

The Initial Stages of the Oxidation of Zirconium

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Andrey Lyapin

aus St.-Petersburg/Russland

Hauptberichter: Prof. Dr. Ir. E. J. Mittemeijer

Mitberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. M. Rühle

Mitprüfer: Prof. Dr. F. Aldinger

Tag der Einreichung: 27.01.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2005

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART
INSTITUT FÜR METALLKUNDE DER UNIVERSITÄT STUTTGART

Stuttgart 2005

Contents

1. GENERAL INTRODUCTION	7
1.1. Background.....	7
1.2. Zirconium and zirconium oxide.....	8
1.3. Methods of characterization.....	9
1.3.1. AR-XPS	10
1.3.2. In situ ellipsometry.....	11
1.4. Modelling of the oxide-film growth kinetics	12
1.5. Outline.....	12
2. QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA OF ZIRCONIUM AND ZIRCONIUM OXIDE.....	15
Abstract.....	15
2.1. Introduction	16
2.2. Theory: calculation of the Zr 3d spectrum.....	17
2.2.1. X-ray energy distribution	17
2.2.2. Core level main peak.....	17
2.2.3. Intrinsic energy loss	18
2.2.4. Extrinsic energy loss	19
2.2.5. Instrumental broadening	21
2.2.6. Total spectrum	21
2.3. Experimental.....	21
2.4. Results and discussion.....	22
2.5. Conclusions	29
Appendix A: Analytical solution of Eqs. (2.13) and (2.14)	30

3. THE INITIAL, THERMAL OXIDATION OF ZIRCONIUM AT ROOM TEMPERATURE	31
Abstract.....	31
3.1. Introduction	32
3.2. Experimental.....	33
3.2.1. Sample preparation	33
3.2.2. Thermal oxidation and XPS and ellipsometric analyses.....	34
3.3. Data Evaluation.....	35
3.3.1. XPS	35
3.3.2. Ellipsometry	39
3.4. Results and discussion.....	42
3.4.1. Oxide-film constitution	42
3.4.2. Oxide-film growth kinetics	45
3.4.3. Oxide-film composition	50
3.5. Conclusions.	53
4. EFFECT OF TEMPERATURE ON THE INITIAL, THERMAL OXIDATION OF ZIRCONIUM	55
Abstract.....	55
4.1. Introduction	56
4.2. Experimental details.....	57
4.3. Data evaluation.....	58
4.3.1. XPS	58
4.3.2. Ellipsometry	61
4.4. Results and discussion.....	62
4.4.1. Oxide-film constitution	62
4.4.1.1. Zr 3d spectra	62
4.4.1.2. O 1s spectra	64
4.4.2. Oxide-film growth.....	67
4.4.2.1. AR-XPS versus in situ ellipsometry	67
4.4.2.2. Oxide-film growth kinetics	70
4.4.2.3. Oxygen dissolution and oxide decomposition	72

4.4.3. Oxide-film composition	73
4.4.4. Oxide-film growth mechanisms.....	75
4.5. Conclusions	76
Appendix A. Calculation of oxide-sublayer thicknesses	78
5. THE MECHANISM OF LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF ZIRCONIUM.....	81
Abstract.....	81
5.1. Introduction	82
5.2. Theoretical background.....	83
5.2.1. Ion flux.....	86
5.2.2. Electron flux due to tunnelling.....	86
5.2.3. Electron flux due to thermal emission	87
5.3. Numerical procedure	88
5.4. Experiment versus model predictions	93
5.5. Conclusions	97
6. SUMMARY: THE INITIAL STAGES OF THE OXIDATION OF ZIRCONIUM.....	99
7. ZUSAMMENFASSUNG: ANFANGSSTADIEN DER OXIDATION VON ZIRKONIUM....	107
REFERENCES.....	115
LIST OF PUBLICATIONS.....	119
CURRICULUM VITAE	121
DANKSAGUNG	123

Chapter 6

Summary: The initial stages of the oxidation of zirconium

Thin zirconium-oxide films (< 10 nm) are of great technological importance for many application areas such as catalysis, microelectronics, surface coatings, because of their specific physical and chemical properties (e.g. high corrosion resistance, good thermal and mechanical stability, high dielectric constant, large band gap). In order to tailor the properties of such thin oxide films, as produced by e.g. thermal oxidation of bare Zr substrates, comprehensive knowledge is required on the oxidation process, i.e. on the growth mechanism(s) and the developing microstructure (i.e. morphology, crystallographic structure, chemical composition) as a function of the oxidation conditions.

In this study, the initial oxidation of bare polycrystalline Zr substrates has been investigated using angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (AR-XPS) and *in situ*, multi-wavelength ellipsometry for various oxidation conditions (i.e. oxidation time, partial oxygen pressure and temperature). All oxidation experiments were performed under controlled conditions in a UHV reaction chamber (RC; base pressure < 2.5×10^{-8} Pa), which is equipped with a multi-wavelength ellipsometer for *in situ* determination of the oxide-film growth kinetics. This chamber for thin oxide-film growth is directly coupled to the UHV chamber (base pressure < 5×10^{-8} Pa) for AR-XPS analysis. Due to its high reactivity with the ambient, the polycrystalline Zr substrates are always covered with a native oxide film (several nanometers thick) upon introduction into UHV. Therefore, the zirconium substrates were sputter-cleaned with 3 kV Ar⁺ ions prior to their oxidation (further designated as *bare* substrate). Subsequently, the samples were oxidized in pure O₂ gas at various temperatures (T) and partial oxygen pressures (p_{O_2}) within the ranges of 300 – 773 K and 1.3×10^{-7} – 1.3×10^{-4} Pa, respectively.

AR-XPS was applied to determine the thickness, constitution, and chemical composition of the grown oxide films. For the quantitative analysis of the measured XPS spectra, a correct description of the individual backgrounds of inelastic scattered electrons associated with each photoelectron line is required. To this end, a novel procedure for the reconstruction of the different spectral contributions to the measured XPS spectra has been

developed, which is based on the convolution of physically realistic functions for the X-ray energy distribution, the core-level main peak, the cross-sections for intrinsic and extrinsic excitations and instrumental broadening (Chapter 2). Surface effects have been accounted for by describing the material as a bulk substrate covered with a thin surface layer of the same material, but with different intrinsic and extrinsic photoelectron-excitation properties. Reconstruction of the measured Zr 3d XPS spectra recorded from Zr metal and ZrO₂ (see Figs. 6.1a and 6.1b, respectively) showed that, respectively, about 28% and 21% of the total intrinsic photoelectron intensity (i.e. as required in the quantification) is not contained in the main peaks, but in the associated surface and bulk plasmon peaks. This reconstruction method has been further adapted and applied to the measured Zr 3d XPS spectra recorded from the oxidized Zr substrates (i.e. Zr metal covered by a thin film of zirconium oxide). The thus obtained total primary zero loss (PZL) intensities of the resolved metallic and oxidic components have been used to determine the chemical composition (i.e. O/Zr-ratio), constitution and thickness of the grown oxide-films (Chapters 3 and 4).

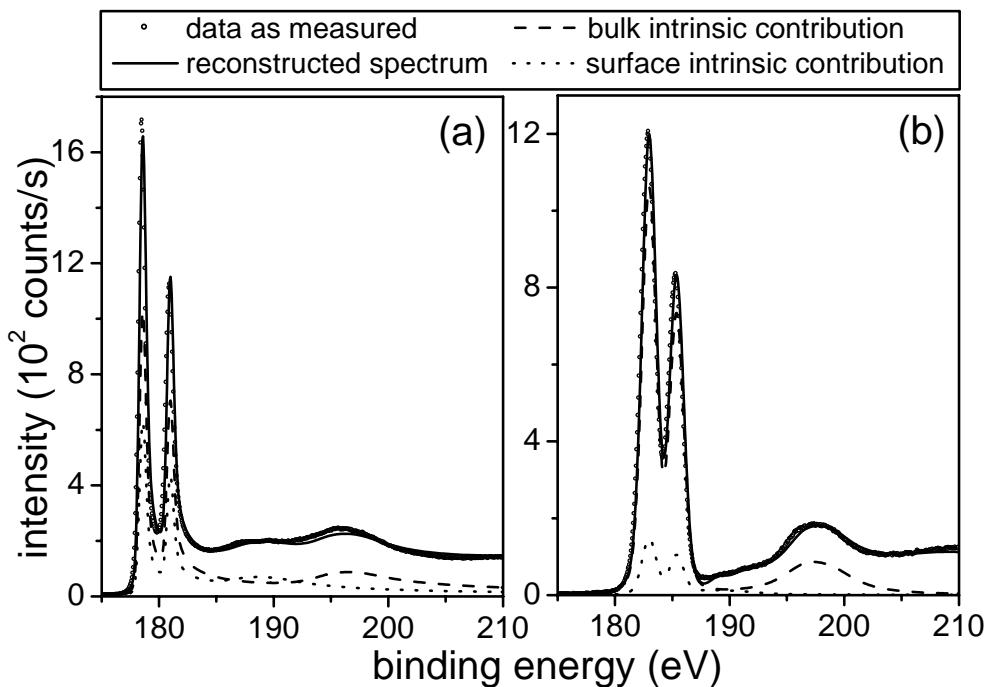


Figure 6.1. The experimental and calculated (i.e. reconstructed) Zr 3d XPS spectra of (a) zirconium metal and (b) zirconium oxide.

In situ, multi-wavelength ellipsometry was applied to determine the oxide-film growth kinetics, as well as the optical properties of the zirconium metal substrate and the Zr-oxide film. To this end, a model for the substrate-film system was constructed, which describes the measured changes in the ellipsometric parameters, Ψ and Δ , as a function of

oxidation time over the wavelength range from 300 to 700 nm. The measured ellipsometric data could only be accurately fitted by adopting a model that incorporates a Zr substrate covered with a double-layered oxide structure (see Fig. 6.2b), consisting of a bottom layer of non-stoichiometric Zr-oxide and a (surface adjacent) top layer of stoichiometric ZrO_2 (Chapters 3 and 4). The effective-depth distributions and individual sublayer thicknesses of the non-stoichiometric and stoichiometric oxide species within the developing oxide film, as established with ellipsometry, are in good agreement with the corresponding results as determined *independently* with AR-XPS (see below).

Application of the aforementioned techniques, and employing the appropriate methods in the quantification, led to the following results for the initial oxidation of bare, polycrystalline Zr substrates.

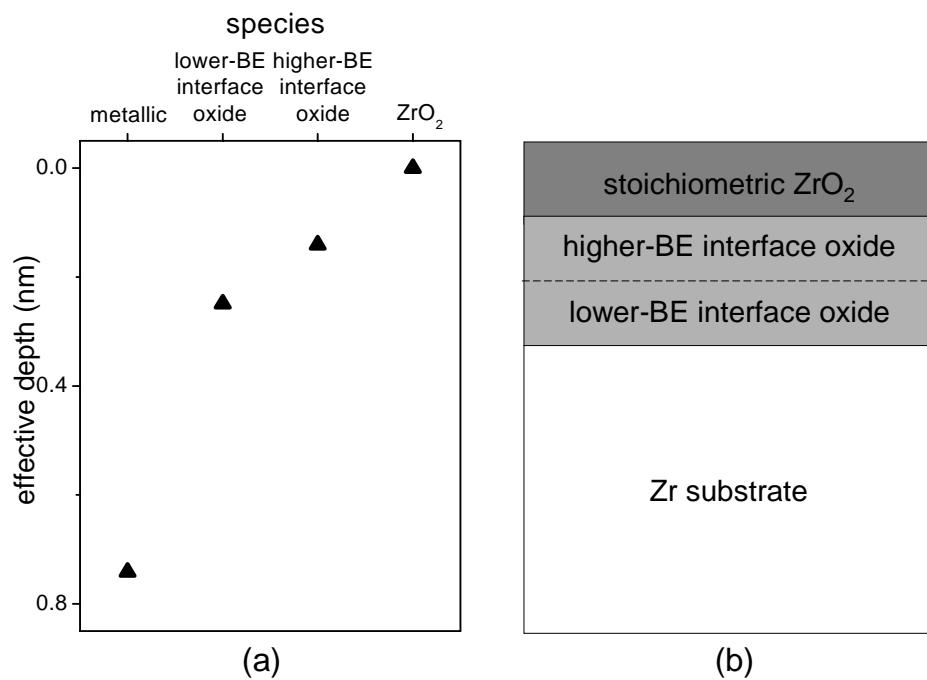


Figure 6.2. The constitution of a zirconium oxide film grown on the top of zirconium substrate by dry, thermal oxidation: (a) effective depth plot of the Zr substrate after oxidation for 7200 s at $T = 304\text{ K}$ and $p\text{O}_2 = 1.3 \times 10^{-5}\text{ Pa}$; (b) schematic representation of the oxide-film constitution, as evidenced from AR-XPS and *in situ* ellipsometry.

Detailed analysis of measured Zr 3d XPS spectra of the oxidized Zr substrates showed the presence of *three* different chemical species in the oxide film (see Fig. 6.2): one oxidic and two weaker suboxidic components (designated as ZrO_2 , lower-BE and higher-BE interface-oxide component, respectively). As evidenced from the analysis of the measured AR-XPS spectra by reconstruction of an effective depth plot (which provides a direct

indication of the effective depth of a given chemical species below the oxide-film surface; see Fig. 6.2a), the stoichiometric ZrO_2 species is located at the outer oxide surface, whereas both interface-oxide components are positioned at depths in between those of the Zr substrate and the outer surface region of stoichiometric ZrO_2 : the interface-oxide species with the lower BE value is located closer to the Zr substrate than the higher-BE interface-oxide species (Chapters 3 and 4) (Fig. 6.2). It is therefore concluded that the developing oxide films are constituted of stoichiometric ZrO_2 (*ZrO₂ component*) in combination with gradients of Zr-enrichment and O-deficiency in the region of the oxide-film adjacent to the metal/oxide interface. The degree of Zr-enrichment and O-deficiency decrease from the metal/oxide interface towards the oxide surface (*lower-BE interface-oxide component* → *higher-BE interface-oxide component*) (see Fig. 6.2).

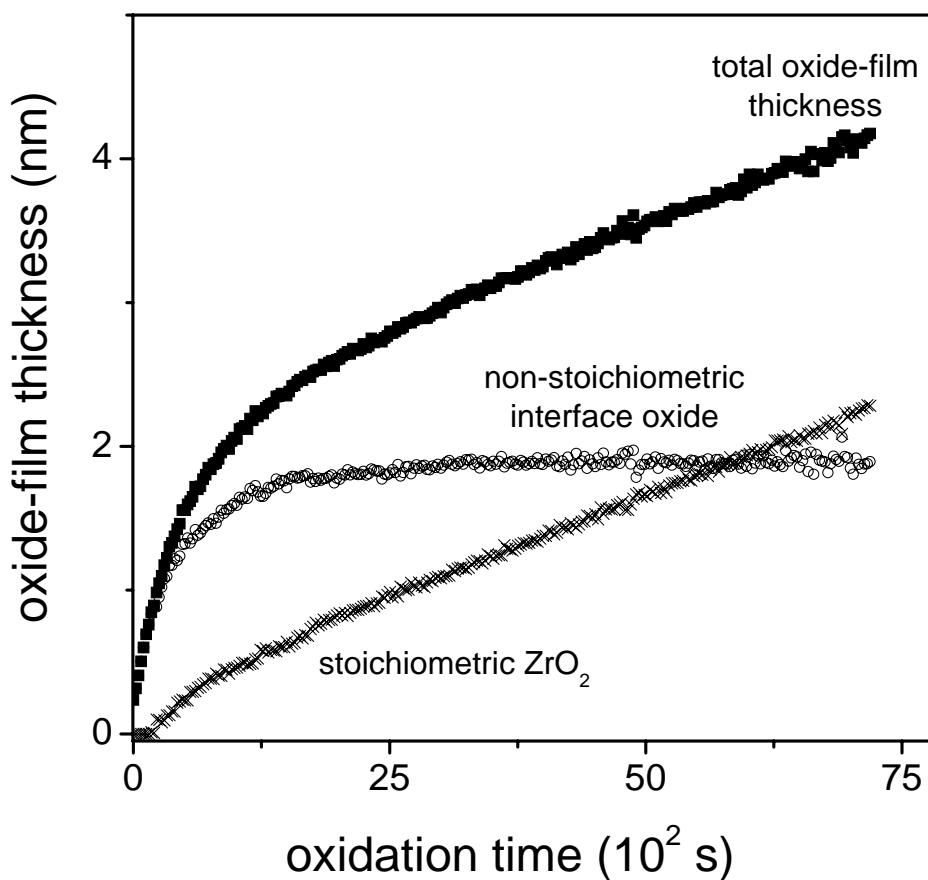


Figure 6.3. The total oxide-film thickness and corresponding individual thicknesses of the stoichiometric ZrO_2 top and non-stoichiometric oxide bottom sublayers, as a function of oxidation time, for the oxidation of the bare Zr substrate at 573 K and $p\text{O}_2 = 2 \times 10^{-6}$ Pa. The individual oxide growth curves were obtained from in situ, multi-wavelength ellipsometry. The ZrO_2 top sublayer and the Zr-enriched bottom sublayer correspond with the stoichiometric ZrO_2 and the sum of the lower-BE and higher-BE interface-oxide species as identified with AR-XPS, respectively (Fig. 6.2).

Two different oxide-film growth regimes have been recognised for the oxidation of the bare Zr substrate: a short, initial regime of very fast oxide-film growth, which is followed by a second stage of much slower, but continued oxide-film growth for oxidation temperatures higher than 423 K (Chapters 3 and 4 and Fig. 6.3).

As evidenced by both XPS and ellipsometry, initial oxide formation on the bare Zr substrate starts with the nucleation and rapid growth of a Zr-enriched and O-deficient Zr-oxide with an overall O/Zr-ratio of the oxide film lower than 2 (the initial O/Zr-ratio decreases with increasing temperature). At the onset of the second, slow oxidation stage, the growth rate of the non-stoichiometric oxide sublayer levels off, attaining a constant ‘limiting’ thickness that increases with increasing temperature (Chapter 4). Subsequent, continued (for $423 \text{ K} < T < 523 \text{ K}$) growth occurs by the approximately linear overgrowth of stoichiometric ZrO_2 (the constant growth rate increases with increasing temperature) (Fig. 6.3).

At elevated temperatures of $T > 573 \text{ K}$, the formation and continued growth of stoichiometric ZrO_2 competes with the dissolution and subsequent inward diffusion of oxygen into the Zr substrate that is accompanied by a partial decomposition of the developing oxide film (Chapter 4). The enhanced dissolution of O into the Zr substrate for $T > 573 \text{ K}$ is due to the associated increase of the maximum amount of oxygen that can be dissolved in $\alpha\text{-Zr}$ in combination with a significant increase of the oxygen dissolution rate for $T > 573 \text{ K}$.

The mechanism of initial oxide-film growth on the bare Zr substrate was investigated by modelling the kinetics of oxide-film growth as a function of the oxidation time, temperature and $p\text{O}_2$ (see Chapter 5). To this end, a couple current description for the fluxes of Zr cations and electrons (by both tunnelling and thermionic emission) in a homogeneous surface-charge field comprising the growing oxide film were considered, while adopting the oxide-oxygen work function (i.e. the energy difference between the bottom of the conduction band in the oxide and the O^- level of the adsorbed oxygen), the metal-oxide work function (i.e. the energy difference between the bottom of the conduction band in the oxide and the Fermi-level of the metal) and the rate-determining energy barrier for cation motion, as fit parameters. The calculated growth curves are in very good agreement with the experimental growth curves for the initial oxidation within the temperature and $p\text{O}_2$ ranges of $304 - 573 \text{ K}$ (for which the dissolution of oxygen into the Zr substrate can be neglected) and $1.3 \times 10^{-6} - 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, respectively (Fig. 6.4).

It follows that, for all $p\text{O}_2$ and temperatures studied, the oxide-film growth is limited by the electric-field enhanced migration of Zr cations into or through the developing oxide

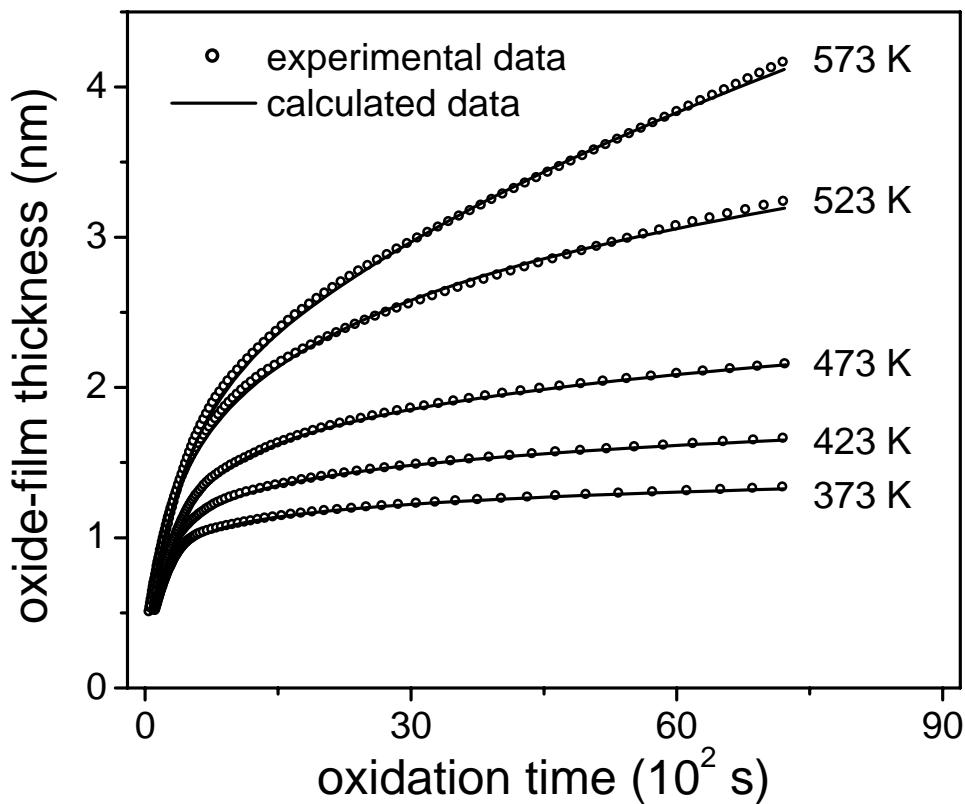


Figure 6.4. Oxide-film thickness as a function of oxidation time for zirconium oxidation at partial oxygen pressure $p\text{O}_2 = 2 \times 10^{-6}$ Pa and $T = 373, 423, 473, 523$ and 573 K. The fitted growth curves are represented by the lines; the experimental oxide-film thickness data (as determined from in situ ellipsometry) are represented by the open markers. The calculated growth curves have been obtained by adopting a coupled current description for the fluxes of Zr cations and electrons (by both tunnelling and thermionic emission) in a homogeneous surface charge field comprising the growing oxide film (and taking the rate-determining energy barrier for cation motion, and the metal-oxide and oxide-oxygen work functions, as fit parameters).

film. For oxide film thicknesses up to about 2 nm, electron tunnelling transport occurs at a much faster rate than the intrinsic ionic transport (with large, nearly equal forward and reverse electron tunnelling currents). Above this critical oxide-film thickness (and only for relatively elevated temperatures of $T \geq 523$ K, see Fig. 6.4), the net electronic current by tunnelling drops to zero, and the much slower electron transport by thermionic emission remains. Then, this electron transport by thermionic emission across the developing oxide film co-determines the growth rate, while the cation transport remains rate-limiting. The electric-field-assisted forward motion of cations into and through the developing oxide film becomes already strongly reduced during the initial, fast growth regime, because the strength of the established electric field due to the kinetic potential decreases with increasing oxide-film thickness. As indicated by the model calculations, the gradual transformation of the initially amorphous,

overall non-stoichiometric oxide film with increasing temperature into a crystalline oxide film predominantly constituted of crystalline ZrO₂ film (see chapters 3 and 4) is associated with a gradual increase of the rate-determining energy barrier for cation motion, as well as a gradual increase of the metal-oxide work function in combination with a decrease of the oxide-oxygen work function. A higher $p\text{O}_2$ for the oxidation at room temperature leads to an increase of the density of electron acceptor levels provided by adsorbed oxygen species at the oxide surface, which is accompanied by an increase of the density of chemisorbed, negatively charged oxygen species on the developing oxide surface during the initial growth regime. Consequently, the magnitude of the electric field due to the approximate Mott potential increases with increasing $p\text{O}_2$ for the oxidation at room temperature (resulting in an increase of the initial growth rate and an increase of the thickness attained at the onset of the slow growth stage).

Chapter 7

Zusammenfassung: Anfangsstadien der Oxidation von Zirkonium

Dünne Zirkoniumoxidschichten (< 10 nm) sind aufgrund ihrer spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften (z.B. guter Korrosionsschutz, gute thermische und mechanische Belastbarkeit, hohe dielektrische Konstante, große Bandlücke) von großer technischer Bedeutung in vielen Anwendungsgebieten wie Katalyse, Mikroelektronik oder Oberflächentechnik. Um die jeweils gewünschten Eigenschaften für diese dünnen Oxidschichten, die beispielsweise durch thermische Oxidation von blanken Zr-Substraten hergestellt werden, gezielt einstellen zu können, ist ein tiefgehendes Verständnis des Oxidationsprozesses erforderlich, z.B. der Wachstumsmechanismen und der sich ergebenden Mikrostruktur (sowie Morphologie, Kristallstruktur oder chemische Zusammensetzung) in Abhängigkeit der Oxidationsbedingungen.

Im Laufe dieser Arbeit wurden die Anfangsstadien der Oxidation von blanken, polykristallinen Zr-Substraten mit Hilfe winkelabhängiger Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (AR-XPS) und *in situ* Ellipsometrie mit mehreren gleichzeitig verwendeten Wellenlängen unter verschiedenen Oxidationsbedingungen (d.h. Oxidationszeit, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur) untersucht. Alle Oxidationsexperimente wurden unter kontrollierten Bedingungen in einer UHV Reaktionskammer durchgeführt (Basisdruck < 2.5×10^{-8} Pa), die mit einem Ellipsometer mit mehreren verwendeten Wellenlängen zur *in situ* Bestimmung der Wachstumskinetik der Oxidschicht ausgestattet ist. Diese Kammer für das Wachstum der dünnen Oxidschichten ist direkt mit der UHV Kammer (Basisdruck < 5×10^{-8} Pa) für die AR-XPS Analyse gekoppelt. Wegen der hohen Reaktivität mit der Umgebung sind polykristalline Zr-Substrate immer mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt (mehrere Nanometer dick), wenn sie in das UHV eingeführt werden. Um diese Schicht zu entfernen, werden die Zr-Substrate vor der Oxidation mit 3 kV Ar⁺ Ionen besputtert (im weiteren als *blank* Proben bezeichnet). Anschließend wurden die Proben in reinem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen (T) und Sauerstoffpartialdrücken (pO_2) zwischen 300 K und 773 K und $1.3 \times 10^{-7} - 1.3 \times 10^{-4}$ Pa oxidiert.

Mit Hilfe von AR-XPS wurden Dicke, Aufbau und Zusammensetzung der gewachsenen Oxidschichten bestimmt. Für die quantitative Analyse der gemessenen XPS

Spektren wird eine genaue Beschreibung des individuellen Untergrundes inelastisch gestreuter Elektronen zu jedem Photoelektronenpeak benötigt. Deshalb wurde eine neue Methode zur Rekonstruktion der verschiedenen Anteile des Spektrums aus dem gemessenen XPS Spektrum entwickelt, die auf der Faltung von physikalisch realistischen Funktionen für die Röntgenstrahlenverteilung, das Rumpfelektronenniveau des Hauptpeaks, die Streuquerschnitte für intrinsische und extrinsische Anregungen und die experimentelle Verbreiterung beruht (Kapitel 2). Oberflächeneffekte wurden durch die Beschreibung des Materials als ein Substrat, das mit einer dünnen Oberflächenschicht des selben Materials, aber mit unterschiedlichen Eigenschaften der intrinsischen und extrinsischen Photoelektronenanregung, bedeckt ist, berücksichtigt. Die Rekonstruktion der gemessenen Zr 3d XPS Spektren, die von metallischem Zr und von ZrO₂ aufgenommen wurden (siehe Abb. 7.1a bzw. 7.1b), hat gezeigt, dass ca. 28% bzw. 21% der gesamten intrinsischen Photoelektronenintensität (für die Quantifizierung erforderlich) nicht im Hauptpeak enthalten, sondern auf Oberflächen- und Volumenplasmonen verteilt sind. Diese Rekonstruktionsmethode wurde weiterentwickelt und auf alle gemessenen Zr 3d XPS Spektren übertragen und angewendet, die von den oxidierten Zr-Substraten (d.h. Zr-Metall bedeckt mit einer dünnen Schicht Zirkoniumoxid) aufgenommen wurden. Die so erhaltenen verlustfreien primären Intensitäten (PZL: Primary zero loss) der metallischen und oxidischen Komponenten wurden verwendet, um die chemische Zusammensetzung (d.h. das O/Zr-Verhältnis), die Konstitution und die Dicke der gewachsenen Oxidschichten zu bestimmen (Kapitel 3 und 4).

In situ Ellipsometrie mit mehreren Wellenlängen wurde benutzt, um die Wachstumskinetik der Oxidschichten sowie die optischen Eigenschaften von Zirkoniummetallsubstraten und Zr-Oxidschichten zu bestimmen. Hierzu wurde ein Modell für das Substrat-Schicht-System entwickelt das die gemessenen Änderungen in den ellipsometrischen Parametern Ψ und Δ als eine Funktion der Oxidationszeit in dem Wellenlängenbereich zwischen 300 und 700 nm beschreibt. Die gemessenen Ellipsometriedaten konnten nur durch ein Modell akkurat gefittet werden, das ein Zr-Substrat enthält, welches mit einer zweischichtigen Oxidstruktur bedeckt ist (siehe Abb. 7.2b). Diese enthält eine Unterschicht aus zwei unterschiedlichen unstöchiometrischen Zr-Oxiden und eine Oberschicht (nahe der Oberfläche) aus stöchiometrischen ZrO₂ (Kapitel 3 und 4). Die Anordnung der effektiven Tiefen und die einzelnen Unterschichtdicken der unstöchiometrischen und der stöchiometrischen Oxidspezies in der entstehenden

Oxidschicht, die mit Ellipsometrie ermittelt wurden, stimmen gut mit den entsprechenden Ergebnissen überein, die *unabhängig* davon mit AR-XPS gewonnen wurden (siehe unten).

Anwendung der oben erwähnten Techniken und Benutzen der geeigneten Quantifizierungsmethoden führten zu den folgenden Ergebnissen für die Anfangsstadien der Oxidation von blanken, polykristallinen Zr-Substraten:

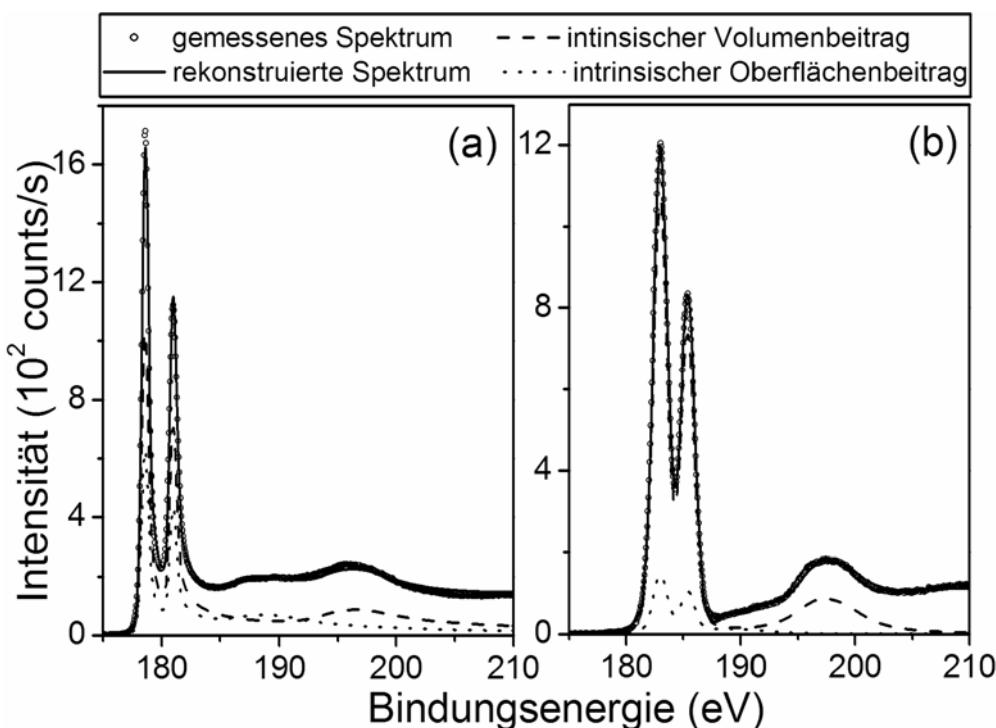


Abbildung 7.1. Die experimentellen und berechneten (d.h. rekonstruierten) Zr 3d XPS Spektren von (a) Zirkoniummetall und (b) Zirkoniumoxid.

Die detaillierte Analyse von gemessenen Zr 3d XPS Spektren des oxidierten Zr-Substrats zeigt die Anwesenheit von *drei* verschiedenen chemischen Spezies in der Oxidschicht (siehe Abb. 7.2): eine oxidische und zwei schwächere suboxidische Komponenten (bezeichnet als ZrO_2 , sowie Grenzflächenoxid mit niedrigerer bzw. höherer Bindungsenergie (BE)). Basierend auf den Ergebnissen der AR-XPS-Untersuchungen konnte eine Darstellung der effektiven Tiefen der verschiedenen Spezies entwickelt werden; dabei liegt das stöchiometrische ZrO_2 an der äußeren Oxidoberfläche, wogegen beide Grenzflächenoxide in einer Tiefe zwischen der des Zr-Substrats und der äußeren Oberflächenregion des stöchiometrischen ZrO_2 liegen: Das Grenzflächenoxid mit dem niedrigeren BE-Wert liegt näher am Zr-Substrat als das mit dem höheren BE-Wert (Kapitel 3 und 4) (Abb. 7.2). Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass sich die entstehende Oxidschicht zusammensetzt aus stöchiometrischem ZrO_2 und einem Bereich an der Metall-

Oxid Grenzfläche, in dem sich Gradienten von Zr-Anreicherung und O-Verarmung befinden. Die Ausmaße der Zr-Anreicherung und O-Verarmung fällen von der Metall-Oxid Grenzfläche hin zur Oxidoberfläche ab (siehe Abb. 7.2).

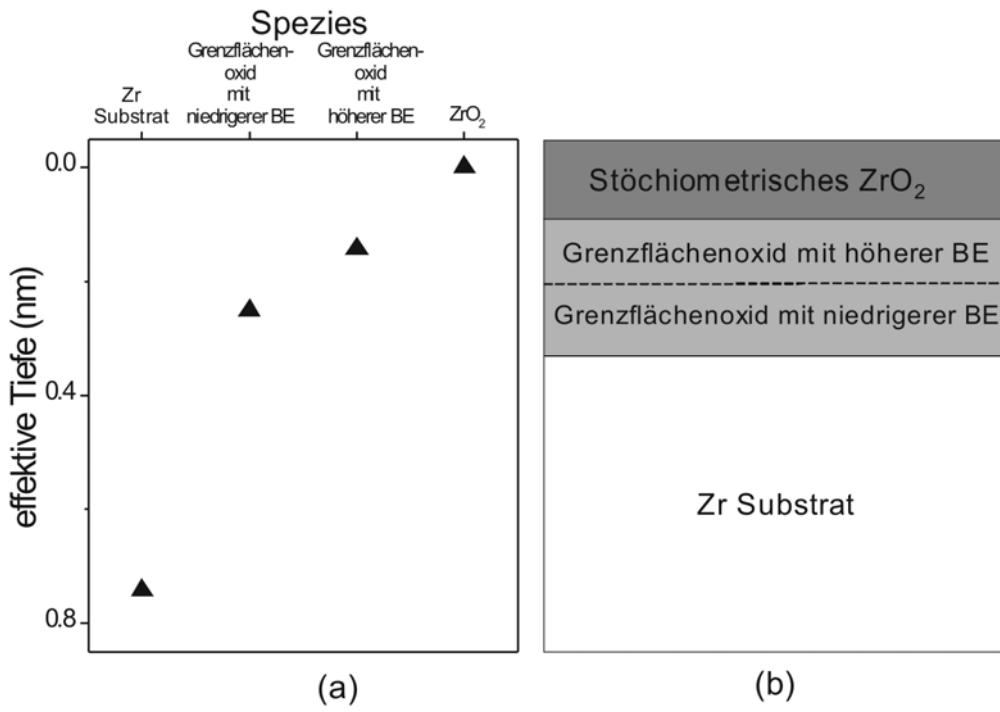


Abbildung 7.2. Der Aufbau einer Zirkoniumoxidschicht, die auf einem Zirkoniumsubstrat durch trockene, thermische Oxidation gewachsen ist: (a) Auftragung der effektiven Tiefe des Zr-Substrats nach der Oxidation für 7200 s bei $T = 304\text{ K}$ und $p\text{O}_2 = 1.3 \times 10^{-5}\text{ Pa}$; (b) Schematische Darstellung des Aufbaus der Oxidschicht, wie sie durch AR-XPS und in situ Ellipsometrie ermittelt wurde.

Zwei verschiedene Stadien des Oxidschichtwachstums wurden bei der Oxidation von blanken Zr-Substraten beobachtet: ein kurzes, anfängliches Stadium mit sehr schnellem Oxidschichtwachstum, auf das ein zweites Stadium mit viel langsameren aber kontinuierlichem Oxidschichtwachstum bei Oxidationstemperaturen größer als 423 K folgt (Kapitel 3 und 4).

Wie sowohl durch XPS als auch durch Ellipsometrie gezeigt wurde, beginnt die erste Oxidbildung auf dem blanken Zr-Substrat mit Keimbildung und schnellem Wachstum von einem Zr-Oxid, das mit Zr angereichert und an O verarmt ist, mit einem O/Zr-Verhältnis, das insgesamt kleiner als zwei ist (das anfängliche O/Zr-Verhältnis fällt mit steigender Temperatur ab). Zu Beginn des zweiten, langsamen Oxidationsstadiums fällt die Wachstumsrate der unstöchiometrischen Oxidunterschicht ab, wobei eine konstante, 'begrenzende' Dicke erreicht wird, die mit steigender Temperatur zunimmt (Kapitel 4). Dann

findet (nur für $423 \text{ K} < T < 523 \text{ K}$) kontinuierliches, etwa lineares Wachstum von stöchiometrischem ZrO_2 an der Oberfläche statt (die bezügliche Wachstumsrate nimmt mit steigender Temperatur zu).

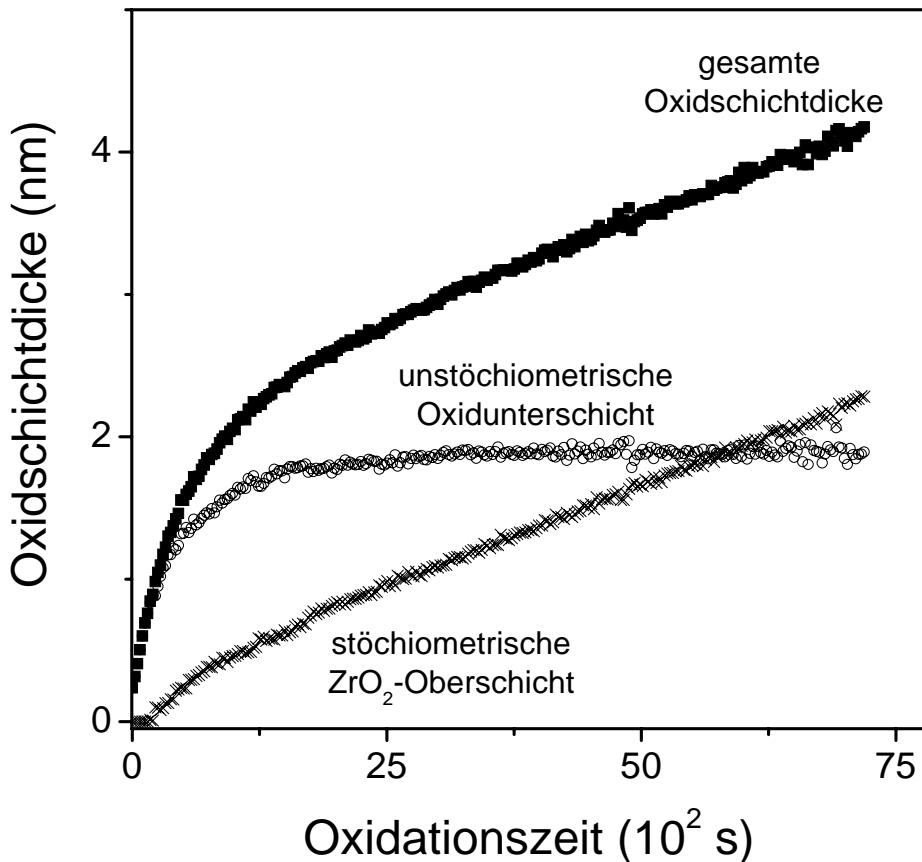


Abbildung 7.3. Die gesamte Oxidschichtdicke und die dazugehörigen Einzeldicken der stöchiometrischen ZrO_2 -Oberschicht und der unstöchiometrischen Oxidunterschicht als Funktion der Oxidationszeit für die Oxidation von blanken Zr-Substraten bei 573 K und $p\text{O}_2 = 2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Die einzelnen Oxidwachstumskurven wurden durch *in situ* Ellipsometrie mit mehreren verwendeten Wellenlängen erhalten. Die ZrO_2 -Oberschicht und die mit Zr angereicherte Unterschicht sind identisch mit dem stöchiometrischen ZrO_2 und der Summe der Grenzflächenoxide mit hoher und niedriger BE, die mit AR-XPS gefunden wurden (Abb.7.2).

Bei höheren Temperaturen von $T > 573 \text{ K}$ konkurrieren Bildung und kontinuierliches Wachstum von stöchiometrischem ZrO_2 mit der Aufnahme und ständigen Nachdiffusion von Sauerstoff in das Zr-Substrat, was mit einem teilweisen Abbau der entstehenden Oxidschicht einhergeht (Kapitel 4). Die erhöhte Aufnahme von O in das Zr-Substrat bei $T > 573 \text{ K}$ geschieht auf Grund der ansteigenden Menge von Sauerstoff, die

in α -Zr gelöst werden kann und einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff bei $T > 573$ K.

Der Mechanismus des anfänglichen Oxidschichtwachstums auf blanken Zr-Substraten wurde durch Modellierung der Kinetik des Oxidschichtwachstums als Funktion der Oxidationszeit, der Temperatur und des pO_2 untersucht (siehe Kapitel 5). Dafür wurde eine Beschreibung gekoppelter Ströme für die Flüsse von Zr-Kationen und Elektronen (durch Tunneln und thermionische Emission) unter Einfluss eines homogenen Oberflächenladungsfeldes innerhalb der wachsenden Oxidschicht betrachtet. Die Oxid-Sauerstoff-Austrittsarbeit (d.h. der Energieunterschied zwischen der unteren Grenze des Leitungsband in dem Oxid und dem O⁻-Niveau des adsorbiertem Sauerstoffs), die Metall-Oxid-Austrittsarbeit (d.h. der Energieunterschied zwischen der unteren Grenze des Leitungsbandes in dem Oxid und dem Fermi-Niveau des Metalls) und die Aktivierungsenergie für den Kationentransport wurden als Fitparameter verwendet. Für das Anfangsstadium des Oxidschichtwachstums in dem Temperaturbereich von 304 – 573 K (in dem die Auflösung von Sauerstoff in das Zr-Substrat vernachlässigt werden kann) und dem Druckbereich von 1.3×10^{-6} – 1.3×10^{-4} Pa stimmen die berechneten Wachstumskurven sehr gut mit den experimentellen Wachstumskurven überein (Abb. 7.4).

Es folgt, dass das Oxidschichtwachstum für alle untersuchten pO_2 und Temperaturen durch die Bewegung von Zr-Kationen in oder durch die wachsende Oxidschicht unter verstärktem Einfluss des elektrischen Feldes begrenzt ist. Für Oxidschichten von bis zu 2 nm, ist die Elektronentransportrate durch Tunneln viel höher als die intrinsische Ionentransportrate (und die Tunnelflüsse von Elektronen in beide Richtungen durch die wachsende Oxidschicht sind groß und etwa gleich). Oberhalb der kritischen Oxidschichtdicke (und nur für relativ hohe Temperaturen oberhalb 523 K, siehe Abb. 7.4) fällt der Nettotunnelstrom auf Null ab und nur der viel langsamere Elektronentransport durch thermionische Emission verbleibt. Ab dann wird der Elektronentransport durch thermionische Emission durch die wachsende Oxidschicht für die Schichtwachstumsrate *mitbestimmend*, während der Kationentransport unter Einfluss des elektrischen Feldes *geschwindigkeitslimitierend* bleibt.

Der Kationentransport in und durch die wachsende Oxidschicht unter Einfluss des elektrischen Feldes wird schon während des Anfangsstadiums mit sehr hoher Wachstumsrate stark reduziert, weil die Stärke des sich einstellenden elektrischen Feldes, zurückzuführen auf das kinetische Potential, mit zunehmender Oxidschichtdicke abnimmt. Der durch die Modellrechnungen gegebene Anstieg der Energiebarriere für die Kationenbewegung, so wie

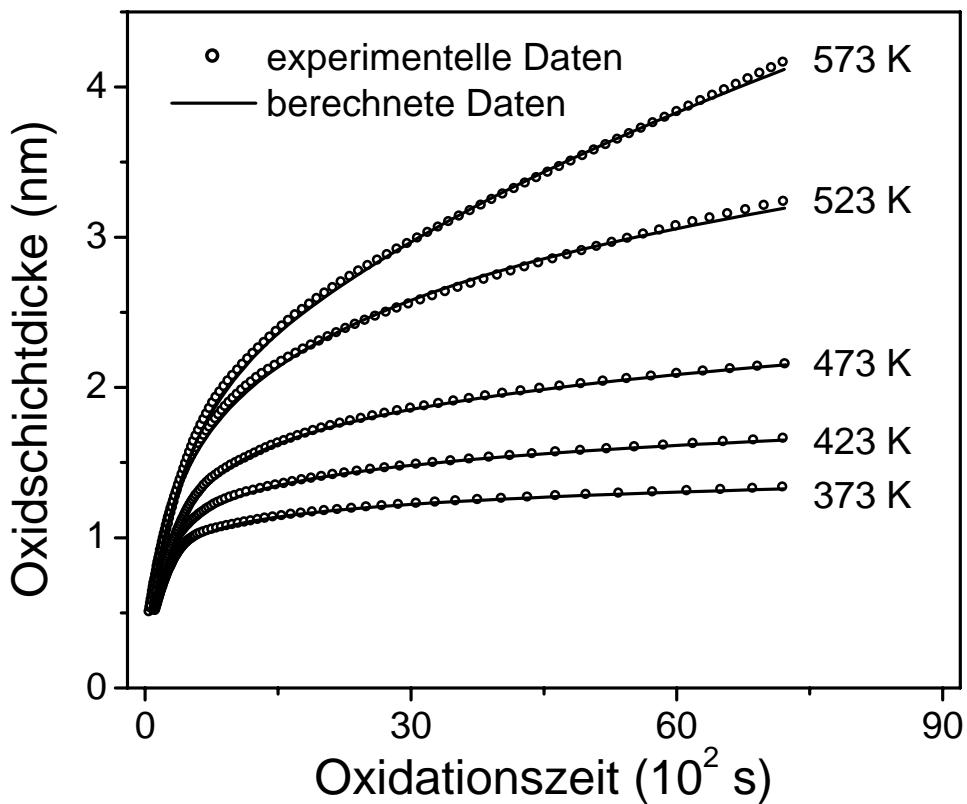


Abbildung 7.4. Oxidschichtdicke als Funktion der Oxidationszeit für die Oxidation von Zirkonium bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p\text{O}_2 = 2 \times 10^{-6}$ Pa und $T = 373, 423, 473, 523$ und 573 K. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die theoretischen Wachstumskurven; die offenen Kreise stellen die experimentellen Daten dar (die aus den in situ ellipsometrische Daten bestimmt wurden). Die theoretischen Wachstumskurven wurden mit Hilfe einer Beschreibung gekoppelter Ströme für die Flüsse von Zr-Kationen und Elektronen (durch Tunneln und thermionische Emission) unter Einfluss eines homogenen Oberflächenladungsfeldes innerhalb der wachsenden Oxidschicht berechnet. Die Oxid-Sauerstoff-Austrittsarbeit (d.h. der Energieunterschied zwischen der unteren Grenze des Leitungsbandes in dem Oxid und dem O⁻-Niveau des adsorbiertem Sauerstoffs), die Metall-Oxid-Austrittsarbeit (d.h. der Energieunterschied zwischen der unteren Grenze des Leitungsbandes in dem Oxid und dem Fermi-Niveau des Metalls) und die Aktivierungsenergie für den Kationentransport wurden dabei als Fitparameter verwendet.

der Anstieg der Metall-Oxid-Austrittsarbeit in Zusammenhang mit dem Abfall der Oxid-Sauerstoff-Austrittsarbeit, mit ansteigender Temperatur hängt mit der stufenweisen Umwandlung der anfänglich amorphen, insgesamt unstöchiometrischen Oxidschicht in eine Schicht von kristallinem ZrO₂ zusammen. Ein höherer Sauerstoffpartialdruck bei der Raumtemperaturoxidation führt zu einem Anstieg der Dichte der Elektronenakzeptorniveaus, die von adsorbierten Sauerstoffspezies an der Oxidoberfläche angeboten werden. Der Anstieg der Dichte der Elektronenakzeptorniveaus resultiert in einem Anstieg von chemisorbierten,

negativ geladenen Sauerstoffspezies an der wachsenden Oxidoberfläche während des Anfangsstadiums des Oxidschichtwachstums. Konsequenterweise steigt die Größe des elektrischen Feldes in der wachsenden Oxidschicht, zurückzuführen auf das kinetische Potential, bei Raumtemperaturoxidation mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck (wie belegt wird durch Anstiege von sowohl der anfänglichen Wachstumsrate als auch der Dicke, die zu Beginn des langsamen Wachstumsstadiums erreicht wird).