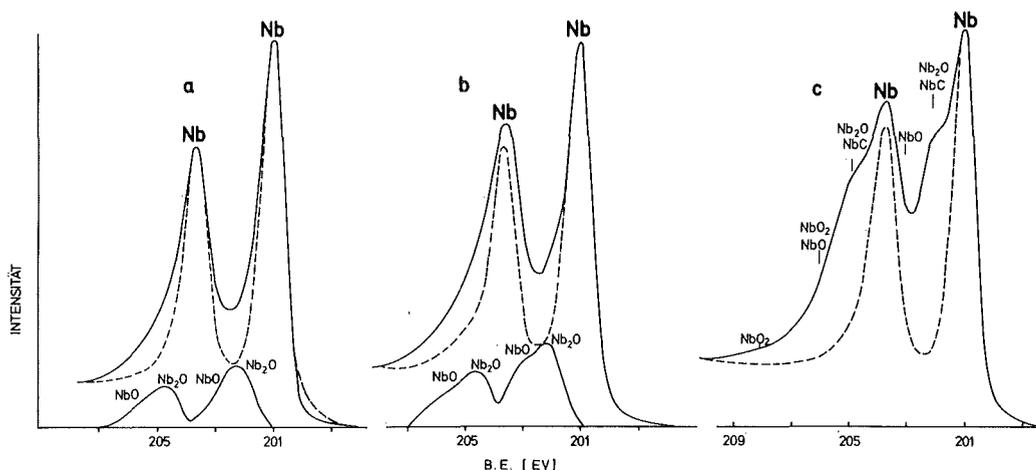


Abb. 32: Einfluß von Restgasdruck und Abkühlgeschwindigkeit auf die Oxidation von Niob

Das Ergebnis dieser Abkühlversuche zeigt Abb. 32. Der Unterschied in den Spektren a-c liegt im Restgasdruck beim Abkühlen, der $5 \cdot 10^{-9}$ T, $2 \cdot 10^{-8}$ T bzw. $8 \cdot 10^{-6}$ T betrug. Auf der Abszisse sind für die Spektren 32 a,b wiederum die Differenzflächen zwischen den gemessenen Kurven und der Anpassungskurve, also der Beitrag der niederen Oxyde. Dieser besteht im Spektrum 32a aus einem Oxydpeak mit einer chemischen Verschiebung von 1 eV bis 1,2 eV und einem geringeren Anteil mit etwa 2 eV Verschiebung. Die Oxyde lassen sich wiederum identifizieren als Nb_2O und NbO. Die Schicht hat eine Stärke von ein bis zwei Monolagen und ist in ihrer Dicke sehr homogen, wie Messungen der Winkelabhängigkeit nach (16) ergaben. Diese Schicht entsprach der minimalsten O-Kontamination, die erreicht werden konnte, es liegt deshalb nahe, daß sie die Folge der Segregation des Sauerstoffs beim Abkühlen ist. Die Schichtstärke stimmt mit der aus Auger-Messungen [60] ermittelten Sauerstoffbelegung von etwa einer Monolage bei Segregation überein.

Das Spektrum 32 b, aufgenommen bei einem Restgasdruck von $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ T, zeigt schon eine stärkere Belegung durch Oxyd. Relativ mehr zugenommen hat der Anteil an NbO im Vergleich zu Nb_2O ; insgesamt ist das Oxydsignal etwa 50% größer als in Spektrum a. Die Verteilung des Oxyds beginnt inhomogen zu werden, da die unter verschiedenen Winkeln ermittelten $\frac{d}{\lambda_{ox}}(\theta)$ Werte nicht mehr konstant sind.

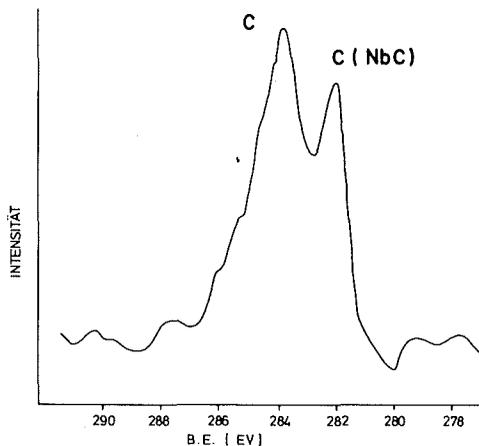


Abb. 33:

Spektrum des Kohlenstoffes mit C-Peak aus Kohlenwasserstoffen und C-Peak aus NbC

Bei der Probe von Spektrum 32 c wurde der Abkühlprozeß durch zusätzliches Heizen verzögert. Die Probe wurde bei einem Vakuum von

ca. $8 \cdot 10^{-6}$ T jeweils eine Stunde bei 600° C, bei 500° C und bei 400° C gehalten. Der gesamte chemisch verschobene Anteil liegt etwa einen Faktor 5 über dem der vorhergehenden Proben. Das Oxyd besteht wiederum aus Nb_2O und NbO , dazu kommt noch NbO_2 . Durch die Peaküberlappung ist eine genaue Aufgliederung der Einzelanteile nicht mehr möglich, außerdem läßt sich zusätzlich Niobkarbid nachweisen. Aus dem Spektrum des Kohlenstoffes (Abb. 33) ist ersichtlich, daß dieser in zwei chemisch verschiedenen Modifikationen vorliegt. Der Peak bei 284 eV entspricht der gewöhnlich immer zu beobachtenden Kohlenstoffkontamination durch Kohlenwasserstoffe. Neu entstanden ist der Peak bei ~ 282 eV, der nach [62] der Verbindung NbC zuzuordnen ist. Im Niobspektrum fällt der Karbidpeak mit einer chemischen Verschiebung von 1,2 eV [62] jedoch mit dem Nb_2O Peak zusammen. Über das Verhältnis Sauerstoff/Kohlenstoff (NbC) läßt sich jedoch schließen, daß etwa doppelt soviel Sauerstoff zu Nb_2O wie Kohlenstoff zu NbC reagiert hat. Obwohl die Entstehung von Karbiden sicher mit der speziellen Zusammensetzung des Restgases dieser Anlage (Öldiffusionspumpen) zu tun hat, zeigt dieses Ergebnis doch, daß Niob in diesem Temperaturbereich mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen reagiert. Das Karbid ließ sich durch kurzzeitiges Heizen auf 1400° C nicht entfernen.

5.3.2 Begasung mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 200° C und 700° C

Die Proben für die Begasungsversuche wurden jeweils 2 x 15 Minuten einem O_2 Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ T ausgesetzt. Die Spektren nach 30 min Begasung zeigt Abb. 34. Bei allen Temperaturen außer bei $T=700^{\circ}$ C läßt sich eine rasche Oxydbildung beobachten. Der Unterschied zwischen den Spektren nach 15 min Begasung (nicht gezeigt) und nach 30 min Begasung ist dabei minimal, nur bei $T=200^{\circ}$ C zeigt sich noch ein Wachstum der Schicht nach 15 min. Der Zuwachs an Oxyd liegt bei 700° C im Bindungsenergiebereich von 206-209 eV, der der Bildung von Pentoxyd entspricht. Das Signal ist jedoch diffus und läßt im Hinblick auf die geringe Intensität vermuten, daß noch keine geschlossene Oxydschicht vorhanden ist. Das geänderte Oxidationsverhalten ab $T \sim 700^{\circ}$ C bei

niedrigem O_2 Partialdruck im Bereich von 10^{-5} T wurde auch von anderen Autoren [63] durch Messung der Reaktionskinetik (Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme) festgestellt und als Übergang von einer diffusionsbegrenzten zu einer adsorptionsbegrenzten Wachstumskinetik gedeutet.

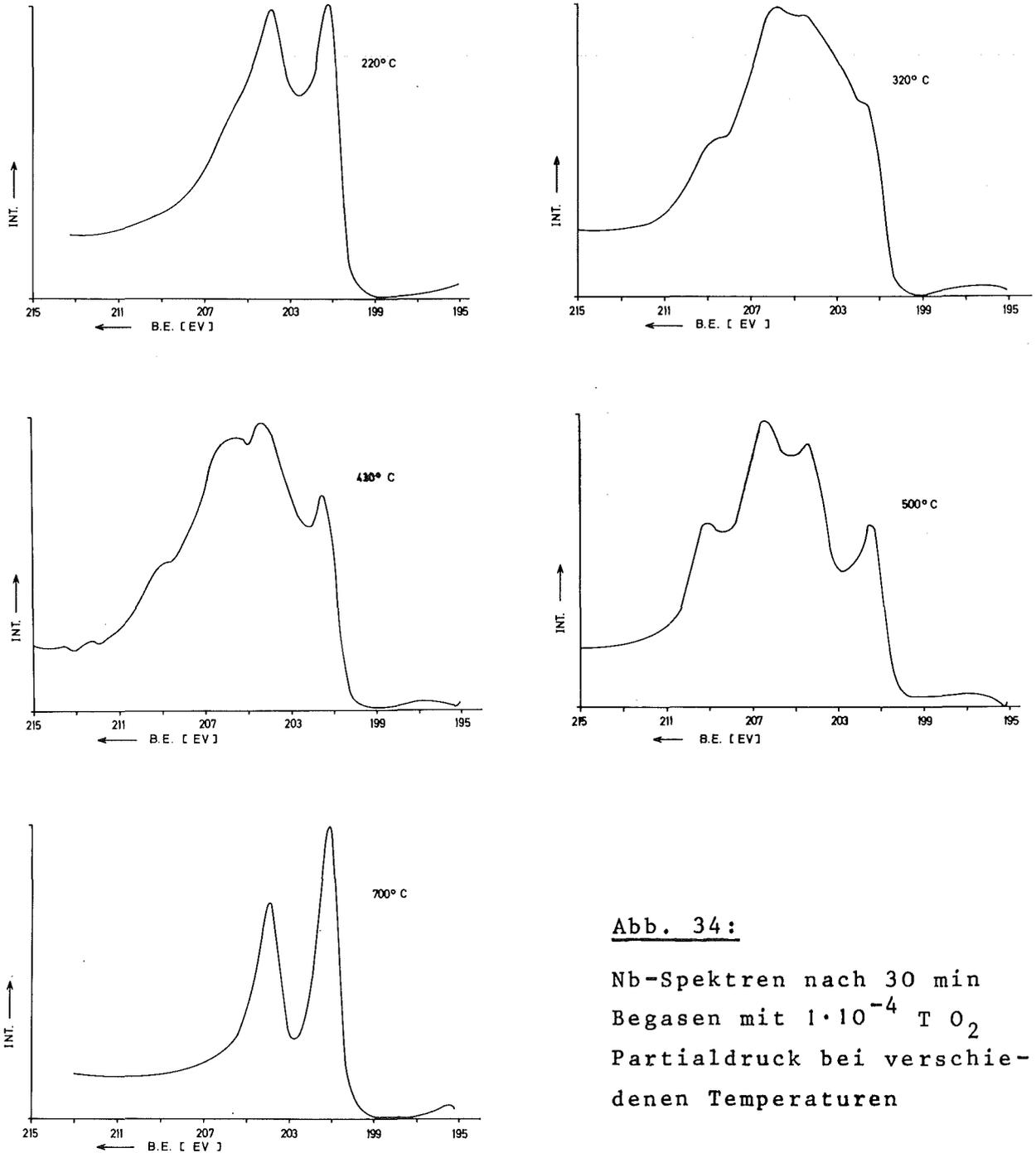


Abb. 34:

Nb-Spektren nach 30 min
Begasen mit $1 \cdot 10^{-4}$ T O_2
Partialdruck bei verschie-
denen Temperaturen

Die Spektren für $T < 700^\circ \text{C}$ zeigen übereinstimmend die Entstehung mehrerer Oxydphasen. Eine quantitative Aufgliederung in Einzelbeiträge ist kaum möglich, da die Peaks durch ihr doppeltes Auftreten ($3D\ 3/2$ und $3D\ 5/2$ jeweils) z. T. mehrfach überlappen. An Oxydphasen sind sicher enthalten Nb_2O_5 , dessen $3D\ 3/2$ Peak an den hochenergetischen Ende des Spektrums identifiziert werden kann (bei $T=220^\circ \text{C}$ sehr schwach), dann NbO_2 , dessen $3D\ 3/2$ Peak die Verschmierung zwischen den Pentoxydpeaks bewirkt. Weiterhin sind NbO und Nb_2O anwesend, die den Hauptanteil am gesamten Oxyd stellen. Die Oxidation ist in keinem Falle soweit fortgeschritten, daß kein Signal mehr aus dem Niob zu erkennen wäre. Die Proben unterscheiden sich nach 30 min Begasung wenig in ihrem gesamten Oxydanteil. Aus dem Verhältnis der gesamten Oxydfläche zur Niobfläche läßt sich eine Eindringtiefe des Oxyds von 30-40 Å abschätzen. Wenn der gesamte aufgenommene Sauerstoff für die Bildung des Oxyds verbraucht würde, so müßte man annehmen, daß die Proben entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D \sim e^{-W/kT}$ mit steigender Temperatur schneller oxidieren. Der Widerspruch löst sich, wenn man annimmt, daß ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffes in das Innere diffundiert und dort in Lösung geht. Dieser Teil wird mit steigender Temperatur größer. Trägt man die normalisierten Intensitätsverhältnisse $\text{Ox}(T)/\text{Ox}(T=220^\circ \text{C})$ für das Oxyd bzw. $\text{O}(T)/\text{O}(T=220^\circ \text{C})$ für Sauerstoff auf, so ergibt sich ein relativ konstantes Verhältnis für das Oxydsignal und steigende Werte für das Sauerstoffsignal, wie in Abb. 35 ersichtlich.

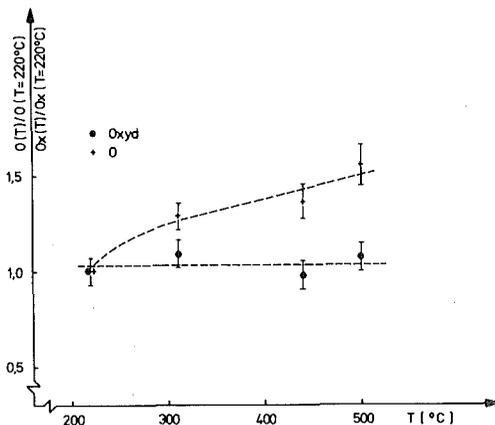


Abb. 35:

Relatives Oxyd- und Sauerstoffverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Anstieg im relativen Sauerstoffsignal von $T=220^{\circ}\text{C}$ zu $T=320^{\circ}\text{C}$ ist dabei sicher zum größten Teil durch die Entstehung sauerstoffreicherer Phasen bewirkt, ab 320°C bleibt jedoch der Beitrag der einzelnen Oxydphasen fast konstant. Da der im Oxyd gebundene Sauerstoffanteil gleich bleibt, bedeutet ein steigendes Sauerstoffsignal, daß zusätzlich zur Bildung von Oberflächenoxyden die Lösung von Sauerstoff in der angrenzenden Niobmatrix eine Rolle spielt, welche von Hurlen als alleiniger erster Schritt in der Oxidation von Niob in diesem Temperaturbereich beobachtet wurde. Bei 700°C überwiegt die Diffusion in das Innere und die Oxydbildung beginnt erst, wenn eine mit Sauerstoff gesättigte Niobmatrix erreicht ist.

5.4 Zusammenfassender Kommentar

Die Oxidationsversuche bei Raumtemperatur haben gezeigt, daß die Bildung der Oxydschicht mit dem Mott-Cabrera Modell einer feldunterstützten Wanderung von geladenen Defekten erklärt werden kann. Die bei Niobpentoxyd vorkommenden Defekte werden in der Literatur als Sauerstoffleerstellen klassifiziert [56,46]. Der Strom der geladenen Defekte ist bei Beginn der Oxidation so stark in Richtung des Feldes, daß sich keine stationäre Fehlstellenkonzentration aufbauen kann. Erst wenn bei dickeren Schichten der Fehlstellenstrom absinkt, wird deren Erzeugungsrate allmählich größer als die Zahl der pro Zeiteinheit abtransportierten Fehlstellen und es baut sich ein Konzentrationsgradient über der Schicht auf mit einem Maximum der Konzentration an der Grenzfläche Metall-Metalloxyd. Die volle stationäre Konzentration wird erreicht, wenn der Teilchenstrom verschwindend klein wird, etwa bei $60 - 65 \text{ \AA}$ Oxyddicke. Dieses Verhalten erklärt im Hinblick auf das Halbritter'sche Modell des Restwiderstandes die im allgemeinen beobachtete Vergrößerung des Restwiderstandes der Resonatoren bei Lagerung an Luft. Die verschiedene Aufladefähigkeit der Oxyde läßt sich ebenfalls auf die Existenz von Sauerstoffleerstellen zurückführen. Die Druckabhängigkeit der Oxidation gibt die Möglichkeit, durch Begasen mit O_2 nach dem Ausheizen im UHV-Ofen Oxydschichten kontrollierter Dicke herzustellen. Die geringere Bindungsenergieverschiebung für Pentoxyd bei hohen Drücken ($>150 \text{ T}$) läßt vermuten, daß dabei Schichten mit geringerer Fehlstellenkonzentration entstehen.

Beim Heizen von Niob im Ultrahochvakuum hängt der Oberflächenzustand stark von der Dauer des Abkühlvorganges und vom herrschenden Restgasdruck ab. Eine minimale Sauerstoffbelegung von 1-2 Monolagen durch segregierten Sauerstoff läßt sich auch bei bestem Vakuum ($\approx 10^{-9}$ T) und sehr schnellem Abkühlen nicht unterschreiten. Der Temperaturbereich, in dem beim Abkühlen niedere Oxyde durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Restgas entstehen, liegt unter 700°C . Schnelles Abkühlen der Resonatoren durch Konvektion im Bereich unter 700°C , wie es von Kneisel schon erfolgreich praktiziert wurde, mag daher von Vorteil sein. Andererseits besitzen die zur schnellen Kühlung verwendbaren Gase (N_2 , Edelgase) wieder O_2 Verunreinigungen im ppm Bereich. Der Erfolg des schnellen Abkühlens hängt daher davon ab, ob durch Adsorption oder Reaktion des Kühlgases mit Niob eine Reaktion mit Sauerstoff weitgehend verhindert wird, wie es im Falle von N_2 zu vermuten ist. Eine Begasung des Niobs im gemessenen Temperaturbereich zur Erzielung einer kompakten, dichten Pentoxydschicht scheint nicht erfolversprechend zu sein, da gemischte Oxydphasen entstehen und außerdem Sauerstoff in die Niobmatrix diffundiert.

ANHANG

1.1 Berechnete mittlere Austrittstiefen in Niob

(nach |37|), MgK $\alpha_{1,2}$ Strahlung ($h \cdot \nu = 1253$ eV)

Linie	Nb 3D5/2	Sn 3D5/2	O 1S	F 1S	C 1S	S 2P1/2
E_K (eV)	1047	768	722	567	969	1088
$\lambda(E_K)$ Å	15.96	12.58	11.98	9.96	15.03	16.46

1.2 Nachweisfaktoren zur quantitativen Auger Spektroskopie

(nach |42|), bezogen auf $\alpha(\text{Ag}) = 1$

Element	Nb	O	C	N	Zr	S	F	Sn
E_K (eV)	197	510	272	381	147	172	650	430
$\frac{1}{\alpha}$	6.25	0.98	9.12	2.76	6.4	0.78	2.38	1.68

1.3 CHEMISCHE VERÄNDERUNGEN AN NIOBOBERFLÄCHEN NACH ELEKTRONEN-
BESCHUSS

Aus der Literatur ist bekannt, daß Elektronenbestrahlung chemische Veränderungen an der bestrahlten Oberfläche bewirken kann. Dazu zählt die Desorption von adsorbierten Gasen |64|, die elektroneninduzierte Adsorption von Komponenten des Restgases |65| und die chemischen Änderungen von komplexen Verbindungen. Beobachtet wurde auch, daß durch Elektronenbeschuss die Oxidation von Materialien bewirkt wurde, die unter sonst gleichen Bedingungen nicht oxidierten. Ein Beispiel dafür ist Galliumarsenid |66|. Die Messungen wurden dabei unter extrem sauberen Bedingungen bezüglich der Oberfläche gemacht. Die Verhältnisse auf technischen Oberflächen sind wesentlich komplizierter, da gleichzeitig verschiedene kontaminierende Elemente vorliegen. Messungen von elektroneninduzierten Effekten an technischen Oberflächen können deshalb nur eine qualitative Vorstellung über die ablaufenden Prozesse geben. Besonders interessiert in diesem Zusammenhang die Frage, ob am Oxyd selber chemische Veränderungen auftreten.

Die Elektronenbestrahlung wurde mit einer mittleren Stromdichte von $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ vorgenommen. Bei einer maximalen Elektronenenergie von 1 keV ergab sich eine Leistung von $0,1 \text{ W}/\text{cm}^2$, die zu Temperaturen von $60-80^\circ \text{ C}$ auf der Probe führte. Aus Vorversuchen war bekannt, daß sich bei diesen Temperaturen das Oxyd nicht verändert. Gemessen wurden eine Ofenprobe, die zwei Wochen an Luft gelegen hatte und oxipolierte Proben von Niob und Nb_3Sn . Die Beschußenergien waren 200 eV und 1 keV . Das Vakuum betrug $2 \cdot 10^{-8} \text{ T}$ bis $4 \cdot 10^{-8} \text{ T}$.

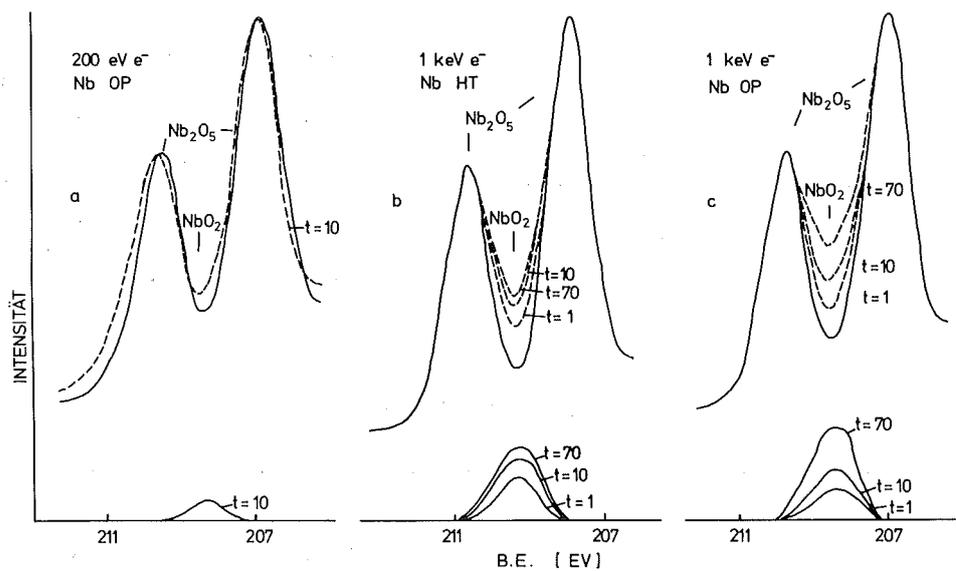


Abb. 36 a-c: Spektren von Niobpentoxyd nach Elektronenbeschuß

Abb. 36 a zeigt die Pentoxydlinien einer oxipolierten Probe vor und nach 10 min. Elektronenbeschuß bei 200 eV . Veränderungen zeigen sich nur im Pentoxydgebiet. Die Peaks verschieben sich zu höheren Bindungsenergien, ebenfalls der zugehörige Sauerstoffpeak. Es handelt sich also um eine durch den Elektronenbeschuß induzierte positive Aufladung. Sie erreicht mit ca. $0,15-0,2 \text{ V}$ nach 10 Minuten die Sättigung und bleibt bei weiterem Beschuß bis $t=100 \text{ min}$ konstant. Gleichzeitig erhöht sich der Sattel zwischen den $3D \ 3/2$ und $3D \ 5/2$ Pentoxydpeaks relativ zu den Peakhöhen. Die neuentstandene Intensität fällt gemäß ihrer chemischen Verschiebung in das Gebiet des NbO_2 . Ob diese Veränderung an der Grenzfläche Metall-Oxyd oder Oxyd-Vakuum vor sich geht, läßt sich

indirekt über das Verhältnis Gesamtoxydsignal zu Niobsignal in Abb. 37a erkennen. Es nimmt mit der Bestrahlungszeit leicht zu, entsprechend einem Zuwachs von etwa einer Monolage, während das Sauerstoff/Oxyd Verhältnis konstant bleibt. Wenn eine Reduktion des Pentoxyds an der Grenzfläche Oxyd-Vakuum stattfinden würde, so müßte das Verhältnis Sauerstoff/Oxyd leicht abnehmen. Die Oxydschicht wird also insgesamt etwas verbreitert, was nur an der Grenzfläche Metall-Metalloxyd vor sich gehen kann. Dazu tritt Sauerstoff in das Oxyd ein, da der Aufbau einer Monolage NbO_2 mit dem freiwerdenden Sauerstoff aus der Reaktion $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NbO}_2 + \text{O}$ die Reduktion von ca. vier Monolagen Pentoxyd erfordern würde, ein Effekt, der sich im Spektrum in einer beträchtlichen Abnahme des Pentoxydpeaks bemerkbar machen würde. Dieser bleibt aber konstant.

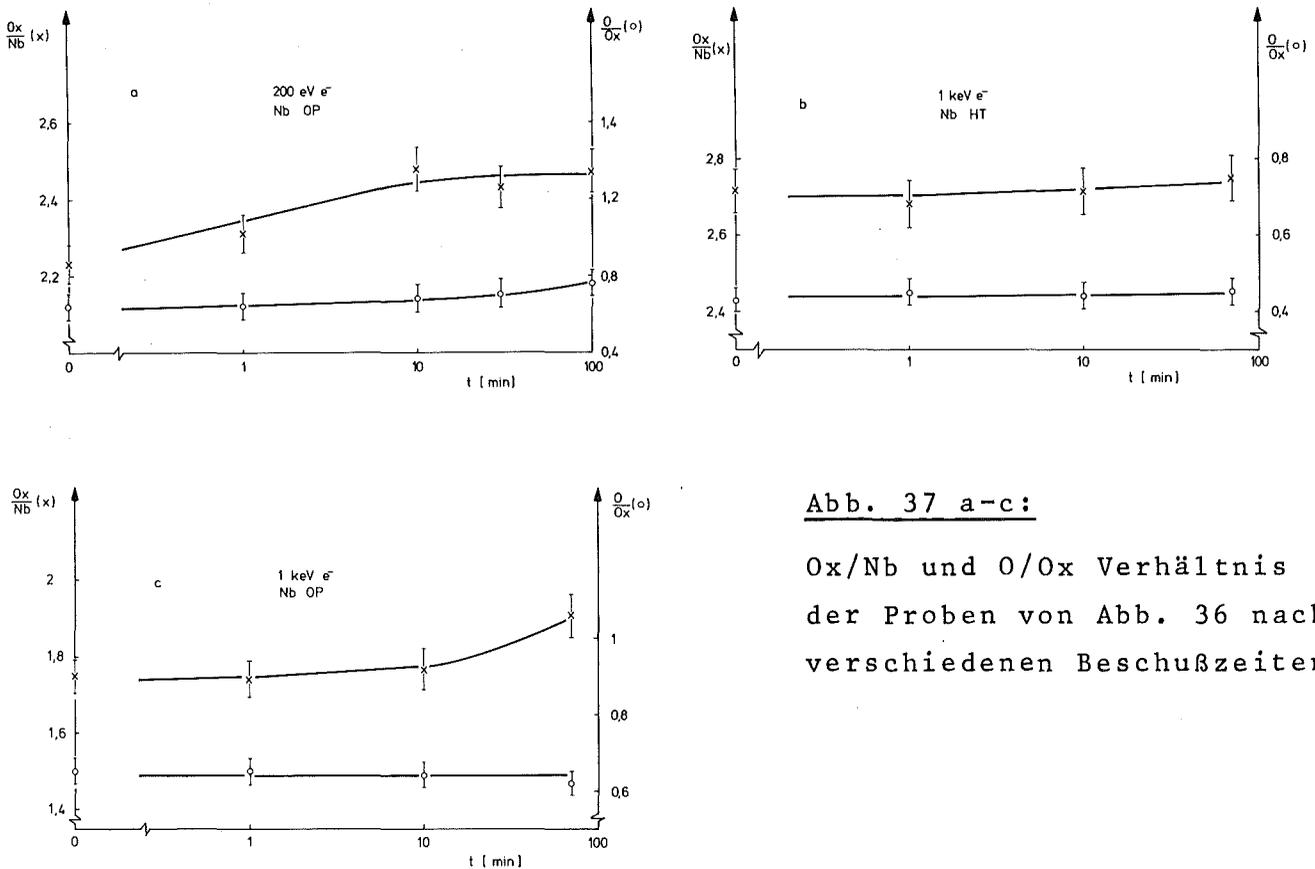


Abb. 37 a-c:

Ox/Nb und O/Ox Verhältnis der Proben von Abb. 36 nach verschiedenen Beschußzeiten

Die Änderungen im Niobspektrum werden wesentlich ausgeprägter bei höherer Beschußenergie (Abb. 36c). Die oxipolierte Probe wurde mit

1 keV Elektronen bestrahlt. Die Differenz zwischen dem Ausgangsspektrum und den Spektren zu den angegebenen Zeiten ist zusätzlich eingezeichnet. Die neugebildete Intensität besteht wiederum aus Nb^{4+} Ionen und erreicht eine maximale Schichtdicke von 2-3 Monolagen bei $t=70$ min. Der Anteil an Pentoxyd verhält sich zunächst genau umgekehrt; er nimmt bis $t=10$ min um etwa den Betrag ab, den die NbO_2 Intensität zunimmt. (Die Abnahme des Nb_2O_5 Peaks ist aus den Spektren nicht direkt ersichtlich, da der Nb_2O_5 3D 5/2 Peak auf volle Ordinatenhöhe normiert ist). Diese Antikorrelation wird auch in Abb. 37c offenbar. Das Verhältnis Gesamtoxyd/Niob bleibt konstant, d. h. der Übergang erfolgt zunächst durch Reduktion des vorhandenen Pentoxyds. Diese findet wiederum an der Grenzfläche Metall-Oxyd statt (O/Ox ist konstant), der dabei freiwerdende Sauerstoff führt, falls er zu Oxyd reagiert, nur zu einer unwesentlichen Verbreiterung der gesamten Oxydschicht. Erst nach $t=10$ min erhöht sich das Verhältnis Ox/Nb und eine meßbare Schichtdicken-erhöhung unter Zutritt von Sauerstoff findet statt. Im Unterschied zu der Bestrahlung bei 200 eV tritt keine Aufladung des Oxyds ein.

Ähnlich ist die Situation bei der ausgeheizten Probe von Abb. 36b, die ebenfalls mit 1 keV Elektronen beschossen wurde. Wieder zeigen sich Änderungen nur im Bereich des NbO_2 . Die im vorhergehenden Absatz angestellten Überlegungen gelten auch hier. Die Reduktion geschieht auf Kosten des Pentoxyds. Das Verhältnis Oxyd/Niob (Abb. 37b) bleibt jedoch im Unterschied zur vorhergehenden Probe konstant und es findet keine Oxidation von außen statt.

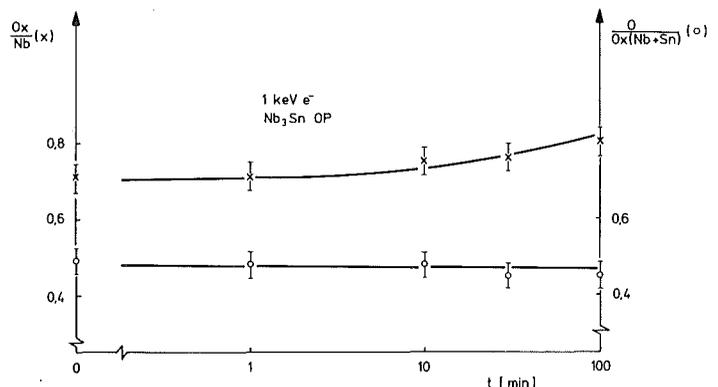
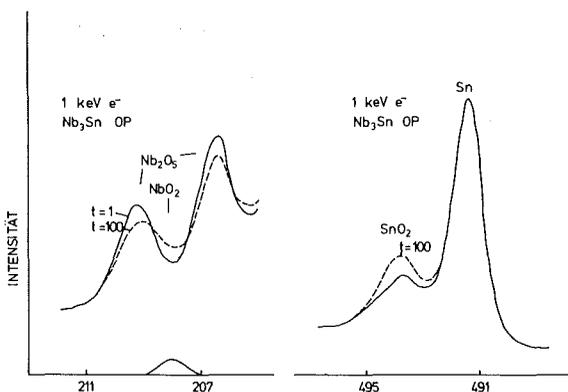


Abb. 38: Spektren von Nb_3Sn nach Elektronenbeschuß

Abb. 39: Ox/Nb und $O/Ox(Nb+Sn)$ Verhältnis der Probe von Abb. 38

Veränderungen bei Elektronenbeschuß mit 1 keV Elektronen zeigt auch Nb_3Sn (Abb. 38). Der Niobpentoxydpeak nimmt bis $t=100$ min stetig und insgesamt etwas weniger als eine Monolage ab, die Nb^{4+} Intensität nimmt quantitativ etwas mehr zu, so daß insgesamt eine leicht erhöhte Schichtdicke resultiert. Dies äußert sich auch in einem Anstieg des Verhältnisses gesamtes Nioboxyd/Niob (Abb. 39), wie auch des Verhältnisses SnO_2/Sn . Wiederum zeigen sich chemische Änderungen nur im Gebiet des NbO_2 . Es gibt keine Anzeichen, daß noch niederes Oxyd entsteht. Die Änderungen im Bereich des Zinns zeigen sich nur als leichte Zunahme des SnO_2 . Es erfolgt keine Reduktion des SnO_2 zu SnO . Ebenso wie bei den Niobproben, die mit 1 keV Elektronen beschossen wurden, gibt es keine Verschiebung der Nb_2O_5 oder SnO_2 Peaks durch Aufladung.

Bei den angelagerten kohlenstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen bzw. bei angelagertem Sauerstoff ergibt sich ein differenziertes Verhalten bezüglich elektroneninduzierter Adsorption und Desorption, die sowohl von der Elektronenenergie wie auch der Ausgangsbedeckung der Oberfläche abhängen. Daß es sich bei einer relativen Vergrößerung der Bedeckung um einen echten elektroneninduzierten Effekt handelt, wurde am Beispiel der Ofenprobe getestet, deren Bedeckung an Kohlenstoff und Sauerstoff in einem Zeitraum von 16 Stunden bei denselben Vakuumbedingungen ohne Elektronenbeschuß weniger als 10% zunahm. Abb. 40 zeigt als Beispiel die Veränderung der Kontaminationsschichten von Nb_3Sn . Das Verhalten der anderen Proben ist ähnlich. Die Werte sind normiert auf ein Monolagenäquivalent ($\pm 50\%$). Rein qualitativ läßt sich sagen, daß der Einfluß der e^- Bestrahlung auf die Sauerstoff- und Kohlenstoffkontamination verschieden ist.

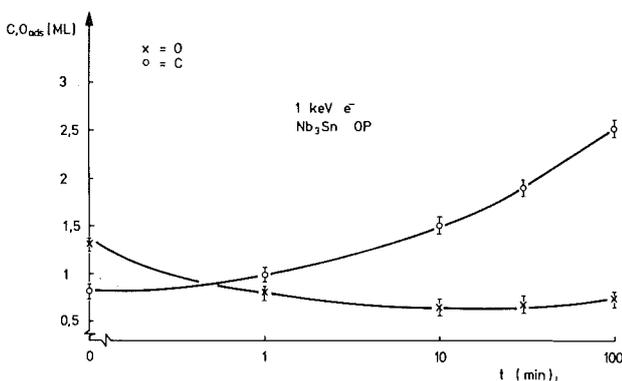


Abb. 40:

Änderung der Kontamination einer Nb_3Sn Probe bei Elektronenbeschuß

Die O-Kontamination nimmt bei den mit 1 keV e^- beschossenen Proben in den ersten 10 min bis auf eine Monolage oder weniger ab, um dann stabil zu bleiben oder wieder leicht zuzunehmen. Es handelt sich um eine echte Desorption von Sauerstoff (oder sauerstoffhaltiger Verbindungen) bis $t=10$ min, da während dieser Zeit die Oxydintensität nicht zunimmt. Im weiteren stellt sich dann ein Gleichgewicht ein zwischen einer geringen Inkorporation von Sauerstoff in die Probe und der Desorption und Adsorption. Beim e^- Beschuß mit 200 eV nimmt die Sauerstoffkontamination nicht bis Monolagenbedeckung ab, die Desorptionseffizienz ist aber auf Grund des hohen Ausgangsniveaus trotzdem absolut etwa einen Faktor drei höher als bei 1 keV. Absolute Desorptionsquerschnitte können jedoch nicht angegeben werden, da auch bei einer Abnahme der Kontamination als kompetitiver Prozeß die Readsorption aus dem Restgas stattfindet.

Die Kohlenstoffkontamination nimmt in allen Fällen zu, ohne eine Sättigung erkennen zu lassen, wobei bei 200 eV die Änderung am geringsten ist. Die starke Akkumulation von Kohlenstoff bei 1 keV ist gleichzeitig mit einer Verschiebung des Kohlenstoffpeaks zu niedrigeren Bindungsenergien verbunden. Die Verschiebung ist jedoch zu gering (~ 0.8 eV), um mit einer Karbidbildung erklärt werden zu können. Verschiedene Autoren [67] schreiben die Veränderungen bei Elektronenbeschuß einer Polymerisation der Kohlenwasserstoffe zu, die elektrisch schlecht leitende Schichten erzeugt. Bei 200 eV Elektronenenergie zeigt sich demgegenüber keine Änderung im Bindungszustand des Kohlenstoffes.

Der Einfluß von Elektronenbestrahlung erstreckt sich also sowohl auf Änderungen im Oxyd wie auch in den kontaminierenden Schichten. Bei 200 eV ist der hauptsächlichste Effekt eine positive Aufladung. Daraus läßt sich schließen, daß durch den Beschuß entweder schon vorhandene neutrale Sauerstoffleerstellen (die mit zwei Elektronen besetzt sind) ionisiert werden oder neue Fehlstellen erzeugt werden durch Übertritt von Oxydsauerstoff in das Metall. Gleichzeitig muß aber noch Sauerstoff aus der Gasphase eintreten, um die beobachtete Schichtdickenzunahme erklären zu können. Chemische Veränderungen sind bei höherer Beschußenergie ausgeprägter

und zeigen sich im Auftreten von Nb^{4+} Ionen, was formal dem Entstehen von NbO_2 entspricht. Bei der geringen Intensität von Nb^{4+} (entsprechend ca. 2-3 Monolagen) ist es jedoch unwahrscheinlich, daß sich eine kompakte NbO_2 Schicht ausbildet. Vielmehr ist anzunehmen, daß in einer Grenzschicht, die noch von der Struktur des Pentoxyds bestimmt ist, Nb^{4+} Ionen erzeugt werden. Diese besitzen dann gegenüber ihrer Umgebung eine einfache negative Ladung und können zusammen mit einfach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen einen stabilen neutralen Komplex bilden.

Der Grund für die durch Elektronenbeschuss induzierte Wanderung von Sauerstoff (bzw. Sauerstofffehlstellen) liegt vermutlich in dem Aufbau starker Felder über dem Oxyd, z. B. indem physikalisch sorbierter Sauerstoff in O^- übergeführt wird (siehe S.57). Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß e^- Beschuss das Oberflächenpotential um einige Zehntel eV erhöht, was zu Feldern in der Größenordnung 10^6 - 10^7 V/cm über das Oxyd führt.

1.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR SEKUNDÄREMISSION

Nur ein Bruchteil der primär erzeugten Photoelektronen verläßt ohne Energieverluste die Probe. Die meisten Photoelektronen erleiden inelastische Verluste und erzeugen "heiße" Elektronen, die ihrerseits wieder Energie an weitere Elektronen übertragen können. Dieser multiplikative Vorgang führt schließlich dazu, daß der größte Teil der Elektronen, die von der Probe emittiert werden, Energien von einigen eV besitzen. Die Situation ist von der Sekundärelektronenerzeugung bei Elektronenbeschuss insofern verschieden, als die "primären" Photoelektronen verschiedene Energien haben und über den Bereich der Austrittstiefe der Sekundärelektronen von $60 - 100 \text{ \AA}$ mit homogener Dichte erzeugt werden. Im anderen Fall verlieren die Primärelektronen Energie gemäß $\frac{dE}{dx} \sim \frac{1}{E}$ und der Großteil der Sekundärelektronen wird in größerer Tiefe erzeugt. Es lassen sich daher keine absoluten Werte des Sekundäremissionskoeffizienten angeben, doch können relative Vergleiche zwischen gleichen Materialien mit verschiedener Behandlung angestellt werden.

Ausgangspunkt der Untersuchung war die Beobachtung, daß verschieden behandelte Niobproben durchaus verschiedene Sekundäremission (SE) zeigten. Als Maß dafür wurde der Strom zwischen der bestrahlten Probe und Erde gemessen. Da die Probe nicht nur Elektronen emittiert, sondern von den Spektrometerwänden und insbesondere vom Röntgenfenster (Alu-Folie) auch wieder Elektronen empfängt, wurde der Probe eine Vorspannung von -30 V gegeben. Eine weitere Erhöhung der Vorspannung brachte nur eine unwesentliche Änderung des Stromes über die Probe, d. h. der Großteil der einfallenden Elektronen hat Energien < 30 eV. Abb. 41 bringt im relativen Vergleich die Ergebnisse an einigen verschieden präparierten Proben. Die Benennung ist dabei:

- | | | | |
|---|-------------------------------|---|---|
| 1 | in situ ausgeheizt | 5 | Probe 1, 2 Tage an Luft |
| 2 | Nb anodisiert | 6 | Nb ₃ Sn anodisiert |
| 3 | Nb oxipoliert | 7 | Probe 3; 1 min 1 keV He ⁺ ;
1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| 4 | Nb ₃ Sn oxipoliert | 8 | Probe 6; 5 min 300 eV O ⁺ ;
1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |

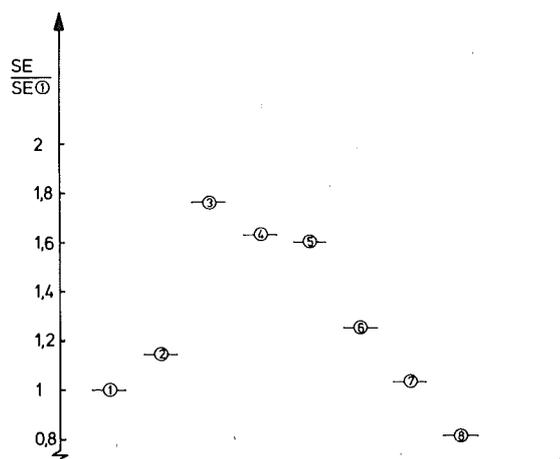


Abb. 41:

Relative Sekundäremission verschieden präparierter Proben

Abb. 41 zeigt den allgemeinen Trend im Verhalten der Sekundäremission. In situ ausgeheizte Proben mit sehr wenig Oxyd (niederes Oxyd 1-2 Monolagen) und sehr dicke anodisierte Schichten haben etwa denselben Emissionsstrom. Bei Proben, die mit dünnen Oxydschichten ($< 60 \text{ \AA}$) bedeckt sind, ist der Emissionsstrom im allgemeinen einen

Faktor 1,5-2 höher. Diese Beobachtung stimmt mit Messungen der Sekundärausbeute überein, die mit Elektronenbeschuß [68] erhalten wurden. Die Gleichheit der Emissionsströme aus Niob und anodisierten Schichten mag dahingehend erklärt werden, daß einerseits durch die geringere Dichte des Oxyds ($\rho_{\text{Nb}}/\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \sim 2$) die Zahl anregungsfähiger Elektronen verringert ist, während andererseits aus demselben Grunde die Austrittstiefe der Sekundärelektronen steigt ($\lambda \sim \frac{1}{\rho}$). Beide Effekte tendieren dazu, sich aufzuheben. Das Verhalten dünner Oxydfilme plus metallischer Unterlage läßt sich damit nicht deuten.

Es wurde deshalb versucht, die Sekundäremission mit der Austrittsarbeit ϕ zu korrelieren, da diese in den Theorien zur Sekundäremission als Parameter auftaucht. So findet z. B. Baroody [69], daß bei Metallen die Ausbeute proportional zu $\sqrt{\phi_M}$ steigen sollte. Dieses Ergebnis scheint für Metalle auch experimentell gesichert zu sein [70]. Bei Oxyden ist das Verhalten komplizierter, insbesondere, da Aufladungen dazu beitragen können, die Potentialverhältnisse im Oxyd zu verändern.

Ausgangspunkt der Austrittsarbeytmessungen ist die Tatsache, daß der Einsatz der Sekundäremission am Vakuumniveau mit der kinetischen Energie null beginnt und sehr steil ansteigt. Dieser Einsatzpunkt definiert dadurch das Vakuumniveau. Da Elektronen mit gegen null gehender kinetischer Energie aufgrund der Transmissionsenergie des Analysators von 65 eV nicht nachweisbar sind, wurde eine Absaugspannung U von -100V an die Probe gelegt. Die kinetische Energie E_K^{\wedge} , die im Analysator gemessen wird, beträgt dann mit den Bezeichnungen von Formel (3):

$$E_K^{\wedge} = \phi_p - \phi_{Sp} + |eU|$$

Eingesetzt in (3) ergibt sich, daß der Einsatzpunkt der Sekundäremission im Spektrum formal bei einer Bindungsenergie von

$$E_B = h\nu - \phi_p - |eU|$$

erscheint, d. h. er verschiebt sich direkt in Abhängigkeit von ϕ_p . Als Einsatzpunkt wird der Schnittpunkt der Tangente an die Kurve mit der Abszisse genommen. Die Änderung dieses Einsatzpunktes wird dann gegenüber einem Standard bestimmt, z. B. Gold, dessen Austrittsarbeit bekannt ist. In den nachfolgenden Messungen sind deshalb die Angaben über die Austrittsarbeit aus dem Wert für Gold von 4.68 eV [71] abgeleitet worden.

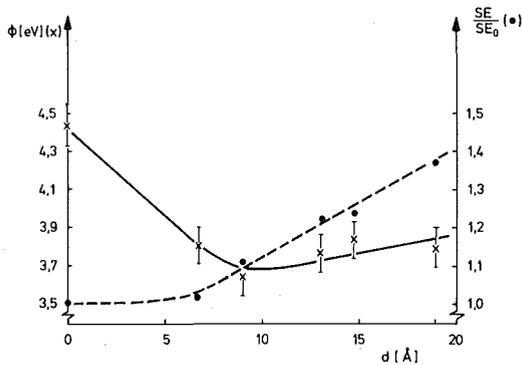


Abb. 42:

Änderung der Austrittsarbeit und der Sekundäremission bei Oxidation in Luft

In den Messungen der Abb. 42 wurde die Änderung der Austrittsarbeit (AA) und der Sekundäremission (SE) einer Probe verfolgt, die in situ ausgeheizt war und verschiedene Zeiten an Luft lagerte. Die jeweilige Dicke des Pentoxyds ist auf der Abszisse aufgetragen, die AA (Kurve x) auf der linken und die relative Änderung der SE (Kurve o) auf der rechten Ordinate. Die AA des ausgeheizten Niobs stimmt mit $4,43 \pm 0,1$ ziemlich gut mit dem von Spicer [51] ermittelten Wert von 4,37 eV überein. Nach kurzer Oxidation sinkt die AA bei einer Schichtdicke von 9 \AA auf ein Minimum von $\sim 3,7$ eV ab. Im weiteren Verlauf stabilisiert sie sich bei einem etwas höheren Wert von $\sim 3,8$ eV. Die SE Kurve zeigt erst einen Anstieg, wenn die AA ihr Minimum erreicht hat und verläuft dann linear mit der Oxydschichtdicke. Dieser lineare Anstieg setzt sich jedoch nicht unbegrenzt fort; Messungen an dickeren Oxydschichten (bis 60 \AA) zeigten, daß ein stationärer Wert erreicht wird, der nur wenig über dem Wert bei 20 \AA liegt. Ebenso bleibt die AA auf dem Niveau das sie schon bei 20 \AA hatte.

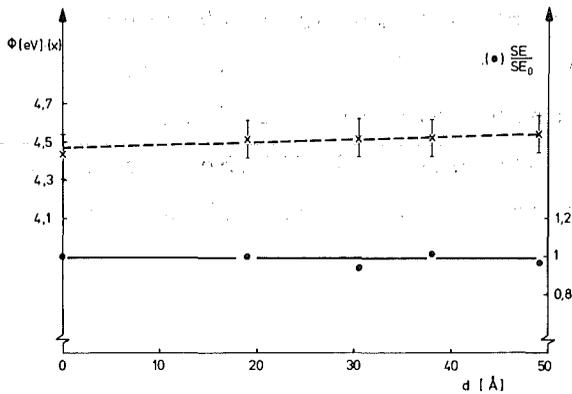


Abb. 43:

Änderung der Austrittsarbeit und der Sekundäremission bei Oxidation durch O^+ Beschuß

Eine weitere Meßserie zeigt Abb. 43. Die Oxydschicht wurde durch Beschuß mit O^+ Ionen einer kinetischen Energie von 300 eV erzeugt. Das Niobspektrum offenbarte einen etwas höheren Anteil an niederem Oxyd, speziell NbO_2 im Vergleich zur vorhergehenden Probe. AA und SE bleiben fast konstant mit wachsender Schichtdicke.

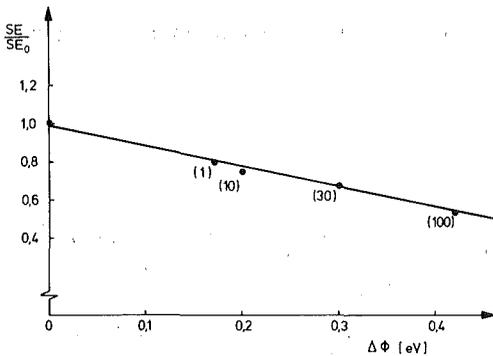


Abb. 44:

Änderung der Sekundäremission mit Änderung der Austrittsarbeit nach Elektronenbeschuß

Die Meßpunkte in Abb. 44 wurden nach Elektronenbeschuß (200 eV) der Probe von Abb. 36a aufgenommen. Aufgetragen ist die Änderung der AA nach verschiedenen Beschußzeiten (in Klammern, min) gegen die relative Änderung der SE. Elektronenbeschuß führte allgemein zu einem Anstieg der AA und zu einem Absinken der SE. Der Zusammenhang war jedoch nicht immer streng linear wie in diesem Falle.

Eine vereinfachte Betrachtung der SE nach Decker [70] zeigt, daß diese im wesentlichen von zwei Prozessen bestimmt wird, nämlich der Erzeugung von Sekundärelektronen mit einer internen Energieverteilung $F(E)$ und dem Austritt in das Vakuum, beschrieben durch ein exponentielles Schwächungsgesetz $e^{-x/\lambda}$. Im speziellen Fall

der Erzeugung der Sekundärelektronen durch Photoelektronen kann man annehmen, daß die Dichte k der erzeugten Sekundärelektronen innerhalb ihrer Austrittstiefe konstant ist, die Erzeugungsrate der "primären" Photoelektronen über diesen Bereich ebenfalls konstant ist. Die Zahl der Elektronen pro Sekunde und Flächeneinheit, die in der Lage sind, die Probe zu verlassen, ist deshalb gegeben durch:

$$j = k \int_{E_{\perp \min}}^{\infty} F(E_{\perp}) dE_{\perp} \int_{-\infty}^0 e^{-x/\lambda} dx, \quad \int_{E_{\perp}}^{\infty} F(E_{\perp}) dE_{\perp} \quad (17)$$

sei dabei derjenige Anteil an der Gesamtproduktion, der eine Energiekomponente in Richtung Oberfläche besitzt, die größer als ein Wert $E_{\perp \min}$ ist. Dieser wird durch die Potentialschwelle an der Oberfläche bestimmt, so daß Änderungen in der AA hier eingehen.

Der Gesamtemissionsstrom aus einer Schichtstruktur Metall/Oxyd mit Oxydschichtdicke d ergibt sich nach Integration und Summation der Teilströme zu

$$j_g = \underbrace{k_M \lambda_M \int_{E_{\perp \min}}^{\infty} F_M(E_{\perp}) dE_{\perp}}_{K_M} e^{-d/\lambda_{ox}} + \underbrace{k_{ox} \lambda_{ox} \int_{E_{\perp \min}}^{\infty} F_{ox}(E_{\perp}) dE_{\perp}}_{K_{ox}} (1 - e^{-d/\lambda_{ox}}) \quad (18)$$

Aus diesem Ausdruck ist zu ersehen, daß die Gesamtemission bei sich ändernder Schichtdicke konstant bleibt, wenn die jeweilige SE aus dem Metall und einer dicken Oxydschicht ($d \gg \lambda_{ox}$) gleich sind ($K_M = K_{ox}$). Das Verhalten der Probe von Abb. 48 entspricht diesem Fall. SE und AA (d. h. $E_{\perp \min}$) bleiben im Verlauf der Oxidation konstant. Die linear ansteigende SE von Abb. 47 läßt sich ebenfalls aus 18 ableiten, wenn man die plausible Annahme macht, daß die Oxydschichtdicke noch klein gegen λ_{ox} ist ($\lambda_{ox} \sim 60 - 100 \text{ \AA}$). Eine Entwicklung der Terme nach $\frac{d}{\lambda_{ox}}$ gibt:

$$j_g = K_M + \frac{d}{\lambda_{ox}} (K_{ox} - K_M)$$

Da der Klammerausdruck positiv werden soll, muß K_{Ox} größer als K_{M} sein, d. h. die Änderung von ϕ durch die Oxidation wirkt sich stärker auf die Emission des Oxyds als auf die des Metalles aus.

Es muß dabei angenommen werden, daß eine AA Änderung nicht nur die Austrittswahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen erhöht (diese würde die Emission aus dem Metall und dem Oxyd gleichermaßen beeinflussen), sondern auch direkt deren Produktion im Oxyd erhöht. Weitere Hypothesen, die in diesem Zusammenhang vorgebracht werden, betreffen den Einfluß des Plasmonenzerfalles auf die Sekundäremission, wobei die Plasmonenenergie zur Erzeugung von Sekundärelektronen benützt wird [73].

Die Messungen haben auf jeden Fall gezeigt, daß die SE durch die Art der Herstellung der Oxydschicht beeinflusst werden kann. Bei gegebener Schicht läßt sich durch e^- Beschuß ein direkter Zusammenhang von SE und Erhöhung der AA herstellen, der durch die Erhöhung des E_{min} bewirkt wird. Für Metalle ergibt sich tatsächlich eine etwa lineare Abnahme der SE bei kleinen positiven Änderungen von $\Delta\phi$ [74], der Effekt liegt jedoch für $\Delta\phi$ bis 0,4 eV im Prozentbereich, während die Änderung hier etwa 40% beträgt. Eine verminderte SE zeigte sich auch nach Beschuß mit O^+ , He^+ und Ar^+ Ionen, wobei die Wirkung in einer Reinigung der Oberfläche durch Desorption und im Einbau von Beschußionen in das Oxyd liegen dürfte, der bei Ar^+ Beschuß auch noch mit einer Strukturänderung des Oxyds verbunden ist.

L i t e r a t u r a n g a b e n

- | 1| Mc Ashan, M. S.; Rand, R. E.; Schwettmann, H. A.;
Smith, T. I.; Turneure, J. P.
Proc. IX. Int. Conf. on High Energy Acc., Stanford 1974
(SLAC 1974) S. 123
- | 2| Kuntze, M.
KFK-Nachrichten 7, No. 2 (1975), S. 38
- | 3| Citron, A.; Dammertz, G.; Grundner, M.; Husson, L.;
Kneisel, P.; Lengeler, H.; Rathgeber, E.
Proc. of the 1976 Appl. Supercond. Conf., Stanford (1976)
- | 4| Halbritter, J.
Z. Phys. 266 (1975) S. 209
- | 5| Halbritter, J.
J. Appl. Phys. 42 (1971) S. 82
- | 6| Kneisel, P.; Stoltz, O.; Halbritter, J.
Proc. of the 1972 Appl. Supercond. Conf., Annapolis
(IEEE N.Y., 1972) S. 657
- | 7| Kneisel, P.; Stoltz, O.; Halbritter, J.
J. Appl. Phys. 45 (1974) S. 2302
- | 8| Kneisel, P.; Stoltz, O.; Halbritter, J.
J. Appl. Phys. 44 (1973) S. 1785
- | 9| Kneisel, P.; Stoltz, O.; Halbritter, J.
J. Appl. Phys. 45 (1974) S. 2296
- | 10| Martens, H.; Diepers, H.; Hillenbrand, B.
Phys. Lett. 44A (1973) S. 213
- | 11| Halbritter, J.
Phys. Lett. 49A (1974) S. 379
- | 12| Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 49
Niob (B1) (Verlag Chemie, Weinheim, 1970)
- | 13| de Sorbo, W.
Phys. Rev. 132 (1963) S. 107
- | 14| Schwarz, W.; Halbritter, J.
J. Appl. Phys., 48 (1977) S. 4618
- | 15| Fadley, C. S. in:
Electron Emission Spectroscopy, Genf, 1972, S. 151
(Eds. W. Dekeyser, L. Fiermans, G. Vanderkelen, J. Vennik,
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston, 1973)

- | 16 | Chattarji, D.
The Theory of Auger Transitions
(1976) Academic Press
- | 17 | Carter, W. J.
ORNL-TM 4669
- | 18 | Lindau, I.; Spicer, W. E.
J. Electr. Spectrosc. 3 (1974) S. 409
- | 19 | Koopmanns, T.
Physica 1 (1933) 104
- | 20 | Caillat, R.; Fontaine, R.; Féve, L.; Guittet, M. J.
Comptes Rendus 280 (1975) S. 189
- | 21 | Siegbahn, K. et al.
ESCA: Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied
by Means of Electron Spectroscopy
Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. VI Vol. 20, 1967
- | 22 | Henke, B. L.
Conf. Inner Shell Ionization Phenomena and Future Applications
Vol. II (1972) S. 816
- | 23 | Carlson, T. A.; McGuire, G. E.
J. Electr. Spectrosc. 1 (1972/73) S. 161
- | 24 | Grundner, M.
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid
Surfaces (Wien 1977) Vol. II, S. 2237
- | 25 | Poppa, H.
Thin Solid Films 37 (1976) S. 43
- | 26 | Fadley, C. S.
J. Electr. Spectrosc. 4 (1974) S. 93
- | 27 | Smith, J. N.; Meyer, C. H.; Layton, J. K.
J. Appl. Phys. 46 (1975) S. 4291
- | 28 | Murti, D. K.; Kelly, R.
Thin Solid Films 33 (1976) S. 149
- | 29 | Mc Hugh, J. A.
Radiation Effects 21 (1974) S. 209
- | 30 | Lindhard, J.; Scharff, M.; Schiøtt, H. E.
Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, 14 (1963)
- | 31 | Beatham, N.; Orchard, A. F.
J. Electr. Spectrosc. 9 (1976) S. 129
- | 32 | Diepers, H.; Schmidt, O.; Martens, H.; Sun, R. K.
Phys. Lett. 37A (1971) S. 139

- | 33 | Young, L.
Anodic Oxide Films, Academic Press, London (1961)
- | 34 | Holm, R.; Storp, S.
Appl. Phys. 9 (1976) S. 217
- | 35 | Bahl, M. K.
J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) S. 485
- | 36 | Niebuhr, J.
J. Less Common Metals 11 (1966) S. 191
- | 37 | Penn, D. R.
J. Electr. Spectrosc. 9 (1976) S. 29
- | 38 | Kneisel, P.; Stoltz, O.; Halbritter, J.
Advances in Cryogenic Engineering Vol. 22 (Eds. R. P. Reed, A. F. Clark, Plenum Press, 1976)
- | 39 | Maurel, B.; Dieumegard, D.; Amsel, G.
J. Electrochem. Soc. Vol. 119, 12 (1972) S. 1715
- | 40 | Hofmann, S.
App. Phys. 13 (1977) S. 205
- | 41 | Behrisch, R.
Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 35 (1964) S. 415
- | 42 | P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, N. C. MacDonald
Handbook of Auger Electron Spectroscopy
(Published by Physical Electronics Industries, Inc., Edina, Minnesota, 1972)
- | 43 | Grant, J. T.; Haas, T. W.
Surface Sci. 24 (1971) S. 332
- | 44 | Lumsden, J. B.; Staehle, R. W.
Scripta Metallurgica 16 (1972) S. 1703
- | 45 | Goad, D. G. W.
Thin Solid Films 10 (1972) S. 331
- | 46 | Kofstad, P.
Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity
in Binary Metal Oxides,
Wiley-Interscience, New York (1974)
- | 47 | Romand, M.; Salomon, J. S.; Baun, W. L.
Mat. Res. Bull. 11 (1976) S. 517
- | 48 | Hahn, H.; Halama, H. J.
J. Appl. Phys. 47 (1976) S. 4629
- | 49 | Gray, K. E.
Appl. Phys. Letters 27 (1975) S. 462
- | 50 | Gillet, E.; Chiarena, J. C.; Gillet, M.
Surface Sci. 55 (1976) S. 126

- | 51 | Spicer, W. E.; Lindau, I.
J. Appl. Phys. 45 (1974) S. 3720
- | 52 | Hurlen, T.
J. Inst. Metals 89 (1961) S. 273
-
- | 53 | Sheasby, J. S.
Oxidation of Metals 1 (1969) S. 121
- | 54 | Sheasby, J. S.
J. Electrochem. Soc. 115 (1968) S. 695
- | 55 | Cabrera, N.; Mott, N. F.
Rept. Progr. Phys. 12 (1949) S. 163
- | 56 | Janninck, R. F.; Whitmore, D. H.
J. Chem. Phys. 34 (1961) S. 1017
- | 57 | Rhodin, T. N.
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) S. 5102
- | 58 | Boggio, J. E.; Plumb, R. C.
J. Chem. Phys. 44 (1966) S. 1081
- | 59 | Kofstad, P.
High Temperature Oxidation of Metals
Wiley, New York (1966)
- | 60 | Hofmann, S.; Blank, G.; Schultz, H.
Z. Metallkde. 67 (1976) S. 189
- | 61 | Schmalzried, H.
Festkörperreaktionen
Verlag Chemie (1971)
- | 62 | Hamrin, K.; Johannson, G.; Gelius, U.; Nordling, C.
J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) S. 2669
- | 63 | Simon, D.; Perrin, C.; Bardolle, J.
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1 (1976) S. 175
- | 64 | Madey, T. E.; Yates, J. T.
J. Vac. Sci. Technol. 8 (1970) S. 525
- | 65 | Joyce, B. A.; Neave, J. H.
Surface Sci. 34, (1973) S. 401
- | 66 | Ranke, W.; Jacobi, K.
Surface Sci. 47 (1975) S. 525
- | 67 | Readhead P. A.; Hobson, J. P.; Kornelsen, E. V.
The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum
Chapman and Hall, London (1967)
- | 68 | Kneisel, P.
Private Mitteilung

- |69| Baroody, E. M.
Phys. Rev. 78 (1950) S. 780
- |70| Dekker, A. J. in:
Solid State Physics, Vol. 6 (1958) S. 418
(Eds. Seit, F.; Turnbull, D.; Academic Press, New York/
London, 1958)
- |71| Rivière, J. C.
Proc. Phys. Soc. 70 (1957) S. 676
- |72| McKay, G. in:
Advances in Electronics I (1960) S. 108
- |73| Pillon, J.; Ganachand, J. P.; Roptin, D.
Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid
Surfaces (Wien 1977) S. 473
- |74| Hoffmann, K. W.
Dissertation TU Clausthal (1968)
- |75| Heusler, K. E.; Schlüter, P.
Z. phys. Chem. 69 (1970) S. 141