

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Anfangsstadium der Oxidation von Magnesium untersucht. Gemeint ist dabei die Bildung der ersten Atomlagen/Nanometer des Oxids wenn das Metall Sauerstoff ausgesetzt wird. Zur Charakterisierung der sehr dünnen Oxidschichten wurden mehrere Techniken verwendet, hauptsächlich die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Die genaue Quantifizierung der Oxidschichtdicken und Zusammensetzungen aus den XPS Spektren wurde ausführlich betrachtet. Die vorliegende Arbeit ist deshalb thematisch in 2 Teile gegliedert. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Auswertung der XPS Spektren, im Detail mit der Quantifizierung der intrinsischen Plasmonenanregung von Mg aus diesen Spektren. Dieser Teil ist unterteilt in zwei Kapitel, welche beide einen unterschiedlichen Lösungsansatz anbieten (Kapitel 2 und 3). Der zweite Teil (Kapitel 4) beschäftigt sich mit der anfänglichen Oxidationskinetik, der Zusammensetzung sowie weiterer Eigenschaften des Oxids, welches während der Anfangsstadien der Oxidation von polykristallinem Magnesium entsteht. Die wichtigsten Problemstellungen und Ergebnisse seien hier kurz zusammengefaßt:

Teil I:

Die Quantifizierung von Schichtdicken und Zusammensetzung aus XPS Spektren erfordert die Integration aller in den Spektren enthaltenen intrinsischen Intensität. Daher muß zuvor alle extrinsische Intensität aus den Spektren entfernt werden, d.h. alle registrierten Elektronen, die einen Energieverlust erlitten haben, welcher nicht direkt im Anregungsprozeß selbst beinhaltet ist. Meist wird zur Bestimmung der Schichtdicke und Zusammensetzung jedoch nur die Hauptlinie einer Kernschalenanregung integriert. Die in Mg Spektren signifikant vorhandenen Plasmonenanregungen beinhalten aber intrinsische Anteile, welche bei einer korrekten quantitativen Auswertung berücksichtigt werden müssen. Wird dieser Intensitätsanteil durch Abschneiden des Spektrums einige eV nach der Hauptlinie ignoriert, können sich signifikante Fehler für die zu bestimmenden Größen ergeben. Hauptproblem ist dabei die Trennung der intrinsischen von den extrinsischen Plasmonenanregungen, da beide Anregungen überlappen und in den Spektren zusammenfallen. Weiterhin sollte die unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeit der Plasmonen an der Oberfläche im Vergleich zum Bulkmaterial¹ berücksichtigt werden. In Kapitel 2 und 3 wurden verschiedene Methoden der Auswertung durchgeführt.

¹ Für folgenden Worte und Wortbildungen wird keine Übersetzung ins Deutsche verwendet: peak, fit, bulk, sputtering, work function.

Kapitel 2:

Ein Mg 2p XPS Spektrum von reinem Magnesium wurde mit einem Spektrum verglichen, welches durch die Faltung von physikalisch realistischen Funktionen für die Röntgenphotonen-Energieverteilung, die Energieverteilung der Mg 2p Photoelektronen, die Wirkungsquerschnitte der Plasmonenanregung und für die instrumentelle Verbreiterung gewonnen wurde. Dieses Spektrums wurde separat für eine Oberflächen- und Bulkregion desselben Materials berechnet um evt. vorhandene unterschiedliche elektronische Eigenschaften zu berücksichtigen.

Die spektrale Verbreiterung aufgrund der Röntgen Energieverteilung $I_L(E)$ wurde durch eine Lorentzfunktion beschrieben. Da die verwendete Röntgenquelle nicht monochromatisch ist, wurden die Beiträge der Al $K_{\alpha 1}$ und Al $K_{\alpha 2}$ Strahlung zu $I_L(E)$ mit berücksichtigt. Alle anderen Röntgenphotonenbeiträge, sowie ein konstanter Untergrund waren zuvor aus dem experimentell gewonnenen Spektrum entfernt worden (siehe auch Kapitel 3).

Die Energieverteilung von Elektronen nach der Anregung kernnaher Niveaus mit Röntgenquanten wurde nach Doniach-Sunjić berechnet. Die Aufspaltung des 2p Niveaus in ein $2p_{3/2}$ und ein $2p_{1/2}$ Niveau wurde bei der Berechnung des Hauptpeaks berücksichtigt. Der Hauptpeak wurde separat für die Oberflächen- und Bulkregion berechnet, wobei eine Verschiebung des Oberflächenpeaks gegenüber dem Bulkpeak berücksichtigt wurde.

Die Berechnung des Wirkungsquerschnitts für die extrinsische Plasmonenanregung erfolgte mit der dielektrischen Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$, welche sich durch einen Drude-Lindhard Term beschreiben läßt. Der intrinsische Wirkungsquerschnitt wird ebenso berechnet. Für die Plasmonenanregungen in der Oberflächen- und Bulkregion werden unterschiedliche Werte für den Energieverlust und die Halbwertsbreite erlaubt.

Um die Beiträge der intrinsischen Plasmonenanregungen zum gesamten Mg 2p Spektrum zu erhalten, wurden die intrinsischen Wirkungsquerschnitte mit den Hauptpeaks und der Röntgenphotonen-Energieverteilung gefaltet. Es wurde über jeweils die ersten drei Plasmonenverluste summiert; höhere Ordnungen können vernachlässigt werden, da das Intensitätsverhältnis des n-ten Plasmonpeaks zur Intensität des Hauptpeaks, b_n , einer Poisson Verteilung $b_n = b^n/n!$ folgt und daher schnell abklingt.

Um die Beiträge der extrinsischen Plasmonenanregungen von jeweils Oberflächenschicht und Bulkmaterial zu berechnen, wurde Tougaards Formalismus benutzt unter Verwendung des Wirkungsquerschnitts für die extrinsische Plasmonenanregung. Zuletzt

wurde die instrumentelle Verbreiterung (Gauss-Funktion) mit der Summe der Spektren von Oberfläche und Bulk gefaltet.

Die quadrierte Intensitätsdifferenz χ^2 zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum wurde minimalisiert und eine sehr gute Übereinstimmung erzielt. Für die Parameter, die den Mg 2p Hauptpeak beschreiben, ergaben sich kleine Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Werten. Diese Abweichungen konnten damit erklärt werden, daß in der Literatur die Aufspaltung des Mg 2p Dubletts und die Verschiebung des Oberflächenpeaks meistens nicht berücksichtigt wurden.

Das theoretisch vorhergesagte Verhältnis zwischen den Energieverlusten durch Bulkplasmonanregung und Oberflächenplasmonanregung ($\sqrt{2}$) stimmt sehr gut mit dem hier gefundenen Wert überein. Für die Dicke des Oberflächenbereichs wurde ein Wert von ca. 2 Atomlagen in polykristallinem Mg (0.69 nm) gefunden. In der Literatur wurde in einer theoretischen Betrachtung eine graduelle Änderung des Wirkungsquerschnitts über 0.8 nm berichtet.

Der Anteil der gesamten intrinsischen Plasmonenanregung wurde mit $b = 0.38$ zu $b + b^2/2 + b^3/6 = 0.46$ bestimmt, wobei sich dieser Wert auf 0.35 für die Bulk- und 0.11 für die Oberflächenplasmonanregungen bei dem verwendeten Detektionswinkel von 45° verteilt. Literaturwerte hierzu sind signifikant kleiner (0.36 bzw. 0.21), jedoch wurden in diesen Arbeiten keine Oberflächenplasmonen berücksichtigt. Der in Kapitel 3 ermittelte Wert von 0.23 (s.u.) ist ebenfalls signifikant kleiner, trotz separater Bestimmung der Oberflächenplasmonen. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz sind einige vereinfachende Annahmen zum Oxidationsverhalten von Mg in Kapitel 3.

Kapitel 3:

Die separate Bestimmung von intrinsischen Oberflächen- und Bulkplasmonen wurde mit Hilfe eines Mg 2p Spektrums von reinem Magnesium, sowie einer Serie von Mg 2p Spektren unterschiedlich stark oxidiert Mg Proben durchgeführt. Hierbei wurden lediglich die Intensitäten der Mg 2p Hauptlinien der Spektren metallischer und oxidiert Proben benutzt ohne eine explizite Trennung der intrinsischen und extrinsischen Plasmonenintensitäten durchzuführen.

Die integrierten Intensitäten der Mg 2p Hauptlinie des Spektrums einer rein metallischen Referenzprobe J_m^{ref} , sowie jeweils der beiden Mg 2p Hauptlinien des Spektrums einer oxidierten Mg Probe (das metallische Signal des Mg⁰-peaks J_m , sowie das Signal des oxidierten Metalls J_{ox}) wurden folgendermaßen aus den XPS Spektren ermittelt: Die

Röntgensatelliten wurden aus dem Spektrum entfernt und ein konstanter Untergrund (instrumentelles Rauschen + Intensitätsbeiträge von Linien höherer kinetischer Energie) abgezogen. Um J_m^{ref} zu erhalten wurde eine reine Mg Probe gemessen. Der Untergrund aufgrund inelastischer Elektronenstreuung wurde mittels des Tougaard Formalismus unter Verwendung des von Tougaard definierten ‚universellen‘ Wirkungsquerschnitts vom Bereich der Hauptlinie abgezogen. Dieser Energiebereich wurde anschließend mit einer asymmetrischen Gauss-Lorentz-Kurve angefitet, unter Ausschluß der Region der Plasmonpeaks. Mit Hilfe der ermittelten Fitparameter wurde die Kurve nun auf den gesamten gemessenen Bereich ausgedehnt und integriert. J_m und J_{ox} wurden aus den Spektren der oxidierten Mg-Proben ermittelt. Zur Trennung von metallischem und oxidischem Teil des Spektrums wurde für den metallischen Teil wieder eine asymmetrische Gauss-Lorentz-Kurve mit den im vorangegangenen Fit des Referenzspektrums gewonnenen Parametern verwendet und lediglich die Höhe entsprechend einer bestimmten Oxidschichtdicke variiert. Das so erzeugte Spektrum wurde anschließend vom gemessenen Gesamtspektrum abgezogen (im Bereich der Hauptlinien), so daß ein oxidisches ‚Restspektrum‘ übrigblieb, welches nur noch Intensität bezüglich oxidiertem Mg im Oxid enthält. An dieses oxidische Teilspektrum wurde eine symmetrische Gauss-Lorentz-Kurve angepasst. Die resultierenden Kurven wurden wieder auf den gesamten Meßbereich entsprechend den ermittelten Kurvenparametern ausgedehnt und integriert. Die integrierten metallischen und oxidischen Intensitäten sind dann J_m und J_{ox} . Wie bei der Bestimmung von J_m^{ref} wurde bei der Bestimmung von J_m und J_{ox} der Untergrund für inelastische Elektronenstreuung (nach Tougaard) im Bereich der Hauptlinien berücksichtigt.

Trägt man die Intensitätsverhältnisse J_m^{ref} / J_m und J_{ox} / J_m der unterschiedlichen Oxidschichtdicken entsprechenden Oxidationsexperimente gegeneinander auf, so sind die resultierenden Datenpunkte entlang einer Geraden plaziert. Aus Steigung und Achsenabschnitt dieser Gerade lassen sich die gesuchten Größen α und β bestimmen, welche definiert sind als das Verhältnis von intrinsischer Intensität in den Bulk- bzw. Oberflächenplasmonen zur (intrinsischen) Intensität der Kernschalenanregung (Hauptlinie + asymmetrischer Schwanz). Steigung und Achsenabschnitt wurden mittels linearer Regression und unter Berücksichtigung von Fehlern in beiden Koordinaten bestimmt. Es ergab sich hierbei $\alpha = 0.0519 \pm 0.0369$ und $\beta = 0.0713 \pm 0.0171$ ($\alpha + \beta = 0.1232 \pm 0.0407$).

Eine alternative Methode zur Bestimmung von α und β nutzt zwei unterschiedliche Gleichungen zur Berechnung der Schichtdicke aus den Intensitätsverhältnissen J_m^{ref} / J_m und

J_{ox} / J_m . Bei einer korrekten Annahme für α und β muß die Differenz der Ergebnisse aus beiden Gleichungen Null werden. Daher wird in einer Fitprozedur mit α und β als Fitparameter diese Differenz simultan für die Daten aller Oxidationsexperimente minimalisiert. Es ergaben sich somit $\alpha = 0.0948 \pm 0.0017$ und $\beta = 0.0605 \pm 0.0043$ ($\alpha + \beta = 0.1553 \pm 0.0046$).

Ein wichtiger Parameter in der quantitativen Auswertung von XPS Spektren ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im untersuchten Material. In dieser Arbeit wurden die mittleren freien Weglängen der Mg 2p Elektronen im Metall und im Oxid nach Tanuma, Powell und Penn berechnet. In diese Berechnung geht u.a. die Bandlücke des Materials ein. Wird anstelle des Wertes für die Bandlücke von MgO (7.8 eV) ein metallisches Verhalten ohne Bandlücke für das anfänglich gebildete Oxid für die Berechnung der mittleren freien Weglängen der Mg 2p Elektronen im Oxid verwendet, so beeinflußt dies die Werte, die für α und β bestimmt werden. Da festgestellt wurde, daß die Zusammensetzung des entstehenden Mg-Oxids tatsächlich nicht der von MgO entspricht, ist eine wesentlich kleinere Bandlücke denkbar. Dies wurde auch durch die Messung des Extinktionskoeffizienten aus Ellipsometriedaten in Teil 2 der vorliegenden Arbeit bestätigt. Dort wurde gezeigt, daß die Bandlücke ~2.5 eV nicht übersteigt und in den Anfangsstadien sogar 0 eV betragen könnte, da die Bestimmungsmethode den hier ermittelten Wert systematisch leicht überschätzt. Für α und β ergeben sich mit der extremen Annahme einer Bandlücke von 0 eV deutlich höhere Werte: $\alpha = 0.1200$ and $\beta = 0.0760$, ($\alpha + \beta = 0.1960$), für die erste Methode und $\alpha = 0.1711$ und $\beta = 0.0638$, ($\alpha + \beta = 0.2349$), für die zweite Methode. Diese Werte für $\alpha + \beta$ liegen deutlich näher an den in der Literatur berichteten Werten, was zusätzlich einen deutlichen Hinweis darauf liefert, daß der tatsächliche Wert für die Bandlücke des Oxids eher nahe bei 0 eV liegt als bei 7.8 eV.

Eine Bedingung für die Gültigkeit der verwendeten Theorie ist die komplette Bedeckung des Substrats mit Oxid. Oxidschichten im Submonolagen-Bereich müssen daher aus dem Datensatz entfernt werden. Da die kleinste Schichtdicke bei der eine komplette Bedeckung auftritt, nicht bekannt ist, wurde versucht, diesen Wert empirisch zu finden. Dazu wurden sukzessive alle Datenpunkte unterhalb eines bestimmten Schichtdickenwertes vom Datensatz entfernt (in 0.1 nm Schritten) und mit diesem neuen Datensatz erneut α und β , nach beiden Methoden, ermittelt. Sobald die zur kompletten Bedeckung notwendige Schichtdicke erreicht ist, sollten α und β konstant bleiben. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Besonders die erste Methode zeigt über den gesamten Schichtdickenbereich kontinuierlich variierende

Werte, sowohl für die einzelnen Werte für α und β , als auch für deren Summe. Andererseits ist $\alpha + \beta$ nach der zweiten Methode annähernd konstant. Damit wurde gezeigt, daß von den beiden angewendeten Auswertungsmethoden die zweite die verlässlichere ist und realistischere Ergebnisse liefert.

Ein möglicher Grund für die Abhängigkeit der α und β Werte von der Schichtdicke ist ein evtl. zu kleiner Schichtdickenbereich (0 – 1.85 nm), welcher vom vorliegenden Datensatz abgedeckt wird. Außerdem ist die erste Methode sehr empfindlich auf Variationen der experimentellen Daten (2.0 % und 1.4 % Abweichung in Steigung und Achsenabschnitt führen zu 71.1 % und 24.0 % Abweichung für α und β). Weitere mögliche Gründe sind inhomogene Oxidschichtdicken, z.B. aufgrund von Inselwachstum, wofür es Hinweise in der Literatur gibt, sowie eine sich mit der Schichtdicke verändernde Zusammensetzung, welche in Teil 2 dieser Arbeit tatsächlich beobachtet wurde. Damit zusammen hängt auch die Präsenz zweier O 1s Peaks, die auf die Möglichkeit zweier oxidischer Intensitätsanteile auch im Mg 2p Spektrum hin deutet. Diese wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Schließlich könnten im Oxid vorhandene intrinsische Intensitätsanteile in einer Unterschätzung der für das Metall bestimmten intrinsischen Intensitätsanteile und veränderlichen α und β Werten resultieren.

Teil II:

Es wurden Oxidationsexperimente hauptsächlich mittels XPS und Ellipsometrie, aber auch High Resolution Elastic Recoil Detection Analysis (HERDA) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) in Kombination mit Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) an polykristallinen Mg Proben durchgeführt. Dabei wurden hauptsächlich Informationen zur Kinetik (sowie deren Modellierung), Zusammensetzung, den Oxidationszuständen, der Art des Oxidwachstums sowie zu den elektronischen Eigenschaften des frühen Oxids gewonnen und mit Erkenntnissen aus der Literatur verglichen. Schichtdicken und Zusammensetzung wurden quantitativ aus den XPS Spektren bestimmt unter Berücksichtigung der in Teil 1 ermittelten Intensitätsbeiträge der intrinsischen Bulk- und Oberflächenplasmonen.

Kapitel 4:

Schichtdicke und Wachstum des Oxids

(Oxid-) Inselwachstum und Schichtdickenvariation

Sehr wahrscheinlich erfolgt das initiale Oxidwachstum auf Mg per Inselwachstum. Bis zu einer mittleren Dicke von ~ 0.5 nm ist die Oxidschicht nicht geschlossen und Oxidinseln mit

einer Höhe von mehr als 0.5 nm koexistieren mit Bereichen reiner Metalloberflächen. Das kann aus der Beobachtung eines Oberflächenplasmons bei oxidierten Mg Proben, welche diese mittlere Oxidschichtdicke aufweisen, geschlossen werden. Für mittlere Schichtdicken > 0.5 nm verschwindet der Oberflächenplasmon, was eine nun geschlossene Oxidschicht impliziert. Diese koexistiert möglicherweise mit den bereits gebildeten Oxidinseln. Die initiale Formation von Oxidinseln wurde bereits mehrfach in der Literatur berichtet.

Entwicklung der Oxidschichtdicke

Die Kinetik des Oxidwachstums skaliert linear mit dem Produkt aus Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Zeit, also der Gesamtmenge an Sauerstoff, dem die Probe während des Experimentes ausgesetzt wird. Mindestens zwei unterschiedliche kinetische Bereiche konnten durch XPS- und Ellipsometrie-Messungen in guter Übereinstimmung unterschieden werden: Der Bereich 0 L bis 3 L (entsprechend einer Oxidschichtdicke von 0 nm bis ca. 1.2 nm) zeigt einen schnellen Anstieg der Schichtdicke mit der Zeit. Der zweite Bereich beginnt bei > 3 L und wurde bis ~ 750 L verfolgt; er zeigt ein wesentlich langsames Oxidwachstum, welches annähernd in eine Sättigung übergeht. Die hier gewonnenen Zahlenwerte stimmen gut mit Literaturwerten aus AES Messungen überein.

Temperaturabhängigkeit der Oxidschichtdicke

Das Oxidwachstum ist im Temperaturbereich 300 K – 430 K fast unabhängig von der Temperatur. Für höhere Temperaturen (bis mind. 530 K) folgt ein annähernd linearer Anstieg der Schichtdicke. Die Schichtdickenvariation im Bereich unterhalb 430 K (1 bis 2 nm) resultiert vermutlich teilweise von unterschiedlich starkem Sputtern der Proben, jedoch zeigen sowohl XPS als auch Ellipsometrie-Messungen einen langsameren Oxidationsprozeß bei 393 K als bei 313 K.

Theoretische Beschreibung der Oxidationskinetik

Zur Beschreibung des kinetischen Verhaltens wurde das Fromhold-Cook Modell angewendet. Es berücksichtigt den simultanen Transport von Ionen und Elektronen durch die Oxidschicht wobei stets die Ladungsneutralität aufrechterhalten wird. Für das sehr frühe Oxid ist die Oxidation schnell, vom Tunneln der Elektronen durch die Oxidschicht bestimmt; daher ist die Ionendiffusion der begrenzende Faktor. Ab einer bestimmten Schichtdicke tritt ein fast direkt logarithmisches Wachstumsgesetz auf, welches jetzt vom Tunneln der Elektronen begrenzt wird.

Zur Anpassung des Modells an den XPS- und Ellipsometriedaten wurden die Zeitwerte berechnet, welche für die Bildung der experimentell ermittelten Oxidschichtdicken benötigt werden und die Differenz zu den experimentellen Daten minimiert. Einzige Fitparameter waren die Energiebarriere für Ionentransport und die Differenz der work functions an der Metall-Oxid und der Oxid-Sauerstoff Grenzfläche. Für alle anderen Parameter wurden feste Werte benutzt.

Die Anwendbarkeit des Fromhold-Cook Modells konnte durch Fits der XPS und Ellipsometriedaten in guter Übereinstimmung für die resultierenden Fitparameter bestätigt werden. Die Ergebnisse deuten auf eine Zeit- (bzw. Schichtdicken-) Abhängigkeit der beiden Fitparameter hin und sind auch deutlich abhängig von p_{O_2} . Die Abhängigkeit wird möglicherweise verursacht von der sich verändernde Zusammensetzung des Oxids, einer strukturelle Änderung des Oxids (amorph \rightarrow kristallin) oder des diffundierenden Defekttyps.

Zusammensetzung des Oxids

Entwicklung der Zusammensetzung des Oxids

Die Mg/O Verhältnisse im Oxid wurden aus den Intensitäten des oxidischen Mg 2p Peaks und des O 1s Peaks aus XPS Spektren bestimmt. Es wurde anfänglich eine Zusammensetzung mit einem großen Mg/O Verhältnis gefunden (bis zu ~ 3.5), welches stark von stöchiometrischem MgO abweicht. Scheinbar oxidiert am Anfang des Oxidationsprozesses jedes Sauerstoffatom mehrere Mg-Atome, was zu einem Oxid mit einem starken Sauerstoff-Defizit führt. Mit fortschreitender Oxidation nähert sich das Mg/O Verhältnis dem stöchiometrischen Wert, erreicht diesen jedoch nicht, sondern stabilisiert sich bei einem Wert von ~ 1.5 . Das Erreichen der ‚Sättigung‘ der Oxidschichtdicke entspricht hierbei dem Erreichen der ‚Sättigung‘ der Zusammensetzung.

Eine gegenüber MgO verminderte initiale Sauerstoff Konzentration des frühen Oxids läßt sich auch aus der Oxidationsrate schließen, welche für die hier durchgeführten Experimente deutlich größer ist als nach der kinetischen Gastheorie zu erwarten wäre. Da das sich ergebende Oxidvolumen V_{ox} , welches pro Sauerstoffatom gebildet wird, gegenüber MgO deutlich vergrößert ist, muß die Sauerstoffdichte im Oxid für ein gegebenes p_{O_2} entsprechend kleiner sein.

Auch der Vergleich der Sauerstoffintensitäten aus HERDA Messungen von MgO Einkristall und oxidierten Mg Proben bestätigt ein klares Sauerstoffdefizit der Oxidschichten. Das Verhältnis des Sauerstoffsignals von oxidierten Proben zum MgO Standard nimmt mit

steigender Sauerstoffmenge ab, und weist eine ähnliche Tendenz wie das aus XPS Spektren bestimmte Mg/O Verhältnis auf.

Konzentrationsgradient im Oxid

Sputter-Tiefenprofile von etwas dickeren, in einem Ofen erzeugten Oxidschichten zeigen im Dickenbereich von 5.5 nm bis 1 nm mit zunehmender Tiefe ein ansteigendes Mg/O Verhältnis, welches gut mit den direkt nach der Oxidation an dünneren Schichten gemessene Werten zusammenpaßt. Dies deutet darauf hin, daß (initial) gebildetes Oxid während der Oxidation erhalten bleibt und neues Oxid mit einem jeweils niedrigeren Mg/O Verhältnis auf dem bereits bestehenden aufwächst.

Die HERDA Spektren können ebenfalls im Sinne eines Konzentrationsgradienten im Oxid interpretiert werden, da anstatt einer Kastenfunktion für eine homogene Oxidschicht ein kontinuierlich abklingendes Sauerstoff Signal zu niedrigeren Energien hin (= steigender Tiefe) gemessen wird. Jedoch können dafür auch andere Ursachen verantwortlich sein, wie z.B. die Diffusion und Lösung von Sauerstoff in Mg. Ein Konzentrationsgradient im Oxid kann jedoch nicht der einzige Grund für die Form der ERDA Spektren sein, da sonst die hieraus ermittelten Oxidschichtdicken verglichen mit den aus XPS und Ellipsometrie Messungen ermittelten Werten um mind. Faktor 2 zu groß wären. Eine mögliche Erklärung wäre gelöster Sauerstoff im Oberflächenbereich des Metalls, was sich auf die aus den XPS Spektren ermittelten Schichtdicken nicht auswirken würde. Sauerstoff bis in mehrere Nanometer Tiefe (annähernd gleich den HERDA Ergebnissen) wurde auch durch EELS Messungen an Mg-Probenquerschnitten bestätigt. Somit ergibt sich das Bild einer Deckschicht aus Oxid mit Konzentrationsgradient und darunter befindlichem Mg welches gelösten Sauerstoff in ebenfalls mit zunehmender Tiefe abnehmender Konzentration enthält.

Präsenz von OH in der Oxidschicht

Bei der Ermittlung der Zusammensetzung des Oxids wurde das gesamte O 1s Signal verwendet. Die O 1s XPS-Spektren bestehen aber aus zwei Signalen: O²⁻ und einem Signal welches hier als OH⁻ angenommen wird. Dessen Anteil am gesamten O 1s Signal steigt mit zunehmender Menge Sauerstoff auf einen Sättigungswert von ~ 25 % an. Aus dem XPS Sputter-Tiefenprofil ist ebenfalls ein Konzentrationsgradient des OH-Signals zu erkennen. An der Oberfläche ist der Hydroxidgehalt demnach größer als in der Nähe der Metall-Oxid Grenzfläche. Der Hydroxidgehalt wird mit zunehmender Temperatur deutlich reduziert.

Da zwei unterschiedliche Sauerstoff Spezies in den O1s Spektren auftreten, sind auch zwei unterschiedliche Mg-Signale (Oxid und Hydroxid) zu erwarten. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, möglicherweise aufgrund einer Verschiebung der Bindungsenergie, welche mit dem verwendeten Spektrometer nicht aufgelöst werden kann.

Weitere Ergebnisse

Position des oxidischen Mg 2p Peaks

Die Peakseparation zwischen oxidischem und metallischem Mg 2p Signal ist abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck. Mit steigender Temperatur und fallendem Partialdruck wird die Differenz der Bindungsenergie zwischen beiden Signalen größer. Die Peakseparation ist kaum abhängig von der Oxidzusammensetzung und Schichtdicke. Dieses Verhalten konnte *nicht* mit einer einfachen Betrachtung erklärt werden, bei der angenommen wird, dass die Oxidation eines Metallatoms dazu führt, daß seine Valenzelektronen weiter vom Kern weggezogen werden, wodurch die Elektronen der inneren Schalen stärker an diesen gebunden werden und sich die Bindungsenergie dieser Elektronen zu höheren Werten verschiebt. Sobald stöchiometrisches MgO gebildet wird, sollte der stabilste Oxidationszustand Mg^{2+} vorliegen und die Differenz der Peakpositionen sollte sich nicht mehr ändern. Da dieses nicht festgestellt wurde, müssen daher andere Effekte der Ladungsverteilung eine Rolle spielen.

Halbwertsbreite des oxidischen Mg 2p Peaks

Für die dünnsten Oxidschichten liegen die größten Halbwertsbreiten der oxidischen Mg 2p Peaks vor, entsprechend der Überlappung der Signale für eine große Anzahl verschiedener Oxidationszustände. Die Halbwertsbreite nimmt mit zunehmender Oxidschichtdicke ab, durchläuft ein Minimum und steigt anschließend wieder etwas an.

Die für dünne Schichten beobachtete Reduktion der Halbwertsbreite mit zunehmender Schichtdicke ist zu erwarten, da sich die Zusammensetzung des Oxids mit zunehmender Schichtdicke derjenigen von stöchiometrischem MgO annähert welches nur noch den Oxidationszustand Mg^{2+} enthält.

Die Änderung des Trends für Position und Halbwertsbreite des oxidischen Mg 2p Peaks für Oxidschichtdicken > 3 nm und Temperaturen > 500 K weist auf eine strukturelle Änderung jenseits einer kritischen Schichtdicke/Temperatur hin (z.B. von amorph zu kristallin). Diese Schlußfolgerung wird gestützt durch die XPS Sputter-Tiefenprofile welche

mit zunehmender Tiefe eine Abnahme der Halbwertsbreite zeigen, sowie durch die Änderung der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite.

Bandlücke des Oxids

Aus der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten k aus Ellipsometrie Messungen konnte eine stark verminderte Bandlücke für das frühe Oxid bestätigt werden (maximal ~ 2.5 eV anstatt 7.8 eV). Bis ~ 700 L gab es keine signifikante Vergrößerung der Bandlücke. Da die Auswertungsmethode diese Werte systematisch überschätzt, sind die tatsächlichen Werte vermutlich noch geringer. In den ersten 30 s der Oxidation (0.3 L) fällt k im beobachteten Wellenlängenbereich des Lichtes (1.5 eV - 4.5 eV) nicht auf Null ab, was auf ein mögliches metallisches Verhalten dieses frühen Oxids hindeutet. Neuere, in der Literatur berichtete Untersuchungen stützen diese Annahmen.