

Anfangszustände der Oxidation von
Fe-15%Cr Legierungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften der
Universität Dortmund, Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Diplom-Physiker Boris Hüning
geboren in Hamm/Westfalen

Referent: Prof. Dr. H.J. Grabke

Korreferent: Prof. Dr. J.P. Pohl

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf
Juni 2006

„...die Wahrheit liegt irgendwo dazwischen...“

Rydberg zu Wallander in

Die fünfte Frau, Henning Mankell, DTV

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf durchgeführt und von Herrn Prof. Dr. H.-J. Grabke betreut.

Herrn Prof. Dr. H.J. Grabke danke ich sehr herzlich für seine Unterstützung an der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Stratmann danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit in der Abteilung Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH.

Herrn Prof. J.P. Pohl danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Den Herren Dr. M. Rohwerder und Priv.-Doz. Dr. M. Spiegel danke ich herzlich für ihre Betreuung und Hilfsbereitschaft.

Herrn S. Borodin danke ich besonders herzlich für seine große Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. E. Park danke ich ganz herzlich für seine Unterstützung, viele Diskussionen und die Durchführung der ex-situ Untersuchungen.

Frau Dr. T. Liapina danke ich für die Durchführung der Oxidationsexperimente im Infrarotofen und viele interessante Diskussionen.

Herrn E. Torres danke ich für die Durchführung der Simulation des Systems $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$.

Frau B. Schaff und Herrn G. Bialkowski danke ich für Erstellung, Orientierung und Schneiden der Einkristallproben. Den Mitarbeitern des Instituts und der Abteilung Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Oxidation	5
2.1.1	Thermodynamik	5
2.1.2	Kinetik	9
2.1.3	Oxidation im Ultrahochvakuum	10
2.1.4	Oxidation in Gasatmosphären	14
2.2	Das System Eisen-Chrom	16
2.2.1	Das System Eisen-Chrom-Sauerstoff	16
2.2.2	Das System Eisen-Chrom-Sauerstoff-Stickstoff	16
2.3	Stand der Forschung	19
2.3.1	Oxidation von Fe und Fe-Cr-Legierungen	19
2.3.2	Auswertung von Tiefenprofilen	21
3	Experimentelles	23
3.1	Untersuchungsmethoden	23
3.1.1	Auger-Elektronenspektroskopie	23
3.1.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	27
3.1.3	Beugung niederenergetischer Elektronen	30
3.1.4	Röntgenbeugung	33
3.1.5	Rastertunnelmikroskopie	35
3.1.6	Raster-Elektronenmikroskopie	39
3.2	UHV-Apparatur	40
3.2.1	Präparationskammer mit AES und LEED	43

3.2.2	XPS	46
3.2.3	STM	46
3.2.4	Hochtemperatur-Reaktor	48
3.3	Der Infrarotofen	53
4	Probenpräparation und -oxidation	55
4.1	Legierungsherstellung und Probenpräparation	55
4.1.1	Schmelzen, Polykristalle und vorbereitende Schritte	55
4.1.2	Einkristalle	56
4.2	Oxidation im Rastertunnelmikroskop	59
4.3	Oxidation im Hochtemperaturreaktor	60
4.4	Oxidation/Nitrierung in der Präparationskammer	63
4.5	Auslagerung und Oxidation im Infrarotofen	63
5	Experimentelle Ergebnisse	65
5.1	Experimente im Rastertunnelmikroskop bei 400°C	65
5.1.1	Fe-15Cr(100)	65
5.1.2	Fe-15Cr(110)	77
5.1.3	Fe-15Cr(111)	87
5.2	Korrosionsexperimente in der Präparationskammer	98
5.2.1	Oxidation bei 800°C in O ₂	98
5.2.2	Nitrierung bei 800°C in N ₂	106
5.3	Oxidation für eine Minute im Hochtemperaturreaktor	107
5.3.1	N ₂ -H ₂ -H ₂ O bei 800°C	107
5.3.2	Ar-H ₂ -H ₂ O bei 800°C	132
5.4	Oxidationsexperimente im Infrarotofen	138
5.4.1	Einkristalle bei 400°C in N ₂ -5%H ₂ -122 vppm H ₂ O	138
5.4.2	Einkristalle bei 800°C in N ₂ -5%H ₂ -2,57 vppm H ₂ O	141
5.4.3	Einkristalle bei 800°C in N ₂ -5%H ₂ -122 vppm H ₂ O	141
5.5	Oxidation von Cl-bedeckten Einkristallen	145
5.5.1	Oxidation im Infrarotofen	146
5.5.2	Oxidation im Hochtemperaturreaktor	149
5.6	Simulation von Fe-15Cr(111)	156

6 Zusammenfassung und Diskussion	161
6.1 Probenpräparation	161
6.1.1 Oberflächensegregation bei Tempern im Vakuum	162
6.1.2 Facettierung der Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei Raumtemperatur	163
6.1.3 Kohlenstoffsegregation und -terminierung der Oberfläche von Fe-15Cr(111)	163
6.2 Oxidation	164
6.2.1 Oxidwachstum auf Fe-15Cr bei 400°C	164
6.2.2 Oxidation der kohlenstoffterminierten (111)-Oberfläche bei 400°C	165
6.2.3 Oxidwachstum bei 800°C in O ₂	166
6.2.4 Oxidwachstum bei 800°C in N ₂ -H ₂ -H ₂ O	167
6.2.5 Oxidwachstum bei 800°C in N ₂ -H ₂ -H ₂ O auf Cl-bedeckten Oberflächen	169
6.3 Simulation von Fe-15Cr(111)	169
6.4 Ausblick	170
Literatur	172

Liste der Abkürzungen

(100)	Kristallfläche senkrecht zum Vektor $(x,y,z) = (1,0,0)$ entspr. der Millerschen Indizierung (hkl)
$\langle 0-11 \rangle$	Richtung $(0,-1,1)$
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
eV	Elektronenvolt, Energieeinheit, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Fe-15Cr	Legierung mit 85 gew.% Fe (balance), 15 gew.% Cr
Fe ₈₅ Cr ₁₅	Legierung mit 85 at.% Fe, 15 at.% Cr
HTR	Hochtemperatur-(Hochdruck-)Reaktor
IR-Ofen	Infrarotofen
LEED	Beugung langsamer Elektronen / low energy electron diffraction
NTC / PTC	negativer / positiver Temperaturkoeffizient
REM / SEM	Rasterelektronenmikroskopie / Scanning Electron Microscopy
RTM / STM	Rastertunnelmikroskopie / Scanning Tunneling Microscopy (übliche Abkürzung)
RT	Raumtemperatur
UHV	Ultrahochvakuum
XPS / ESCA	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
vppm	Teilchen pro Million (Volumen)
XRD	Röntgenbeugung / X-ray diffraction

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Werkstoffe – und insbesondere deren Oberflächen – können auf verschiedene Art charakterisiert werden; die Wahl der hierzu verwendeten Untersuchungsverfahren hängt ganz wesentlich vom zeitlichen Rahmen ab, in dem Änderungen einer zu untersuchenden Eigenschaft auftreten, bzw. von ihrem räumlichen Umfang (Tiefe und laterale Ausdehnung des veränderten Bereichs der Probe). Daraus ergeben sich zwei ‚Fraktionen‘ mit teilweise gegensätzlichen Standpunkten in der wissenschaftlichen Gemeinschaft: Zum einen werden möglichst saubere Oberflächen unter Reinstbedingungen hergestellt, zur Reaktion gebracht und hochaufgelöst untersucht; auf der anderen Seite sind Korrosionsphänomene unter Prozeßbedingungen und die Klärung von Schadensfällen von Interesse. Im ersten Fall wird bei sehr kleinem Gesamtdruck bzw. sehr kleinen Partialdrücken der reaktiven Gasspezies gearbeitet, um auch kleine Prozessfortschritte zeitlich zu dehnen und so beobachten zu können. Im Gegensatz zu dieser Situation wird im zweiten Fall nah an realen Prozeßbedingungen gearbeitet und die Zusammensetzung des Reaktionsgases und Variation der Temperatur zur Steuerung der Reaktion benutzt.

In dieser Arbeit soll versucht werden, diese Lücke zu schließen, die im wesentlichen im Unterschied des Drucks der umgebenden Atmosphäre bei der Probenpräparation besteht („pressure gap“). Dazu werden exemplarisch an Eisen-Chrom-Legierungen Oxidationsexperimente bei sehr kleinen Drücken (Kap. 5.1.1 und 5.2.1), und bei Normaldruck in strömender Atmosphäre (Kap. 5.3) durchgeführt und die Ergebnisse schließlich miteinander verglichen. Es wird untersucht, ob und in wie weit die jeweiligen Ergebnisse aufeinander übertragbar sind. Eine

Übertragbarkeit der Ergebnisse ist nur dann möglich, wenn sich die geänderten Druckverhältnisse ausschließlich auf die Reaktionszeit und nicht auf die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung anderer Edukte auswirken; besonderes Augenmerk liegt daher auf Thermodynamik und Kinetik der Oxidationsreaktionen.

Korrosionsarme und rostfreie Stähle sind weithin bekannte Werkstoffe. Sie können sowohl austenitisches als auch ferritisches Gefüge aufweisen; hier sind besonders die ferritischen von Interesse, denn dieses Gefüge ist allgemein duktiler als das austenitische und daher besser formbar. Das Material kann magnetisch sein und ist aufgrund seines geringen Kohlenstoffgehalts nicht durch Wärmebehandlung härtbar. Die Hochtemperaturfestigkeit dieser Stähle ist niedriger als die austenitischer Stähle. In Kap. 2.3 werden Oxidationseigenschaften im Überblick der sehr umfangreichen Literatur beschrieben. Das eigene Augenmerk wurde auf sich ergebende Widersprüche im Zusammenhang mit der Oxidbildung unter verschiedenen Bedingungen gelegt und die hier verwendeten Methoden insbesondere in dieser Hinsicht hinterfragt.

Die verschiedenen verwendeten spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungsverfahren – und deren Grenzen – sind entsprechend umfangreich abgehandelt und in eigenen Kapiteln beschrieben (Kap. 3). Dem komplizierten und langwierigen experimentellen Aufbau des **Ultra**hoch-**V**akuum-Systems (UHV) bis hin zu seiner verlässlichen Nutzung kommt ein eigenes Kapitel zu (Kap. 3.2).

Anschließend werden die durchgeführten Experimente beschrieben und nach unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck getrennt voneinander dargestellt (Kap. 4.2-4.5). Die erhaltenen Ergebnisse an verschiedenen Einkristalloberflächen werden in Kap. 5 beschrieben und schließlich diskutiert (Kap. 6).

In dieser Arbeit wurde eine Legierung Fe–15Cr verwendet. Da hier das oberflächennahe Gefüge und seine Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurde, ist das System so einfach wie möglich gehalten und sei zugleich als Modellegierung ferritischer rostfreier Stähle verstanden, von der sich vielfältige Variationen im industriellen Bereich finden. Eine kurze Auswahl verschiedener Stähle und deren Zusammensetzung ist in Tab. 1.1 genannt.

Tabelle 1.1: ferritische u. austenitische Cr-Stähle

Stahl	Cr [gew.%]	weitere Legierungsbestandteile [gew.%]
1.4003 X2Cr11 X2CrNi12	10,5-12,5	0,3-1 Ni, Mn, Si, (P, C, S)
1.4016 X6Cr17	15,5-17,5	Si, Mn, (P, C, S)
1.4105 X4CrMoS18 X6CrMoS17	16,5-18,5	0,2-0,6 Mo, Mn, Si, S, (P, C)
1.4502 X8CrTi18	16,7-18,3	Mn, Si, Ti, (P, C, S)
1.4021 X20Cr13	12-14	Mn, Si, (P, C, S)
1.4301 X5CrNi18 10 stainl. steel 304	17,5-20	8,5-10 Ni, ≤ 2 Mn, ≤ 1 Si, $\leq 0,07$ C, (P, S)
1.4401 X5CrNiMo17 12 2 stainl. steel 316	16,5-18,5	10,5-13,5 Ni, 2-3 Mo, ≤ 2 Mn, ≤ 1 Si, $\leq 0,07$ C, (P, S)

- 1.4003 Verwendung in Fahrzeug- und Anlagenbau,
kostengünstig, korrosionsträge, gute Schweißbarkeit und Festigkeit,
nur kleine Gefügeänderungen im Wärmeeinflußbereich von
Schweißungen
- 1.4016 Verwendung in Nahrungsmittel- und Getränkeproduktion,
Heizungs- und Klimaanlagebau,
gute Tiefzieh-, Biegefähigkeit und Warmverformbarkeit auch bei
Blehdicken über 3 mm, Beständigkeit gegen Feuchtigkeit,
schwache Säuren und Laugen
- 1.4105 (AISI 430), Schwefel-Zusatz zwecks leichterer Zerspanung,
Magnetventile
- 1.4502 rost- und säurebeständig,
häufig Schweißzusatzwerkstoff

- 1.4021 Verwendung für Amaturen und in Turbinen- und Pumpenbau, (martensitisch), medizinische und chirurgische Instrumente, Wellen und Schiffsschrauben, stets vergütet und fein geschliffen, beständig gegen Wasser und Feuchtigkeit
- 1.4301 (V2A), beständig in chloridarmen Angriffsmitteln, allg. bis pH 4,5, Verwendung im Lebensmittel- und Bereich der landwirtschaftlichen Nahrungsmittelbearbeitung (Einschränkungen z.B. Weißwein, Senf), optimale Verarbeitungseigenschaften nach Wärmebehandlung bei 1000 – 1080°C, schweißbar, Warmumformung bei 1150 – 950°C
- 1.4401 (V4A), höhere allg. Beständigkeit als 1.4301, chem. Apparatebau, Kläranlagen, bevorzugt bei höheren Cl-Gehalten

Kapitel 2

Grundlagen

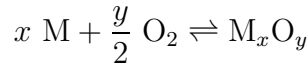
Korrosion von metallischen Werkstoffen unter Einsatzbedingungen, also eine das Werkstück schädigende chemische Reaktion mit der Umgebung, ist praktisch kaum vermeidbar. Durch das Wissen um die sich ergebenden chemischen Prozesse und eine entsprechende Wahl der verwendeten Materialien können diese jedoch – wenn auch begrenzt – in eine gewünschte Richtung, z.B. die Bildung einer schützenden Oxidschicht, gelenkt werden. Allerdings nur, wenn die ‚gewünschten‘ Bedingungen exakt bekannt sind – es kann sich immer eine Umgebung finden, in der ein Werkstück Schaden nimmt, teilweise schon durch kleine Abweichungen von den geplanten Einsatzbedingungen. Das macht sorgfältige Planung und Kontrolle nötig, um Anwesenheit von Oberflächenverunreinigungen und Heterogenitäten des Materials und damit evtl. überraschenden oder großen Schaden zu vermeiden.

2.1 Oxidation

2.1.1 Thermodynamik

Die Thermodynamik trifft eine Aussage darüber, welchen Zustand eine Reaktion im Gleichgewicht erreicht, also welche stabilen Produkte sich aus dieser Reaktion unter den gegebenen Bedingungen, Temperatur T und Aktivitäten a der beteiligten Komponenten ergeben. Die Reaktion eines Metalles M mit Sauerstoff zu

seinem Oxid läßt sich allgemein als



beschreiben. Der Zusammenhang mit der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 ist gegeben durch

$$\Delta G - \Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln k_1 \quad \text{mit} \quad k_1 = \frac{a_{\text{M}_x\text{O}_y}}{a_{\text{M}}^x \cdot p_{\text{O}_2}^{y/2}}$$

als Gleichgewichtskonstante. Der Zusammenhang zwischen Aktivität und Partialdruck des Sauerstoffs ist gegeben durch

$$a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} = \frac{p_{\text{O}_2}}{1} \quad \text{da} \quad p_{\text{O}_2}^0 = 1 \text{ bar}$$

Für den Fall chemischen Gleichgewichts gilt $\Delta G = 0$, was zu

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{M}_x\text{O}_y}}{a_{\text{M}}^x \cdot p_{\text{O}_2}^{y/2}} \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{O}_2} = \left(\frac{a_{\text{M}_x\text{O}_y}}{a_{\text{M}}^x} \right)^{\frac{2}{y}} \exp \left(\frac{2 \Delta G^0}{y R \cdot T} \right) \quad (2.1)$$

führt. Mit der Aktivität 1 für reine, feste Phasen ergibt sich

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{mit} \quad K = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{y/2}}$$

und somit

$$\Delta G^0 = \frac{y}{2} R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2} \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{O}_2} = \exp \left(\frac{2 \Delta G^0}{y R \cdot T} \right) \quad (2.2)$$

mit R als der allg. Gaskonstanten und der Temperatur T in K. Die zur Berechnung von ΔG^0 benötigten Bildungsenthalpien der beteiligten Komponenten sind in Tabellenwerken zur Thermodynamik zusammengefaßt oder werden mit Computerprogrammen berechnet ([1–4]). Abb. 2.1 zeigt eine Darstellung von T gegen ΔG in einem sog. Ellingham-Richardson Diagramm. Daraus ergeben sich Geraden mit einer Steigung $R \cdot \ln p_{\text{O}_2}$, die es erlauben, die Bildungsdrücke der jeweiligen Oxide aus dem Schnitt mit der Isobaren der jeweiligen Atmosphäre direkt abzulesen [5]; zugrunde liegend müssen nur die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie und das jeweilige Massenwirkungsgesetz bekannt sein (Tab. 2.2).

Da in Legierungen die Aktivität der Legierungselemente $a_{\text{Cr,Fe}} < 1$ ist, erhöht sich der Bildungsdruck des jeweils gleichen Oxides, was sich an Glg. 2.1 erkennen läßt. Der Bildungsdruck eines Mischoxids liegt hingegen unter dem des reinen

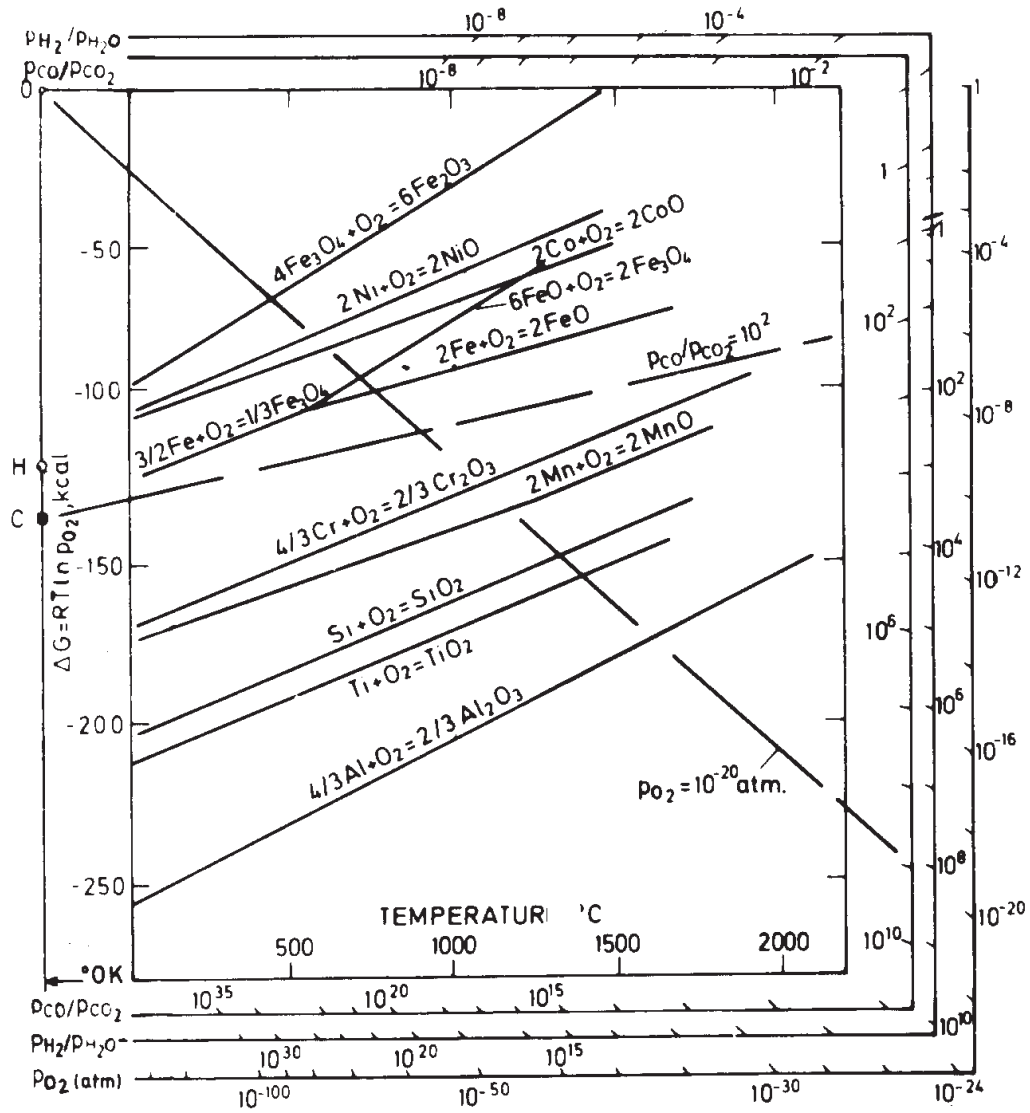


Abbildung 2.1: Ellingham-Richardson Diagramm zeigt Bildungsdrücke verschiedener Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur in CO/CO₂, H₂/H₂O und O₂ [5]

Oxids, denn in diesem Fall ist $a_{(\text{Fe,Cr})_x\text{O}_y} < 1$, was p_{O_2} herabsetzt. Die zur Oxidbildung nötigen Sauerstoffdrücke sind derart klein, daß in diesem Bereich liegende Werte nur im Gleichgewicht von Gasgemischen eingestellt werden können. Sie ergeben sich aus den Werten der Gibbs'schen freien Enthalpie der Tab. 2.1.

Tabelle 2.1: Reaktionsenthalpien und entspr. Bildungsdrücke der Oxide [3]

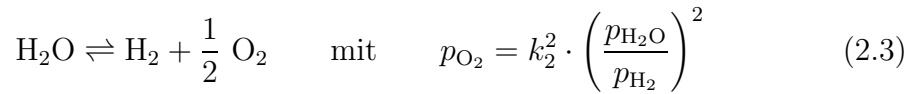
	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
$\Delta G_{400^\circ\text{C}}^0$ [kJ/mol]	-959,231	-220,234	-891,136	-642,488
$p_{\text{O}_2}^{400^\circ\text{C}}$ [bar]	$2,4 \cdot 10^{-50}$	$6,6 \cdot 10^{-35}$	$2,6 \cdot 10^{-35}$	$5,8 \cdot 10^{-34}$
$\Delta G_{800^\circ\text{C}}^0$ [kJ/mol]	857,349	-194,182	-770,158	-542,229
$p_{\text{O}_2}^{800^\circ\text{C}}$ [bar]	$6,9 \cdot 10^{-28}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$5,5 \cdot 10^{-19}$	$7,6 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 2.2: Bildungsdrücke der Oxide bei verschiedenen Temperaturen und Gleichgewichtskonstante k_2^2 zur Oxidation in H₂O/H₂ [4]

	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 p_{\text{O}_2}$
100°C	$1,40 \cdot 10^{-97}$	$4,93 \cdot 10^{-68}$	$5,47 \cdot 10^{-70}$	$4,31 \cdot 10^{-68}$	$9,01 \cdot 10^{-64}$
200°C	$3,70 \cdot 10^{-75}$	$2,74 \cdot 10^{-52}$	$1,69 \cdot 10^{-53}$	$7,14 \cdot 10^{-52}$	$2,19 \cdot 10^{-49}$
300°C	$1,39 \cdot 10^{-60}$	$4,52 \cdot 10^{-42}$	$8,50 \cdot 10^{-43}$	$2,42 \cdot 10^{-41}$	$5,54 \cdot 10^{-40}$
400°C	$2,36 \cdot 10^{-50}$	$6,58 \cdot 10^{-35}$	$2,64 \cdot 10^{-35}$	$5,76 \cdot 10^{-34}$	$2,40 \cdot 10^{-33}$
500°C	$8,89 \cdot 10^{-43}$	$1,31 \cdot 10^{-29}$	$8,89 \cdot 10^{-30}$	$1,62 \cdot 10^{-28}$	$2,07 \cdot 10^{-28}$
600°C	$6,06 \cdot 10^{-37}$	$1,59 \cdot 10^{-25}$	$1,52 \cdot 10^{-25}$	$2,49 \cdot 10^{-24}$	$1,36 \cdot 10^{-24}$
700°C	$2,59 \cdot 10^{-32}$	$2,80 \cdot 10^{-22}$	$3,39 \cdot 10^{-22}$	$5,14 \cdot 10^{-21}$	$1,51 \cdot 10^{-21}$

Oxidationsexperimente wurden in dieser Arbeit bei 400 bzw. 800°C in-situ durch Dosieren von O₂ und ex-situ durch Sättigung des Gasstroms aus N₂-H₂ in Oxalsäure/Oxalsäuredihydrat und Einstellung eines entsprechenden Verhältnisses H₂O/H₂ durchgeführt. Experimentell werden das Verhältnis N₂/H₂ und der Taupunkt, resp. der Wasseranteil (Tab. 4.2, S. 61), eingestellt, woraus sich im Gleichgewicht ein temperaturabhängiger p_{O_2} nach Gleichung 2.3 ergibt, da die

Gleichgewichtskonstante abhängig von der Temperatur ist ($k_2 = f(T)$)



$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2 \cdot \exp \left(-\frac{2 \cdot \Delta G}{R \cdot T} \right)$$

Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (2.3) sind in Tab. 2.2 dargestellt, Werte des Sauerstoffpartialdrucks (in der Gasphase der hier verwendeten Atmosphären) sind in Tab. 4.3 und 4.4, S. 62 ff. wiedergegeben.

In komplexen Gasatmosphären sind die einzelnen Partialdrücke der vorhandenen Komponenten für die Bildung entsprechender Produkte entscheidend. Die Berechnung der im Gleichgewicht bei Reaktionstemperatur herrschenden Verhältnisse in der Gasphase ist nur iterativ möglich, da die einzelnen Gleichgewichte voneinander abhängen. Zur Berechnung der Gesamtgleichungen wurde das Computerprogramm Factsage verwendet [3].

In einer Atmosphäre, die O_2 und N_2 enthält, kann Bildung von Oxiden bzw. Nitriden durchaus in Konkurrenz zueinander ablaufen; Oxide sind jedoch stabiler als Nitride (Tab. 2.1 und 2.3). Dieser Umstand wird in Kap. 2.1.4 für die Oxidation in Formiergas bei unterschiedlichen Taupunkten genauer untersucht.

Tabelle 2.3: Reaktionsenthalpien und entspr. Bildungsdrücke der Nitride [3]

	Cr_2N	CrN	Fe_4N	Fe_2N
$\Delta G_{400^\circ\text{C}}^0$ [kJ/mol]	-74,089	-63,748	22,024	28,730
$p_{\text{N}_2}^{400^\circ\text{C}}$ [bar]	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^4$
$\Delta G_{800^\circ\text{C}}^0$ [kJ/mol]	-46,175	-34,555	42,552	48,986
$p_{\text{N}_2}^{800^\circ\text{C}}$ [bar]	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$

2.1.2 Kinetik

Die in Abs. 2.1.1 durchgeführten Überlegungen gelten im thermodynamischen Gleichgewicht. Deren Ergebnisse sagen aus, ob die gebildeten Oxide unter den

jeweiligen Reaktionsbedingungen stabil sind, also ob sie entstehen oder zerfallen sollten. Die Kinetik hingegen macht Aussagen über die Geschwindigkeit der chem. Reaktion, durch die Oxide, allg. Reaktionsprodukte, gebildet werden. Setzt sich eine Reaktion aus verschiedenen Teilreaktionen zusammen, ist die langsamste geschwindigkeitsbestimmend. Bei einer Oxidation handelt es sich um eine Gas-Metall-Reaktion (heterogene Reaktion), die sich in die unabhängigen Teilschritte

- Antransport aus der Gasphase
- Dissoziation des Moleküls und Adsorption bzw. Chemisorption von Sauerstoff
- evtl. Abtransport der verbliebenen Spezies ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 \uparrow + \frac{1}{2}\text{O}_2$)
- Sättigung der Sauerstoffbedeckung und der Metallmatrix mit gelöstem O
- Bildung von Oxidkeimen, die zusammenwachsen, und schließlich
- Schichtwachstum

zerlegen läßt [6]. Schon aus dieser systematischen Betrachtung der Reaktionsschritte ergeben sich grundlegende Unterschiede zwischen Oxidation im Vakuum und der in einer komplexen Gasatmosphäre.

2.1.3 Oxidation im Ultrahochvakuum

Oxidation im Ultrahochvakuum findet in dieser Arbeit statt durch Einstellung eines Drucks molekularen Sauerstoffs relativ zum Basisdruck des Systems (Bereich 10^{-11} mbar). Dieser Druck liegt mit

$$p_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-9} \dots 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

- bis zu fünf Größenordnungen **über** dem aller anderen Gasspezies, die in der Vakuumkammer verblieben sind, und
- mindestens neun Größenordnungen **unter** Atmosphärendruck.

Damit sind die hier vorliegenden Reaktionsbedingungen zugleich

- weit von einem chemischen Gleichgewicht entfernt, denn über der Oberfläche befindet sich nahezu keine Atmosphäre, mit der sie in eine dynamische Hin- und Rückreaktion eintreten könnte, aber
- bestmöglich definiert, denn der Antransport der reaktiven Spezies zur Probenoberfläche ist sehr klein, wodurch Adsorption und Desorption in einem Gleichgewicht stehen können.

Die Verhältnisse können durch die Flächenstoßrate $\frac{dN}{dt}$ ausgedrückt werden, die direkt proportional zum Druck p ist und in zwei Teile zerlegt werden kann:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$$

$$\frac{dN_{\text{ad}}}{dt} = k_{\text{ad}} \cdot N_{\text{mono}} (1 - \theta) \cdot p \quad \text{mit} \quad \theta = \frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{mono}}}$$

$$\frac{dN_{\text{des}}}{dt} = k_{\text{des}} \cdot N_{\text{mono}} \theta$$

Diese Zerlegung der Stoßrate in adsorbierenden und desorbierenden Anteil stammt von I. Langmuir; N_{mono} steht für die Anzahl von Teilchen zur Bildung einer Monolage, N_{ad} für die Anzahl adsorbierter (adsorbierender) und N_{des} für die Anzahl desorbierender Teilchen. Darin ist die Annahme enthalten, daß die Desorption unabhängig vom Umgebungsdruck ist; beide Konstanten k_{ad} und k_{des} sind abhängig von Temperatur und von spezifischen Bindungskräften der Oberfläche, haben aber unterschiedliche Dimensionen $[k_{\text{ad}}] = (\text{bar} \cdot \text{s})^{-1}$ bzw. $[k_{\text{des}}] = \text{s}^{-1}$.

Indem man beide Raten gleichsetzt, erhält man die Langmuirsche Adsorptionsisotherme

$$N = N_{\text{mono}} \frac{p}{\frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ad}}} + p}$$

Für $p \rightarrow 0$ geht N linear gegen Null und für $p \rightarrow \infty$ asymptotisch gegen eins, womit das Henry-Gesetz erfüllt ist und maximal eine monomolekulare Bedeckung erreicht wird, was einer vollständig reversiblen Physisorption unter Ausbildung schwacher van der Waals-Bindungen entspricht (Abb. 2.2).

$$p = K_{\text{H}} \cdot c_{\text{W}}$$

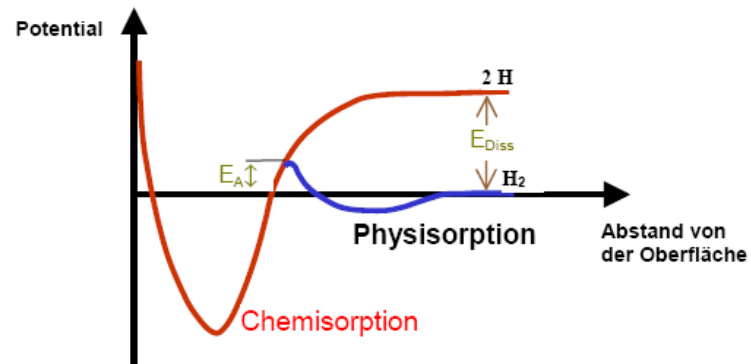


Abbildung 2.2: Physi- und Chemisorptionsenergien als Funktion des Abstands von der Oberfläche für ein zweiatomiges Molekül

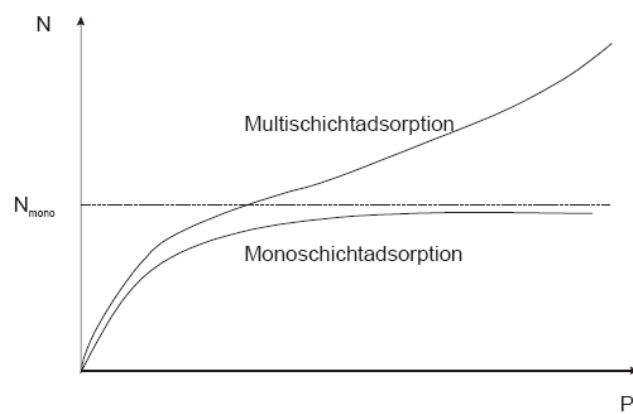


Abbildung 2.3: BET- und Langmuirsche Adsorptionsisothermen

mit p Partialdruck einer Gaskomponente, c_W deren Konzentration (eigentlich in Wasser) und K_H der Henry-Koeffizient. Unter anderem kann mit Korrekturen von Brunauer, Emmett und Teller das Modell hin zu Mehrschichten erweitert werden (Abb. 2.3). Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche $O_A = N_{\text{mono}} \cdot A_1$ ist weiterhin möglich, da ein Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge, Gasdruck und Monoschichtbedeckung gegeben ist durch

$$N = \frac{N_{\text{mono}} \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \left(1 + \frac{p}{p_0} (C - 1)\right)}$$

Verwendet man statt der Teilchenzahl N die Adsorptionsmolalität $\gamma = \frac{N}{N_A \cdot m_{\text{Ads}}}$ mit m_{Ads} als Masse des Adsorbens und N_A als Avogadro'scher Zahl, ergibt sich die Gleichung einer Geraden

$$\frac{p}{(p_0 - p)\gamma} = \frac{1}{C\gamma_{\text{mono}}} + \frac{C - 1}{C\gamma_{\text{mono}}} \cdot \frac{p}{p_0}$$

mit Ordinatenabschnitt $a = \frac{1}{C\gamma_{\text{mono}}}$ und Steigung $b = \frac{C-1}{C\gamma_{\text{mono}}}$. Daraus lassen

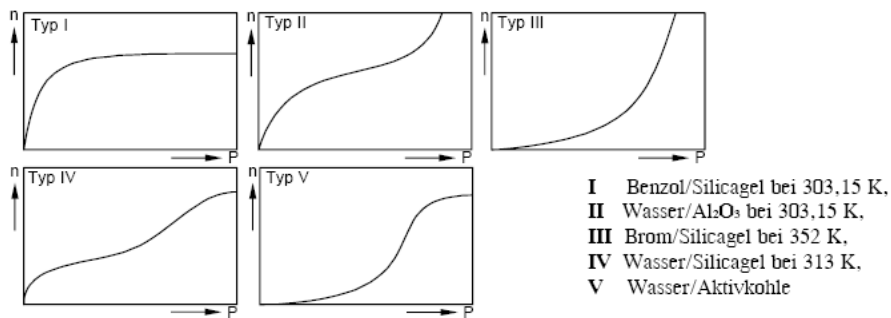


Abbildung 2.4: verschiedene Adsorptionsisothermen

sich die BET-Konstante C des Adsorbats und die Monoschichtkapazität γ_{mono} zu $C = 1 + \frac{b}{a}$ und $\gamma_{\text{mono}} = \frac{1}{a+b}$ bestimmen. Auf diese Weise lassen sich zwar kompliziertere Adsorbatschichten beschreiben, höhere Bindungsenergien und Chemisorption sind aber noch nicht erfasst; es gibt einen sog. BET-Bereich, in dem sich Fehler recht gut kompensieren: $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,3$.

Darüber kommt man zur Grenze der Anwendbarkeit der in den Vakuumwissenschaften gebräuchlichen Einheit der ‚Begasung‘ bzw. Dosis, die sich aus Integration von $\frac{dN}{dt}$ über die Zeit ergibt:

$$1\text{L(Langmuir)} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$$

Die Einheit selbst deutet an, daß Prozesse unter UHV-Bedingungen im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ablaufen und nur das Produkt aus Druck und Zeit als Äquivalent der Begasung wichtig ist. Dies gilt, solange die Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und keine höherenergetischen Wechselwirkungen auftreten (weder Gas-Probe noch Gas-Gas). Typischerweise ergibt ein Langmuir etwa eine monomolekulare Lage adsorbierten Gases. Bei einem Adsorptionskoeffizienten k_{ad} von eins ergeben sich erst bei Drücken im unteren Bereich 10^{-10} mbar ausreichend lange Zeiten bis zur erneuten Kontamination und um Experimente an gleichbleibend sauber bleibenden Flächen durchführen zu können:

Druck [mbar]	Zeit
$1 \cdot 10^{-6}$	0,75 s
$1 \cdot 10^{-8}$	75 s = 1,25 min
$1 \cdot 10^{-10}$	7500 s = 2 h

2.1.4 Oxidation in Gasatmosphären

In Infrarotofen und Hochtemperaturreaktor erfolgt die Reaktion an der Probenoberfläche in einer strömenden Gasatmosphäre. In dieser Arbeit wurden Gemische aus $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ verwendet. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ zu Gunsten des Sauerstoffs, der mit der Probe reagieren kann. Abb. 2.5 zeigt die Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks vom Wasserstoffanteil der Atmosphäre bei Taupunkten -40 und -70°C für eine Reaktion bei 800°C .

In Stickstoff als Trägergas besteht in Konkurrenz zur Oxidation ebenfalls die Möglichkeit der Nitrierung; mit max. 90% N_2 entsprechend $p_{\text{N}_2} = 9 \cdot 10^{-1}$ bar sind die Bildungsdrücke beider Chromnitride überschritten und deren Bildung somit thermodynamisch möglich.

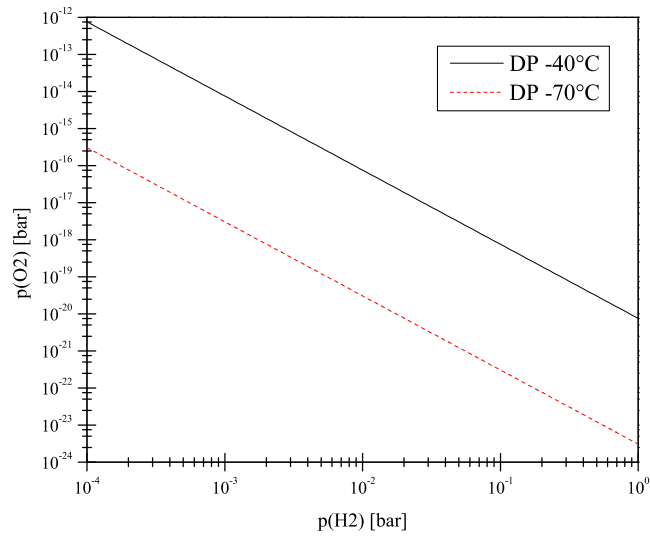


Abbildung 2.5: Gleichgewichtsdruck p_{O_2} als Funktion von p_{H_2} für Taupunkte -40°C und -70°C bei 800°C

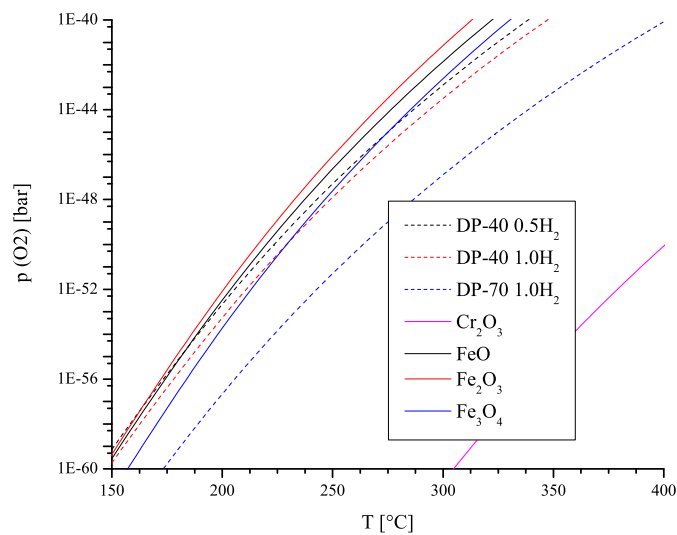


Abbildung 2.6: Bildungsdrücke der Oxide und p_{O_2} für verschiedene Wasserstoffgehalte und Taupunkte (DP) der Gasatmosphäre in Abhängigkeit von T

2.2 Das System Eisen-Chrom

Sowohl Eisen als auch Chrom kristallisieren kubisch raumzentriert (krz bzw. bcc). Ihre Elementarzellen sind mit $a(\alpha\text{-Fe}) = 2,866 \text{ nm}$ und $a(\text{Cr}) = 2,883 \text{ nm}$ ähnlich groß [7, 8]; wie auch die Dichten $\rho(\alpha\text{-Fe}) = 7,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und $\rho(\text{Cr}) = 7,15 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Bei der hier vorliegenden Legierungszusammensetzung von 85% Fe zu 15% Cr ist Chrom im Eisengitter gelöst und homogen verteilt. Bei Chromüberschuß bildet sich ein entsprechender Mischkristall aus Fe in Cr; im Bereich zwischen etwa 43 und 48% Chrom liegt eine σ -Phase vor, die im Bereich zwischen 38 und 55% Cr mit dem krz-Gitter gemischt ist. Für Eisen-Chrom-Legierungen finden sich unterschiedliche Werte der Gitterkonstanten in der Literatur: $a = 2,876 \text{ nm}$ [9], $a = 2,859 \text{ nm}$ [10].

2.2.1 Das System Eisen-Chrom-Sauerstoff

Legierungen von Eisen und Chrom bilden bei Oxidation M_2O_3 , das einer Mischung von M aus Fe und Cr entsprechen kann. Bei ausreichend hohem Chromgehalt bildet sich das Chromoxid Eskolaits, Cr_2O_3 , das Korundstruktur besitzt und das einzige stabile Oxid des Chroms ist. In hexagonal dichtester Kugelpackung des Sauerstoffs sind $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken geordnet mit Chrom besetzt. Bei hohen Temperaturen über 950°C kann auch CrO_3 auftreten, das flüchtig ist.

Die rhomboedrische Elementarzelle des Eskolaits ist charakterisiert durch $a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 4,958 \text{ nm}$, $c(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 13,59 \text{ nm}$ und hat eine Dichte von $\rho = 5,18 \text{ g/cm}^3$ [11].

2.2.2 Das System Eisen-Chrom-Sauerstoff-Stickstoff

Im System Fe–Cr–O–N kann neben Oxid- auch Nitridbildung auftreten. Abb. 2.8 weist bei Sauerstoffpartialdrücken unter $p_{\text{O}_2} \leq 5 \cdot 10^{-26} \text{ bar}$ und Stickstoffgehalten über 0,8% einen Mischbereich von Cr_{met} und CrN auf.

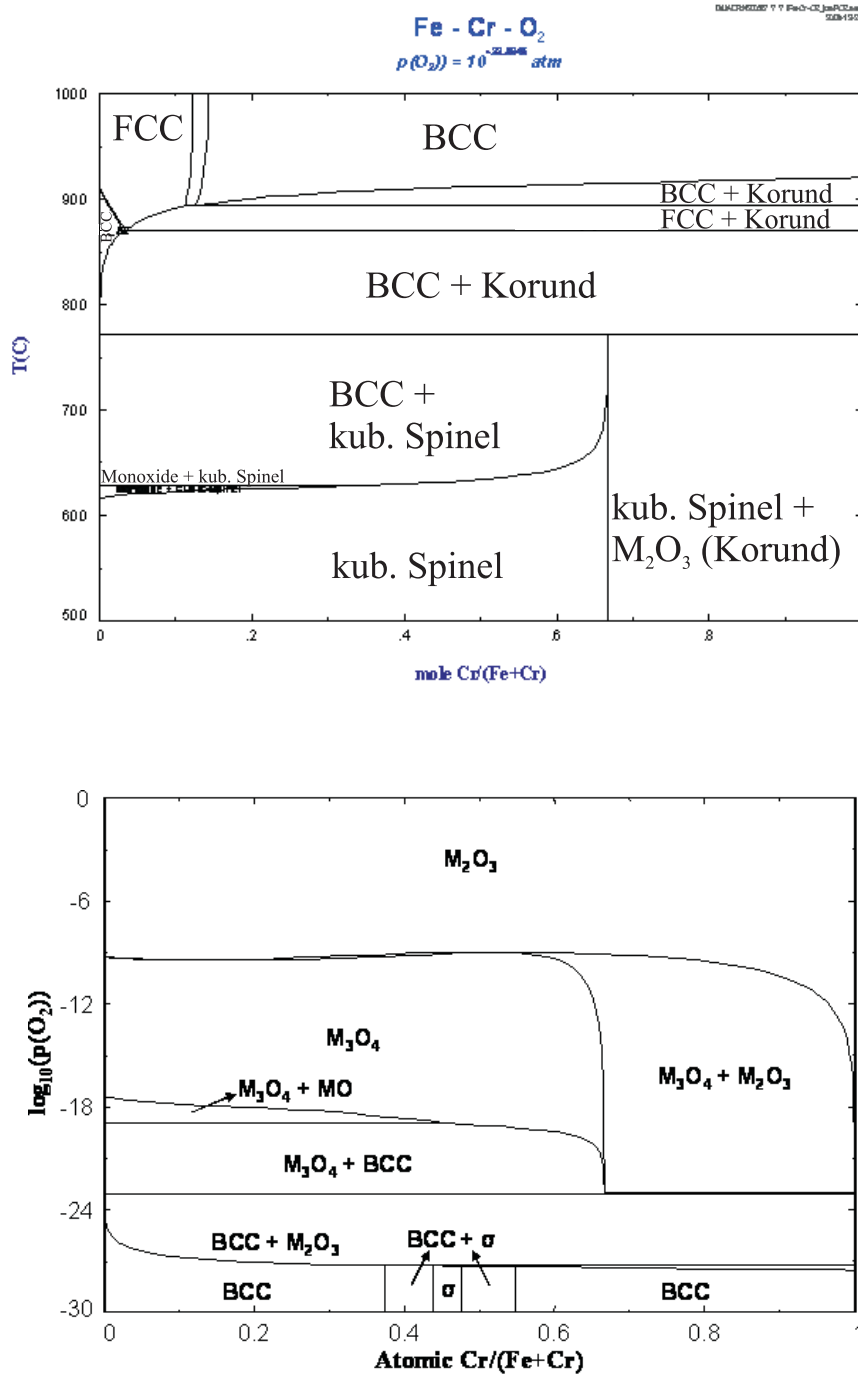


Abbildung 2.7: Thermodynamische Stabilitätsdiagramme des Systems Fe-Cr-O bei konstantem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-24}$ bar in Abhängigkeit von T und bei konstanter Temperatur $T = 800^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von p_{O_2}

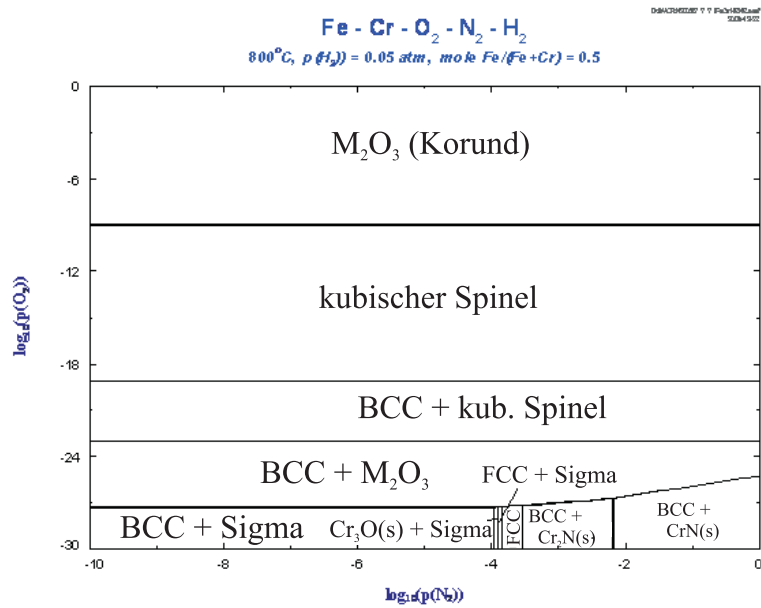


Abbildung 2.8: Stabilitätsdiagramm des Systems Fe–Cr–O–N–H für 50% Cr, 0,05 bar H₂ bei 800°C

2.3 Stand der Forschung

2.3.1 Oxidation von Fe und Fe-Cr-Legierungen

Eisen-Chrom-Legierungen sind bekannt für ihre gute Korrosionsbeständigkeit und wurden daher in den vergangenen Jahrzehnten eingehend untersucht; entsprechend viel Literatur läßt sich zu ihrem Oxidationsverhalten finden, dem von etlichen Gruppen schon seit Beginn der 1960er Jahre ein Hauptaugenmerk galt [12]. Die Veröffentlichungen gehen einerseits zusammen mit den sich entwickelnden analytischen Instrumenten, insbesondere Geräten zur Oberflächenanalyse wie AES und XPS, zu immer detaillierteren Betrachtungen über. Auf der anderen Seite finden sich aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten eher anwendungsnahe Untersuchungen zur Korrosion in verschiedenen Atmosphären; die Bedingungen reichen dabei von trocken über feucht bis hin zu Dampf [13–17].

Die hier zusammengestellte Literatur kann nur einen Ausschnitt darstellen, der allerdings aufzeigt, daß das Interesse an diesem Material keineswegs abgenommen hat und daß das Verständnis von Legierungen gewachsen ist: während theoretische Betrachtungen anfangs noch eher von einer zu erwartenden Entmischung der Legierungselemente auch ohne äußeren Einfluß ausgehen und Sauerstoff als mögliche Ursache lediglich vermuten, kommen spätere Modelle zu anderen Aussagen [18–22]. Dazu wird teils eher von Ausscheidungen ausgegangen als auch Wechselwirkungen der Legierungsbestandteile mittels eigener Verfahren zu erfassen versucht. Dabei laufen mögliche Entmischungen zum Teil umgekehrt zur erwarteten ab und ziehen Chrom möglicherweise in das Materialinnere oder sie finden auf Zeitskalen von mehreren zehn Jahren (bei Temperaturen um 800°C) statt und können für die hier betrachteten Versuchszeiten keine Rolle spielen [23, 24].

Wichtig ist in allen Untersuchungen zu Anfangsstadien der Oxidation insbesondere die Charakterisierung der ‚sauberen‘ Oberfläche und der oberflächennahen Chromkonzentration [25–32]. In dieser Reihe von Untersuchungen bei Oxidationstemperaturen bis zu etwa 600°C präsentiert Lince schließlich ein Schema der atmosphärischen Oxidation (Abb. 2.9), auf das hier später noch detaillierter eingegangen wird [33]. Lee und Saeki führten Untersuchungen bei zum Teil deutlich höheren Temperaturen durch [14–17].

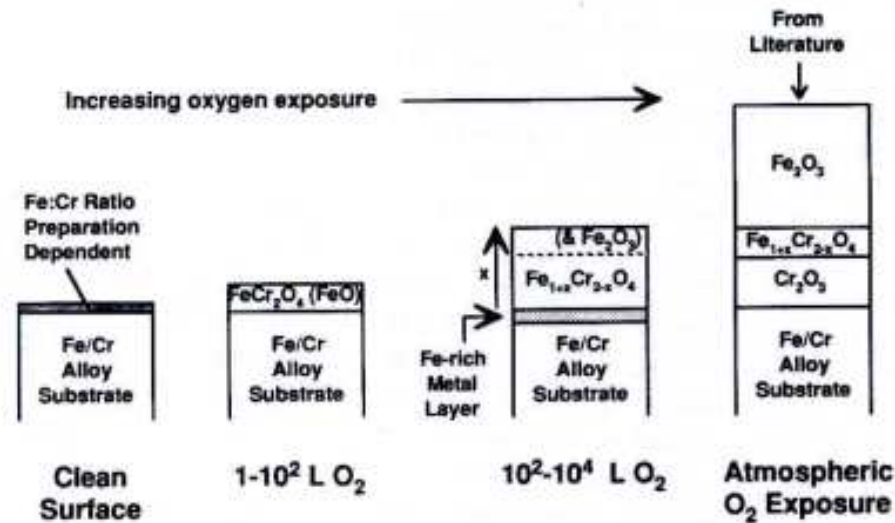


Abbildung 2.9: Schema der Oxidbildung [33]

Oxidation von Eisen

Die Mechanismen der Oxidation des Eisens sind für verschiedene Temperaturen und Sauerstoffdrücke ausführlich beschrieben in [12]. Im Fokus der Autoren liegen allerdings weiter vorangeschrittene Prozesse und die Bildung von Schichten, „Zunder“, der für Temperaturen oberhalb von 570°C hauptsächlich FeO in einer Schichtreihenfolge Fe/FeO/Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ enthält; entsprechend der steigenden Wertigkeit des Eisens. Bei sehr kleinen Sauerstoffdrücken wird keine Bildung von Fe₃O₄ beobachtet, womit die Oxidationsgeschwindigkeit druckabhängig wird.

Vergleich der hier durchgeführten Experimente mit der Oxidation von reinem Eisen(110) [34].

Oxidation von Legierungen

Mechanismen zur Oxidation von Eisen-Chrom-Legierungen sind ebenfalls beschrieben in [12]. Gestützt durch Ergebnisse von Arbeiten hauptsächlich aus den 1960er Jahren sind derartige Legierungen mit ausreichend hohen Chromgehalten geschützt durch Bildung einer deckenden Schicht aus Cr₂O₃. Entsprechend [35] gelangt Wood zu drei Grenzfällen, in denen sich (a) die deckende, schützende Schicht von Cr₂O₃ ausbildet und parabolisch wächst, die schützende Schicht

durchbrochen wird und (b) wieder ausheilt oder (c) sich nicht mehr schließt und das Material mit sehr viel größerer Zunderkonstante weiter oxidiert. Zusammengefaßt ergeben sich höhere nötige Chromgehalte (oder Zulegierung von Al, Si) für höhere Einsatztemperaturen und ein Minimum der Oxidationsgeschwindigkeit für Chromgehalte von 25 bis 30% [36, 37]. Letzteres wird mittels Bildung einer festen Lösung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ mit schlechteren Transporteigenschaften erklärt. Für die hier verwendete Legierung ergibt sich nach [38] für 16% Cr-Gehalt und Temperaturen zwischen 650 und 950°C

$$\log k = \log k_0 - 0,434 \frac{E}{RT}$$

mit

$$k_0 = 0,5 \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1} \text{ und } E = 249 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k_{800^\circ\text{C}} = 0,49 \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$$

Chung gelang Abbildung und Spektroskopie von Oxiden auf rostfreiem Stahl (1.4301). Das polykristalline Material wurde bei 450°C oxidiert, was in der Bildung verschieden großer Keime resultiert und im STM zu sehen ist: 40-120 Å bei $1 \cdot 10^{-9}$ bzw. 400 Å bei $1 \cdot 10^{-7}$ Torr O_2 [39]. Das native Oxid enthält Bestandteile beider Morphologien; wie auch dessen Tunnelspektrum, das sich aus Merkmalen beider Oxide zusammensetzt und an verschiedenen Meßstellen deutliche Schwankungen in der Bandlücke (dI/dU aufgetragen gegen U) zeigt. Diese ist recht scharf begrenzt auf dem feinkörnigen Oxid ($-1,7$ bis $+1,9$ V) und eher wannenförmig auf dem grobkörnigen (etwa -3 bis $+4$ V). Die Zusammensetzung des Films im Bereich $10^{-9} - 10^{-4}$ Torr wird in vorherigen Veröffentlichungen beschrieben als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks: Chromoxid besteht hauptsächlich aus Cr_2O_3 ; erst oberhalb eines kritischen Drucks von 10^{-8} Torr wurden Eisenoxide mittels Photoemissions-Spektroskopie (PES) bei größerer Oberflächenrauigkeit im AFM nachgewiesen. Darüber hinaus wird eine Änderung der Lage des $2p_{3/2}$ -XPS-Signals von Chrom mit der Temperatur berichtet [40, 41].

2.3.2 Auswertung von Tiefenprofilen

Die Auswertung von XPS Peak Intensitäten des Eisens ist recht kompliziert; insbesondere bei Untersuchung von Oxiden. In dieser Arbeit erstellte Tiefen-

profile wurden durch Ionenätzen und im Zusammenhang mit elektronenspektroskopischen Verfahren erhalten. Die Auswirkungen der reduzierenden Wirkung des Ionenätzens werden stark diskutiert und nicht einheitlich gedeutet [42, 43]. Hier sollen daher nur begrenzt Aussagen über Oxidationszustände der Metalle gemacht werden. Die erhaltenen Signale wurden mit den entsprechenden Oxiden des Eisens $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ und $\text{Fe}^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ resp. Fe_3O_4 und des Chroms Cr_2O_3 bzw. ihrer Mischung $\text{Fe}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{O}_4$ angepaßt [34, 44]. Angaben zu Konzentrationsverhältnissen der Elemente bleiben davon unberührt (da alle vorkommenden Oxidationsstufen aufsummiert werden) und im Rahmen der Genauigkeit der Tiefeninformation exakt (Aufrauhung).

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Untersuchungsmethoden

In dieser Arbeit kamen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Anwendung, die meisten davon im Vakuum. Mit spektroskopischen Verfahren wird die Zusammensetzung von Festkörperproben, mit Beugungsverfahren deren wiederkehrende, symmetrische Strukturen und mit mikroskopischen Verfahren ihre Oberflächentopographie erfaßt. Insbesondere bei elektronenspektroskopischen Verfahren werden unter UHV-Bedingungen Stöße der emittierten Elektronen mit Atomen des Restgases und damit Energieänderungen auf dem Weg vom Festkörper zum Analysator weitestgehend vermieden (mittlere freie Weglänge der Elektronen). Wichtiger ist die Vermeidung erneuter Kontamination der Oberfläche nach der sehr aufwendigen Reinigung, indem insbesondere der Wasseranteil des Restgases durch regelmäßige Sublimation von Ti bzw. Ausheizen der Apparatur klein gehalten wird.

3.1.1 Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ist eine der bedeutendsten Methoden der Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse. Das Verfahren geht auf die Entdeckung des nach ihm benannten Effektes durch Pierre Auger (1925) zurück und ermöglicht eine qualitative und teilweise quantitative chemische Analyse aller Elemente außer Wasserstoff und Helium [45]. Ein Atom kann durch elektroma-

gnetische Strahlung (Photoeffekt) oder Beschuß mit Teilchen (Elektronen, Ionen, Neutralteilchen) in einer seiner inneren Schalen ionisiert werden. Experimentell hat die Anregung mit Elektronen aufgrund der besseren Fokussierbarkeit des Strahls die größere Bedeutung. Minimale Strahldurchmesser liegen bei modernen Anlagen im Bereich weniger Nanometer (für Spektroskopie ≈ 5 nm wegen des höheren nötigen Probenstroms, für Mikroskopie bei $\approx 1 - 3$ nm). Relaxation des angeregten Atoms ist auf zwei Arten möglich: Es kann entweder zur Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons kommen, beide Prozesse stehen in Konkurrenz zueinander. Abb. 3.1 zeigt die konkurrierende Emission

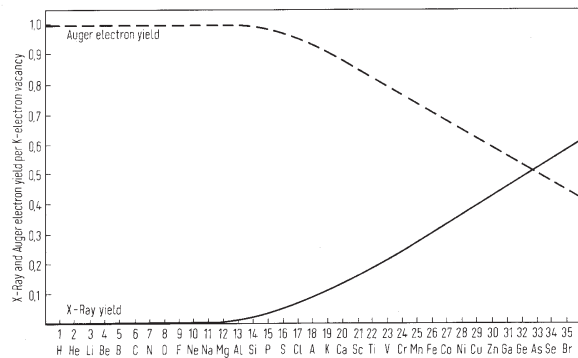


Abbildung 3.1: Ausbeute v. Auger-Elektronen bzw. Röntgenquanten (K-Schale)

von Elektronen bzw. Röntgenquanten von in der K-Schale ionisierten Atomen als Funktion der Ordnungszahl. Da für primäre L- und M-Schalenanregung ähnliche Kurvenverläufe (verschoben zu höheren Ordnungszahlen) gelten, ist mit der AES-Analyse praktisch das ganze Elementspektrum zugänglich.

Am Auger-Prozeß sind drei Elektronen desselben Atoms beteiligt. Das erste Elektron stammt von einer inneren Schale (z.B. K-Schale) und verläßt das Atom aufgrund der ionisierenden Anregung, von der zumindest die Energie E_K aufgebracht werden muß. Es hinterläßt eine Vakanz, in die ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. L_1 -Schale) relaxiert. Die dabei freiwerdende Energie wird auf ein drittes Elektron der gleichen oder einer weiter außen liegenden Schale (z.B. $E_{L_{2,3}}$) übertragen, das Auger-Elektron. Dieses verläßt das Atom daraufhin strahlungslos und kann spektroskopisch nachgewiesen werden. Aus der Energiebilanz der beteiligten Energieniveaus ergibt sich für die elementspezifische, kinetische

Energie des Auger-Elektrons nach Ionisation der K-Schale

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{K}} - E_{\text{L}_1} - E_{\text{L}_{2,3}} - \Phi_A \pm E_{\text{korrr}}. \quad (3.1)$$

Diese wird entsprechend der spektroskopischen Notation mit E(KLL) bezeichnet. Ein Elektron fällt von der L₁- in die K-Schale zurück, wobei Energie frei wird. Dem emittierten Elektron steht diese Energie vermindert um die eigene Ionisationsenergie $E_{\text{L}_{2,3}}$ und die Austrittsarbeit Φ_A aus dem Festkörper zur Verfügung. Dazu kommt noch eine Korrektur E_{korrr} aufgrund von Umordnungen in der Elektronenhülle des Atoms durch die vorherige, erste Ionisation (Abb. 3.2) [46]. Verschiebungen der experimentell ermittelten Energien gegenüber den quantenmechanisch berechneten können darüberhinaus durch die verschiedenen quantenmechanischen Kopplungen der Elektronen zustande kommen oder ihren Ursprung in interatomaren Wechselwirkungen der Atome im Festkörperverband haben.

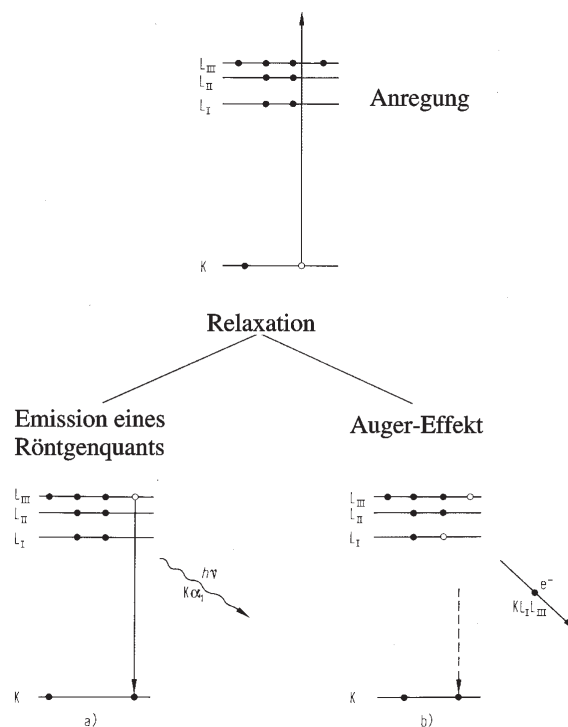


Abbildung 3.2: Abregungsprozesse angeregter Atome: Röntgenemission (a) und Emission eines Auger-Elektrons (b)

Die Auger-Elektronenspektroskopie ist zwar elementspezifisch, aber die Be-

stimmung unterschiedlicher Bindungszustände eines Elements ist nur in Ausnahmefällen möglich. Z.B. ändert sich für Sauerstoff bei Bindung in verschiedenen Oxiden die Peaklage lediglich minimal und häufig nicht auflösbar. Hingegen ändert sich in verschiedenen Bindungen von Kohlenstoff die ganze Linienform seines Auger-Signals, woraus sich auf seinen chemischen Bindungszustand – graphitisch bzw. karbidisch/atomar adsorbiert – schließen läßt (Abb. 3.3). Für ato-

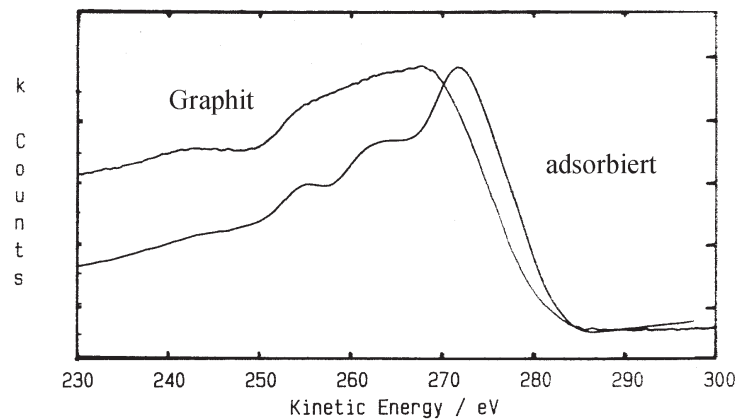


Abbildung 3.3: Auger-Linienform und Energielagen von graphitischem und karbidischem (bzw. atomarem) Kohlenstoff

maren Kohlenstoff resultiert das Auger-Signal aus einem KLL-Übergang, dessen Energielagen zwischen 235 und 272 eV aufgelöst werden können. Bei graphitischem Kohlenstoff liegen diese Niveaus im Valenzband und ergeben einen weniger detaillierten KVV-Übergang.

Ursache für die große Oberflächenempfindlichkeit der Auger-Elektronenspektroskopie ist die starke Wechselwirkung von Elektronen mit Festkörpern. Ein in Materie eindringender Elektronenstrahl wird durch inelastische Stoßprozesse exponentiell abgeschwächt. Die bei dem Auger-Prozeß im Festkörper entstehenden Elektronen erleiden ebensolche Energieverluste. Ihre mittlere freie Weglänge λ ist sowohl energie- als auch materialabhängig. Im Energiebereich von ca. 20 bis 2000 eV, der für die Auger-Elektronenspektroskopie maßgeblich ist, liegen die λ -Werte in der Größenordnung von etwa zwei bis 20 Atomlagen.

Zum elementspezifischen Auger-Signal tragen nur solche Elektronen bei, die

den Festkörper wechselwirkungsfrei verlassen haben. Alle anderen Elektronen bilden aufgrund ihrer indifferenten Energieänderungen den Untergrund der Messung. In Abb. 3.4 ist ein typisches Elektronenspektrum abgebildet und die vorkommenden Signale den verschiedenen analytischen Verfahren zugeordnet. Da

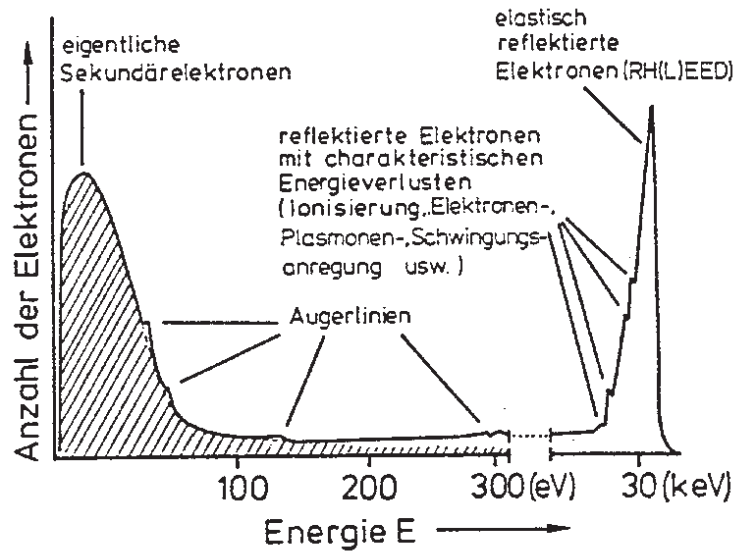


Abbildung 3.4: Energiespektrum der emittierten Elektronen nach Anregung mit einem Elektronenstrahl einer Energie von $E = 30 \text{ keV}$ [47]

sich die Auger-Signale kaum vom Untergrund der eigentlichen Sekundärelektronen abheben, wird gewöhnlich das nach der Energie differenzierte Spektrum abgebildet: $\frac{dN(E)}{dE}$ gegen E . Wird eine Oberfläche gerastert abgetastet, lässt sich mit hoher lateraler Auflösung von unter 7 nm (bei modernen Anlagen) die Elementverteilung darstellen (scanning Auger microscopy, SAM).

3.1.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Bei diesem oberflächenanalytischen Verfahren werden Atome im Bereich (bis zu $3 \mu\text{m}$ Tiefe) eines Festkörpers durch Röntgenstrahlung angeregt. Ein Teil der aus deren Relaxation stammenden Photoelektronen kann die Festkörperoberfläche wechselwirkungsfrei, also ohne Energieverlust, erreichen, den Raum zum Detektor queren und damit zum elementspezifischen Signal beitragen. Alle anderen Elektronen bilden den Untergrund der Messung. Die Abkürzung XPS stammt aus

dem Englischen, **X-ray photoelectron spectroscopy**. Gebräuchlich ist ebenfalls **electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)**, da die Analyse der Photoelektronen aus äußeren Schalen nicht nur Aufschluß über das vorliegende Atom sondern auch dessen Bindungszustand gibt [48, 49]. Für die kinetische Energie E_{kin} des emittierten Elektrons gilt:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{b}} + E_{\text{a}} + E_{\text{r}}$$

Diese setzt sich im Wesentlichen aus der Energie des einfallenden Röntgenstrahls $h \cdot \nu$ vermindert um die Bindungsenergie E_{b} zusammen. Hinzu kommen Korrekturen E_{a} aus der Relaxation des emittierenden Atoms und E_{r} des Festkörpers. Üblich ist die umgekehrte Auftragung der Bindungsenergie unter Vernachlässigung der (kleinen) Korrekturenergien

$$-E_{\text{b}} = E_{\text{kin}} - E_{\text{Al-K}\alpha} - (E_{\text{a}} + E_{\text{r}}) \quad \text{mit} \quad E_{\text{Al-K}\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$$

Neben Aluminium als Anodenmaterial ist auch die Benutzung von Magnesium gebräuchlich; in diesen Systemen ist die Energie der anregenden Strahlung $E_{\text{Mg-K}\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$. Das Verfahren wurde in den 1950er Jahren von K. Siegbahn entwickelt, der 1981 den Nobelpreis erhielt.

Die Oberflächenempfindlichkeit des Verfahrens ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge λ der Photoelektronen im Festkörper, die im Wesentlichen von der kinetischen Energie des Elektrons und dem Material abhängig ist, von dem es emittiert wird [50]. Die kinetische Energie charakterisiert den chemischen Zustand des Atoms, aus dessen Schale es stammt nur so lange, bis es zu einem inelastischen Stoß kommt; λ ist daher der Mittelwert einer Wahrscheinlichkeitsverteilung und liegt meist deutlich unter 30 Atomlagen. Je tiefer sich das emittierende Atom im Festkörper befindet, desto schwächer ist das Signal und desto breiter läuft es auseinander. Insbesondere bei Metallen wird eine deutliche Asymmetrie des Signals beobachtet, die durch Energieverluste der kinetischen Energie zustande kommt, sich also in der üblichen Auftragung links, auf der Seite höherer Bindungsenergie zeigt (‘Tayloring’). Dies muß bei der Auswertung berücksichtigt und Signale asymmetrisch angepaßt werden (Linienform nach Doniach-Sunjic, [51]). Auger-Elektronenenergien liegen meist näher am Minimum der Kurve links in Abb. 3.5, woraus sich eine größere Oberflächenempfindlichkeit gegenüber XPS ergibt.

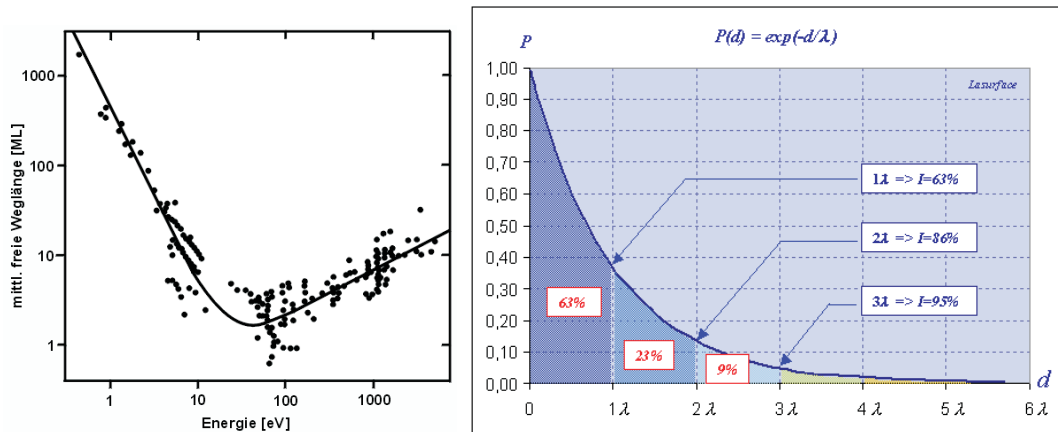


Abbildung 3.5: mittlere freie Weglänge λ in Monolagen als Funktion der Energie; Punkte entspr. verschiedenen Elementen (l) und Beitrag zum Signal (r) [49, 50]

Der Beitrag zum gemessenen Signal durch Elektronen nicht nur direkt von der Probenoberfläche sondern auch aus größeren Tiefen ist rechts in Abb. 3.5 gezeigt.

Als Röntgen-Photoelektronenspektroskop wurde ein ‚Quantum 2000‘ der Firma Physical Electronics verwendet, das ortsaufgelöste Analyse von Oberflächen erlaubt. Zur Erzeugung des Röntgenlichts wird ein fokussierter Elektronenstrahl über eine Aluminium-Anode gerastert. Anode wie auch Probe befinden sich je-

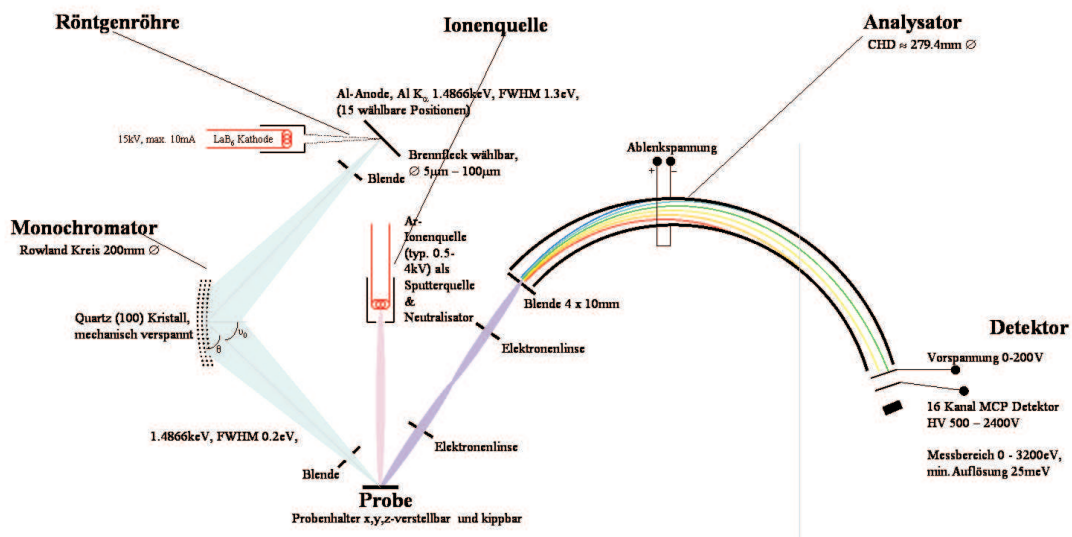


Abbildung 3.6: rasterbares XPS (Phi Quantum 2000, Prinzip)

weils im Fokus eines Hohlspiegels, einem mechanisch verspannten Quarzkristall, der zugleich als Monochromator und Reflektor dient (Abb. 3.6)¹. Die minimale Punktgröße des Röntgenstrahls auf der Probe liegt damit bei 5 μm . Die Erfassung und energetische Zuordnung der Photoelektronen erfolgen mittels eines hemisphärischen Analysators mit Multichannelplate-Detektor. Die eingebaute Ionenkanone kann sowohl zur Tiefenprofilierung als auch, neben einer Elektronenquelle, zur Neutralisation schlecht leitfähiger Proben verwendet werden.

3.1.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction - LEED) ist wegen ihrer Einfachheit eines der weitest verbreiteten Verfahren zur Untersuchung der Oberflächenstruktur einkristalliner Festkörper. Sie dient zur Aufklärung der weitreichenden Ordnung von periodischen Oberflächenstrukturen und liefert darüber hinaus wertvolle Informationen über deren teilweise Unordnung [46]. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit des Verfahrens liegt wie bei der Auger-Elektronenspektroskopie in der geringen Ausdringtiefe von Elektronen, die keine weiteren Wechselwirkungen erfahren haben, aus Festkörpern begründet [52, 53].

DeBroglie postulierte 1924 den Wellencharakter von Elektronen [54]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot E}} \quad (3.2)$$

$$\lambda[\text{\AA}] \approx \sqrt{\frac{150}{E[\text{eV}]}} \quad (3.3)$$

Dabei bedeuten h das Plancksche Wirkungsquantum, p den Impuls und v die Geschwindigkeit der Elektronen. Mit einer Masse von $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg ergibt sich hiernach eine Wellenlänge von $\lambda = 1 \text{ \AA}$ bei einer Energie von $E = 150 \text{ eV}$. Da Wellenlänge und Atomabstand von gleicher Größenordnung sind, ist Interferenz von Elektronen dieser vergleichsweise geringen Energie mit dem periodischen Kristallgitter möglich, woher der Name dieses Verfahrens stammt. Elektronen dieser Energie bewegen sich mit Geschwindigkeiten von $7200 \frac{\text{km}}{\text{s}}$.

¹E. Heinen, Abteilung GO, Max-Planck-Institut für Eisenforschung

Informationen aus Elektronenbeugungsexperimenten stammen also aus den obersten Atomlagen. Mathematisch läßt sich Beugung im reziproken oder \vec{k} -Raum beschreiben, den man mittels einer Fouriertransformation der realen Gittervektoren aufspannt. Überstrukturen lassen sich mit einer Kombination von vielfachen der Basisvektoren beschreiben; im reziproken Raum sind sie gegenüber den reziproken Basisvektoren verkürzt. Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit des Verfahrens sind nur Abstandsverhältnisse in der Oberfläche entscheidend, die reziproken Gittervektoren liegen daher in einer Ebene (senkrecht zum Impulsvektor \vec{k}_0 des einfallenden Elektronenstrahls). Es kommt zu konstruktiver Interferenz, wenn die Laue-Gleichungen erfüllt sind:

$$\vec{g} = \vec{k}_0 - \vec{k} \quad (3.4)$$

\vec{g} : Vektor des reziproken Gitters
 \vec{k}_0, \vec{k} : Wellenvektoren des einfallenden und gebeugten Elektronenstrahls

Der Zusammenhang zwischen Wellenvektor und Wellenlänge ist gegeben durch

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

da bei der Beugung des einfallenden Elektronenstrahls seine Energie nicht verändert wird und daher auch seine Wellenlänge λ erhalten bleibt. Beugungsmaxima können mit der sogenannten Ewald-Konstruktion ermittelt werden, bei der es sich um eine graphische Lösung des Beugungsproblems handelt (Abb. 3.7 zeigt eine zweidimensionale Skizze). Im Gegensatz zur Beugung am dreidimensionalen Gitter gibt es in dem hier vorliegenden, zweidimensionalen Fall immer Lösungen für die Laue-Gleichungen. Aufgrund der „fehlenden“ dritten Dimension besteht der reziproke Raum nicht aus diskreten Punkten sondern aus Geraden, deren Abstände durch die dazu senkrechten reziproken Gittervektoren festgelegt sind – der im Realraum idealerweise nicht vorhandenen Informationsausdehnung in Richtung des Kristallinneren entsprechen im reziproken Raum Geraden unendlicher Länge senkrecht zur realen Probenoberfläche. Als Radius der Ewaldkugel wird der Wellenvektor des einfallenden Elektronenstrahls so aufgetragen, daß er in einem Punkt des reziproken Gitters endet, also auf einer der reziproken Gittergeraden liegt.

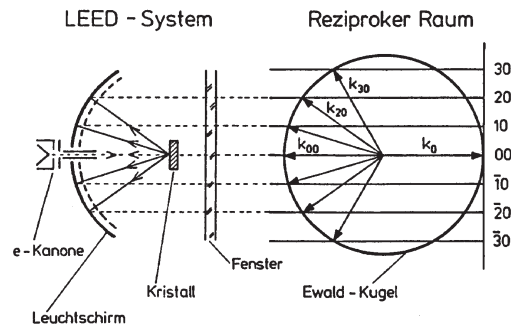


Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen LEED-Beugungsbild und reziprokem Raum. Links ist der prinzipielle experimentelle Aufbau einer LEED-Optik, rechts die Ewald-Konstruktion dargestellt

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Beugungsbild und zweidimensionalem, reziprokem Gitter (Abb. 3.7): Das auf eine Ebene senkrecht zur Oberfläche projizierte Bild des Leuchtschirms (Photographie) ist einer Projektion der Ewaldkugel auf eine Fläche senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl proportional. LEED-Bilder geben also die Periodizität im \vec{k} -Raum unverzerrt wieder.

Eine Erhöhung der Energie der eingeschossenen Elektronen entspricht aufgrund des reziproken Zusammenhangs mit der Wellenlänge einer Vergrößerung der Ewald-Kugel. Die Winkel der gebeugten Strahlen werden also kleiner und die Reflexe wandern auf den 00-Reflex zu, der damit eindeutig identifiziert werden kann (auch wenn er aufgrund von Störungen (z.B. durch Magnetfelder) nicht hinter der Probe bzw. dem einfallenden Strahl verschwinden sollte). Vertiefende Einblicke in die Grundlagen der LEED-Technik sind in den Büchern von Ertl, Küppers und Henzler, Göpel zu finden [46, 47].

Der prinzipielle Aufbau der verwendeten LEED-Apparatur ist in Abb. 3.8 dargestellt. In einer üblichen Anordnung werden Elektronen mit einem Driftrohr (feldfrei) auf die Probe gerichtet. Die an der Probe gebeugten Elektronen werden auf einem kugelförmigen Leuchtschirm durch Nachbeschleunigung sichtbar gemacht. Das Beugungsbild wird bei dem hier verwendeten ‚Spectaleed‘, der Firma Omicron durch ein Fenster auf der Rückseite des Leuchtschirms mit einer CCD-Kamera beobachtet. Dies entspricht der meist verwandten Anordnung Pro-

be - Leuchtschirm - Beobachter [46]. Um LEED-Experimente durchführen zu können, sind UHV-Bedingungen – d.h. Drücke im Bereich unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar – nötig. Dadurch ist einerseits eine genügend große freie Weglänge der Elektronen

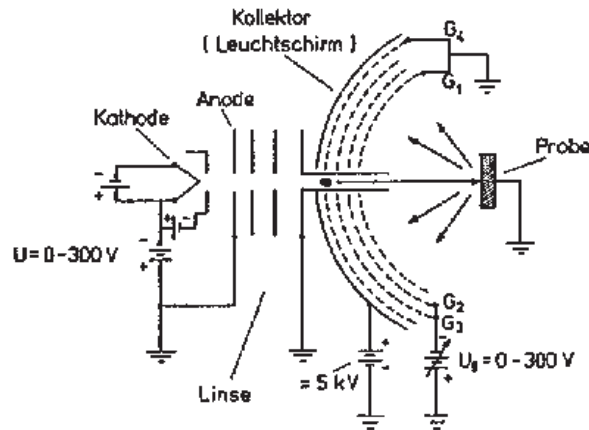


Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik (Gegenfeldanalysator)

gewährleistet, die nicht mehr mit Atomen des Restgases zusammenstoßen und von ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Andererseits kommt es erst in Zeiträumen, die die typische Meßdauer überschreiten, zu einer (erneuten) Verschmutzung der Oberfläche durch Adsorption von Restgasatomen oder -molekülen. Nach dem Einbau einer Probe muß diese zunächst durch Ionenätzen von einer Kontaminationsschicht gereinigt werden, die sich in Raumluft (allgemein: einem umgebenden Gas) bildet und zu einem Großteil durch Sauerstoff und Kohlenstoff verursacht wird (siehe Kap. 3.1.1).

3.1.4 Röntgenbeugung

Röntgenlicht wurde 1895 von W.C. Röntgen entdeckt, der dafür 1901 den Nobelpreis erhielt. Im englischsprachigen Raum ist die von ihm verwendete Bezeichnung X-Strahlen gebräuchlich. Röntgenlicht entsteht durch Beschuß von Festkörpern mit Elektronen hoher Energie (Kathode mit 15 - 25 kV Beschleunigungsspannung) und setzt sich aus einem kontinuierlichen (Bremsstrahlung) und charakteristischen (Relaxation des Anodenmaterials) Anteil zusammen. Mit

der Beugung von Röntgenlicht an Festkörpern lassen sich deren Kristallstrukturen, insbesondere Gitterkonstanten, ermitteln. Die gängige Abkürzung XRD stammt aus dem Englischen (**X-ray diffraction**). Die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und Gitterkonstanten des Festkörpers müssen von ähnlicher Größe sein, damit Beugung stattfinden kann – dies ist insbesondere für weiches Röntgenlicht ($\lambda = 0,1 \dots 10.000$ pm) gegeben: Festkörperatome (genauer: deren Elektrohüllen) werden durch die einfallende Röntgenstrahlung zu Schwingungen angeregt, deren abgestrahlte Kugelwellen (Sekundärwellen) interferieren. Entsprechend der Bragg-Gleichung kommt es für vielfache der abgestrahlten Wellenlänge zu konstruktiver Interferenz unter dem Winkel θ :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

mit d als Gitterkonstante, θ als Winkel zur Oberfläche und n als Ordnung eines Beugungsmaximums.

Diese Gleichung bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse, die ihre Anwendung in Röntgendiffraktometern findet, wo Kristalle mit monochromatischem Röntgenlicht untersucht werden. Dazu werden die Abstände ihrer Netzebenen d und deren Winkel zueinander bestimmt und daraus die kristallographische Elementarzelle bzw. die räumliche Anordnung ihrer Atome abgeleitet.

Das hier zur Durchführung der Untersuchungen verwendete Röntgen-Diffraktometer ist ein ‚D8 Advance‘ der Firma Bruker Analytical X-ray Systems (axs). Es ist modular aufgebaut, so daß ggf. Komponenten leicht ausgetauscht werden können. Die Feinstruktur-Röntgenröhre arbeitet im Bereich zwischen 10 und 60 kV (5 - 80 mA) mit Cu als Anodenmaterial (Cr, Fe, Co, Mo, Ag, W optional). Der Strahl durchläuft einen verstellbaren Divergenzspalt, bevor er auf die Probe trifft. Das Diffraktometer bietet drei Meßkreise (435, 500 und 600 mm) und unabhängig voneinander über Schrittmotoren bewegliche Flügel eines Schwalbenschwanz-Goniometers für unterschiedliche Beugungsgeometrien (Bragg-Brentano, streifenden Einfall). Auf die Probe folgen im Strahlengang ein verstellbarer (‚antiscatter‘) Spalt, Detektorspalt, Monochromator, Filter (Ni für Cu- K_β) und Sol-X-Detektor (energiedispersiv, Si(Li)-Halbleiterdetektor mit Peltierkühlung) [55].

3.1.5 Rastertunnelmikroskopie

Das Raster-Tunnelmikroskop (**Scanning Tunneling Microscope**, STM) gehört zu einem in den 80er Jahren entwickelten Mikroskoptyp, den Raster-Sondenmikroskopen (**Scanning Probe Microscope**, SPM). Erst mit diesem Mikroskoptyp, dessen wichtigste Vertreter das von Binnig und Rohrer entwickelte STM (Nobelpreis für Physik 1986) und das Raster-Kraftmikroskop (**A**tomic **F**orce **M**icroscope, AFM) sind, gelang es, feinste topographische Strukturen von Oberflächen mit bis zu atomarer Auflösung dreidimensional im Realraum abzubilden [56–64].

Das grundlegende Prinzip ist, eine möglichst spitze Sonde mit geringem Abstand (einige 0,1 - 1 nm) zeilenweise über eine Oberfläche zu bewegen („rastern“). Das STM gehört damit zu den Rastersondenmikroskopen, bei denen Wechselwirkungen zwischen Sonde und Oberfläche genutzt werden, um den Abstand zur Oberfläche zu regulieren und diese mittels zeilenweiser Abtastung abzubilden; dies können Strom (STM), mechanische (AFM, atomic force microscope) oder magnetische Kräfte (MFM, magnetic force microscope) sein. Im STM wird der Tunnelstrom zur Ansteuerung der Rasternadel benutzt, in einer Rückkopplungsschleife verstärkt und zur Bildgebung verwendet (Abb. 3.9). Sowohl die Einstel-

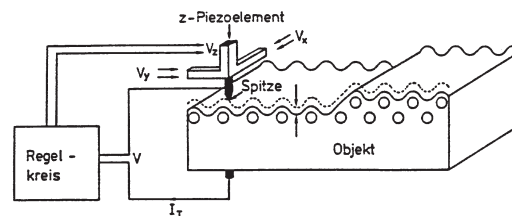


Abbildung 3.9: Prinzip der Rastertunnelmikroskopie mit Tunnelspitze, leitfähiger Probe, Piezo-Rastereinheit und Regelkreis

lung des Abstands (z-Richtung), als auch die Rasterung über die Oberfläche (x- und y-Richtung), erfolgen mit piezoelektrischen Stallelementen, die eine Positionierung mit einer Genauigkeit von atomarer Größenordnung zulassen. Piezokristalle verändern ihre Länge (nm-Bereich) in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung (wenige Volt), was den Abtastbereich im Falle des hier verwendeten Gerätes (Omicron VT-STM) auf max. $25 \mu\text{m}^2$ einschränkt; typische Ausgangs-

größe für Abbildungen waren einige 100 nm, die sukzessive auf wenige 10 nm reduziert wurden.

Dem Raster-Tunnelmikroskop liegt das physikalische Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffektes zugrunde. Unter dem Einfluß einer angelegten Spannung U können Elektronen mit endlicher Wahrscheinlichkeit durch eine schmale Potentialbarriere der Höhe Φ und der Dicke z tunneln, deren Energie, klassisch begründet, nicht ausreicht, um die Barriere zu überwinden. Der eindimensionale Fall ist in Abb. 3.10 dargestellt und entspricht der hier eingestellten Situation: Elektronen gelangen von der Spitze (Metall 1) zur Probe (Metall 2) und umgekehrt, wenn beide einander bis auf sehr kleine Abstände angenähert werden. Der Elektronenstrom wird durch eine angelegte Spannung gerichtet. Dieses Verfahren ist, im Gegensatz zum AFM, auf leitende Proben beschränkt. Für kleine

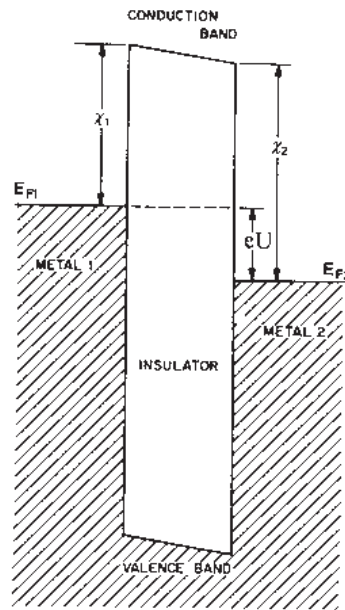


Abbildung 3.10: Energieniveaus zweier Metalle an einer Tunnelbarriere. Ihre Fermi-niveaus gleichen sich bis auf die zwischen ihnen angelegte Spannung an

Tunnelspannungen ergibt sich für den Tunnelstrom I eine Proportionalität

$$I \sim U \cdot \frac{\sqrt{\Phi}}{z} \cdot \exp(-K \cdot \sqrt{\Phi} \cdot z) \quad \text{für} \quad e \cdot U \ll \Phi \quad (3.5)$$

mit

$$K = \sqrt{\frac{8 \cdot m_e}{\hbar^2}}$$

Dabei stehen U für die angelegte Tunnelspannung, $\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{\text{Probe}} + \Phi_{\text{Sonde}})$ die Höhe der Potentialbarriere und zugleich Mittelwert der Austrittsarbeiten von Sonde und Probe, z den Abstand der Tunnelspitze von der Probenoberfläche, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum.

Eine Abschätzung ergibt, daß sich der Tunnelstrom aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von der Barrierenbreite – dem Abstand Spitze-Oberfläche – um eine Größenordnung ändert, wenn diese um $\Delta z = 0,1$ nm variiert wird. Aus den typischen Arbeitsparametern für Metalle ($V = 100$ mV, $I = 1$ nA und $\Phi = 4$ eV) ergibt sich ein Abstand von $z = 1$ nm. In der exponentiellen Abhängigkeit von Strom und Abstand liegt das hohe Auflösungsvermögen des Raster-Tunnelmikroskops begründet. Wenn es gelingt, den Tunnelstrom bis auf eine Abweichung von 5% konstant zu halten, kann man eine vertikale Auflösung von 1 pm erreichen; die laterale Auflösung ist durch den endlichen Spitzenradius auf ≈ 100 pm beschränkt [47, 65].

Aus verschiedenen Betriebszuständen ergeben sich unterschiedliche Informationen über die Probe und ihre Oberfläche. Im Experiment wird versucht, jeweils eine der aufgenommenen Informationen, Abstand von der Oberfläche $z(x, y)$ und Tunnelstrom $I(x, y)$, konstant zu halten und die jeweils andere als Signal aufzunehmen.

Rastert man die Nadel bei konstant gehaltenem Strom über die Oberfläche eines Metalls, so tastet man die Elektronenzustandsdichten nahe dem Fermi-niveau E_F räumlich ab und erhält im wesentlichen ein Bild der Oberflächentopographie der Probe (Abb. 3.11 (l)). Typische Rasterzeiten für die Aufnahme eines Bildes liegen mit 2-5 Hz im Bereich einiger Minuten. Verschiedene angelegte Spannungen können unterschiedlich aussehende Bilder zur Folge haben. Eine schnellere Abtastung der Oberfläche ist im Modus konstanter Höhe möglich, da die Spitze der Oberfläche nicht nachgeführt, sondern Änderungen des Tunnelstroms registriert werden (Abb. 3.11 (r)). Auf diese Weise können nur relativ glatte Proben untersucht werden, da die Gefahr einer Kollision besteht, die die atomar spitze Sonde zerstören würde. Beide Methoden liefern keine reine Abbildung der Topographie, da aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms I von Φ nach (3.5) auch lokale Schwankungen der Austrittsarbeit erfaßt werden (be-

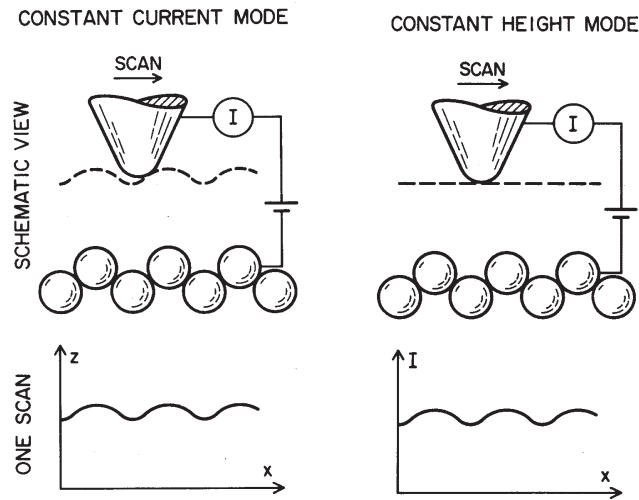


Abbildung 3.11: Oberflächentopographie aus der Piezolage $z(x, y)$ durch Rasterung bei konstantem Tunnelstrom (I) und Rasterung mit konstanter Höhe zur Registrierung von Änderungen des Tunnelstroms als Funktion $I(x, y)$ (r)

sonders im Falle gerichteter Bindungen, z.B. bei Verunreinigungen metallischer Oberflächen). Durch Umstellung von (3.5) ergibt sich unter der Annahme kleiner Änderungen der Austrittsarbeit Φ mit dem Abstand z

$$\frac{d \ln I}{dz} \sim \sqrt{\Phi} \quad (3.6)$$

$$\text{für } \frac{d \ln \Phi}{dz} \ll \frac{d \Phi}{dz}$$

Damit wiederum ist die Messung der Austrittsarbeit $\Phi(x, y)$ mittels schneller Oszillation des Sondenabstands um einen mittleren Wert \bar{z} möglich, was als Tunnelspektroskopie bezeichnet wird.

Mit einer bekannten ortsabhängigen Austrittsarbeit $\Phi(x, y)$ kann im Prinzip das zuvor erhaltene Signal korrigiert und die reine Oberflächentopographie der Probe dargestellt werden. Praktisch ist dies jedoch nur in wenigen Fällen möglich, da es ein mechanisch überaus stabiles System voraussetzt, in dem sich (x, y) -Positionen wiederholt sehr genau ansteuern lassen. Insbesondere bei den hier vorherrschenden höheren Temperaturen kommt es zu thermischen Driften und einer Hysterese der Piezostäbchen, wodurch Tunnelspektroskopie in den meisten Fällen unmöglich ist [66].

Während das Problem der Erschütterungsempfindlichkeit durch eine geschickte Aufhängung und Dämpfung weitgehend gelöst werden kann, ist die Erzeugung einer geeigneten Spitze problematisch. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spitzen aus Iridiumdraht präpariert; eines der wenigen Materialien, das sich unter oxidierenden Bedingungen bei ausreichender mechanischer Stabilität inert verhält.

AFM und insbesondere MFM erreichen üblicherweise nicht die hohe Auflösung des STM; im Wesentlichen, weil die Spitzenradien der abtastenden Sonden mit mehreren 10 nm bis zu zwei Größenordnungen unter dem einer Tunnelspitze liegen.

3.1.6 Raster-Elektronenmikroskopie

Bei der Raster-Elektronenmikroskopie werden Wechselwirkungen zwischen einem fokussierten Elektronenstrahl und der Probenoberfläche, über die er gerastert wird, zu deren Abbildung und Analyse ausgenutzt. Dabei werden Elektronen von bis zu 40 keV auf eine Probe geschossen und rückgestreute Primärelektronen (BSE von engl. **b**ackscattered **e**lectron, einige keV) bzw. Sekundärelektronen (SE von engl. **s**econdary **e**lectron, einige eV) detektiert und entsprechend der Rasterung (meist zeilenweise) abgebildet. Dabei befinden sich die Probe typischerweise im Hoch- und moderne Elektronenquellen im Ultrahochvakuum. Das Verfahren ist auf leitfähige Proben beschränkt. Entstehung und damit die Kontraste der verschiedenen Elektronen sind unterschiedlich und enthalten Informationen über Material und Topographie. Je nach verwendeter Elektronenquelle und detektierten Elektronen können Vergrößerungen von über 500.000 : 1 erreicht werden.

Darüber hinaus entsteht ebenfalls charakteristisches Röntgenlicht, dessen Energie zur Materialanalyse benutzt werden kann (EDX von engl. **e**nergy **d**ispersive **X**-ray analysis); Partikel müssen dazu mit mindestens fünfhundert Nanometern ausreichend groß sein. Verwendet wird hier ein Oxford EDX Detektor mit Si(Li) Kristall, der es erlaubt, Elemente ab Be mit 0,2-1 Gew.% Empfindlichkeit nachzuweisen [67–69].

Hier wurde ein Rasterelektronenmikroskop Leo Gemini 1550 verwendet, das mit einer Feldemissionsquelle (engl. **f**ield **e**mission (**g**un)) ausgerüstet ist und Auflösungen von wenigen Nanometern erreicht (FE(G)-SEM). Dieser Quellen-

typ, auch Schottky Emitter, bietet den Vorteil, daß die Kathode nicht geheizt werden muß, sondern Elektronen in einem sehr starken elektrischen Feld extrahiert werden und unter stabileren Bedingungen aus dem zumeist verwendeten, sehr spitzen Wolfram-Einkristall heraustunneln. Diese Quelle entspricht eher der idealen Punktquelle, ist über lange Zeiten stabil und verliert erst zum Ende ihrer Lebensdauer, die bis zu zwei Jahren betragen kann, an Emission [70–72].

3.2 UHV-Apparatur

In diesem Kapitel wird die in dieser Arbeit verwendete UHV-Apparatur beschrieben, die die Präparation und Untersuchung einer Probenoberfläche im selben Kammer-System erlaubt. Zur Präparation einiger Proben werden Druck und Temperatur am Manipulator so variiert, daß einige der hier verwendeten Untersuchungsverfahren Schaden nehmen könnten, wenn die Probe nicht ausreichend weit weg bewegt würde. Daher empfiehlt sich ein System aus verschiedenen Kammern und Schleusen. Darüber hinaus erfordern die teilweise hochauflösenden Verfahren viel Platz vor der Probe, was ebenfalls für das hier verwendete System spricht. Inzwischen sind schon Geräte kommerziell erhältlich, die verschiedene Untersuchungsverfahren in einer Kammer kombinieren; allerdings ist darin keine derart flexible Probenpräparation wie im hier realisierten System möglich. Darüber hinaus kann bei evtl. nötiger Reparatur eines Verfahrens keines der anderen benutzt werden.

Pumpen- und Kammer-System

Das hier benötigte Vakuum im Bereich von 10^{-10} mbar ist nur mit einem System mehrerer Pumpen zu erreichen, die aufeinander aufbauende Unterdruckstufen erzeugen: Drehschieberpumpen mit Roots-Aufsatz (10^{-3} mbar), Turbomolekularpumpen und Ionengetterpumpen (Unterdruck je nach Kammervolumen und -belastung $10^{-8} - 10^{-11}$ mbar). Da nicht jeder Rezipient mit einem Satz aller drei Pumpentypen ausgestattet ist, wird nur in einigen Kammern auf geringstmögliche Belastung des Vakuums geachtet und diese über eine gemeinsame Vorvakuumleitung gepumpt (Präparationskammer, UFO 2), während diejenigen Kammern mit weniger hohem Anspruch ebenfalls zusammengefaßt sind (Plasma- und Reaktorkammer). Wird zum Beispiel die Reaktorkammer nach einem Oxidationsex-

periment abgepumpt, verschlechtert sich der Druck in der Plasmakammer, da der Unterdruck im gemeinsamen Vorvakuumteil kurzzeitig ansteigt. Schleusen haben je eine eigene Vor- und Turbopumpe. Um die Geräuschbelastung im Labor zu begrenzen, wurden die Vorpumpen in einem Keller unter dem Labor platziert. Die

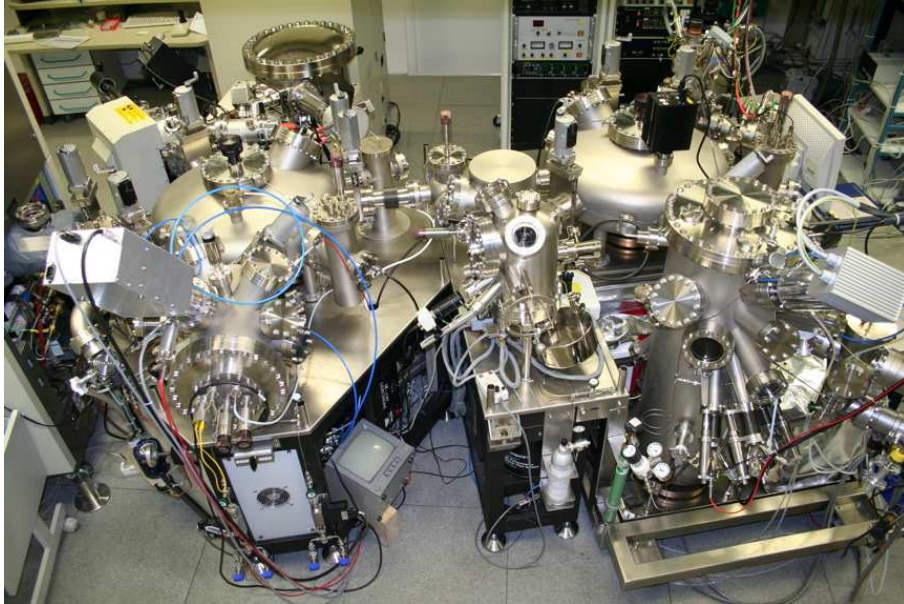


Abbildung 3.12: UHV-Apparatur m. ESCA, ToF-SIMS, Präparationskammer, Hochtemperaturreaktor, Plasmakammer, STM und MBE-Kammer

verschiedenen Präparations- und Untersuchungskammern gliedern sich um zwei zentrale Verteilerkammern (UFOs, Abb. 3.12), die über eine Reorientierungskammer miteinander verbunden sind. Dabei wurden möglichst kurze Wege der Proben von Präparation zu ‚typischer‘ Analyse berücksichtigt und versucht, einen hochsauberen Teil (im Bild rechts) zu erhalten.

Probenmanipulation

In der hier verwendeten Apparatur sind kommerziell erhältliche Geräte derart kombiniert, daß Proben mittels verschiedener Adapter in die unterschiedlichen Präparations- und Analysestationen transferiert werden können (Tab. 3.1). Darin liegt ein Schwachpunkt, denn nicht jeder Probenhalter paßt in jede Station; gegebenenfalls muß schon vor der Präparation der Probe eine Auswahl getroffen und der Halter oder die Probengeometrie entsprechend gewählt werden. Das

gilt insbesondere für das ToF-SIMS, das eine auf 0,1 mm exakte Probenhöhe erfordert. Allerdings erlaubt der gesamte Aufbau so viel Flexibilität, daß Adapter teilweise auch in diesem Projekt erst entstanden, nachdem eine Probe bereits eingeschleust war.

Tabelle 3.1: Zugang zu verschiedenen Kammern des UHV-Systems

Probenhalter	Präpkammer ¹	STM	HT-Reaktor	ESCA
Heizer I (Omicron)	-	++	-	-
Heizer I auf Adapter	+	-	-	+
Omicron-Passivhalter (OP)	-	++	-	-
OP auf Adapter 1	+	-	-	+
Heizer II ²	+	-	-	+
Heizer III (HT-Reaktor) ²	+	-	++	+

Das System der verschiedenen Adapter-Probenhalter ist nötig, da die Hersteller zum Teil sogar bei eigenen Geräten verschiedene Halter verwenden. In Tab. 3.1 sind die verschiedenen Transfermöglichkeiten gezeigt – „++“ steht für die ursprüngliche Kombination eines Halters mit seinem Gerät/seiner Kammer, „+“ für die Möglichkeit, eine andere Kammer mittels passenden Adapters zu erreichen und „-“ für nicht-passende Kombinationen. ¹ ² Ausgehend vom Rastertunnelmikroskop, das die am engsten definierten Anforderungen an Probe und Halter stellt, sind zwei Halter möglich: ein Omicron-Heizer und ein -Passivhalter. Hier wurde der aktive Halter verwendet, in dem eine Probe von max. $6 \cdot 7 \cdot 1,5 \text{ mm}^3$ über einem Bornitrid-Heizelement fest montiert wird. In allen anderen Stationen sind entsprechende Adapter nötig, die die Aufnahme der Probe im Omicron-Heizer erlauben (Tab. 3.1), die elektrischen Kontakte (Erde, Heizung) entsprechend zum Manipulator durchführen und eventuell die Gesamthöhe (Gerätekopf) voreinstellen.

Zeile 1 in Tab. 3.1 verdeutlicht, daß der Omicron-Aktivhalter (Heizer I) ohne weitere Maßnahmen nur im Rastertunnelmikroskop verwendet werden kann.

¹steht auch für MBE-Kammer

²mit Omicron-Passivhalter kombinierbar

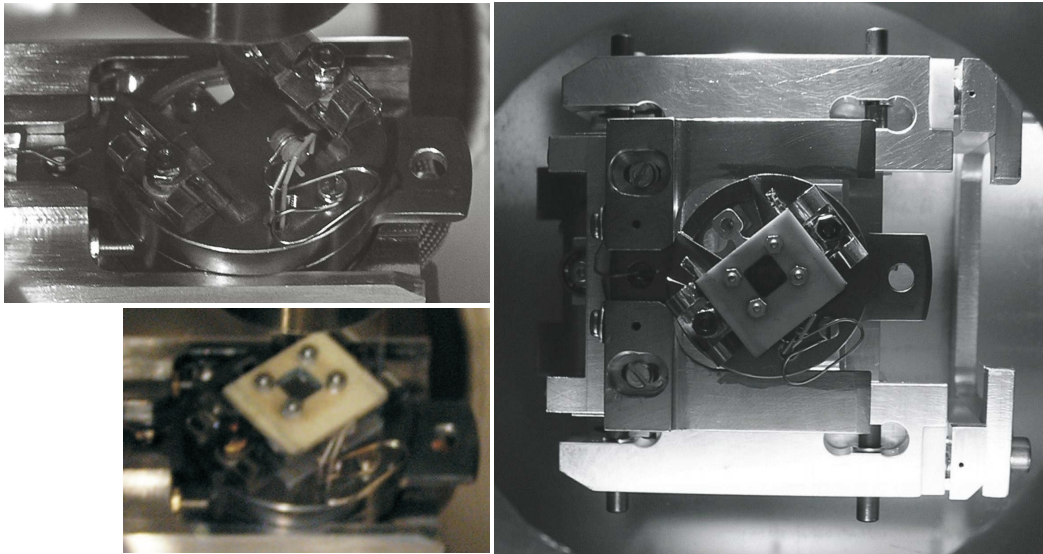


Abbildung 3.13: leerer Adapter im Manipulator der Präparationskammer (o.l.), mit Heizer I (u.l.) und Heizer I auf zwei Adaptern für Messungen im ESCA (r.)

Zeile 2 zeigt, daß mit einem entsprechend gestalteten Adapter auch Präparationskammer und ESCA zugänglich werden, HT-Reaktor und ToF-SIMS jedoch nicht.

Nach mechanischer Präparation werden Proben durch eine von drei Schleusen (Basisdruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bzw. $8 \cdot 10^{-10}$ mbar) in das System eingebracht, wenn nötig darin ausgegast.

In einer Präparationskammer (Basisdruck $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, Kap. 3.2.1) können Proben in wechselnden Zyklen aus Heizen und Ionenätzen ausgeheilt und geglättet werden (Tempern). Zur Kontrolle stehen AES und LEED zur Verfügung.

3.2.1 Präparationskammer mit AES und LEED

An der UHV-Apparatur befindet sich eine Präparationskammer mit einem Basisdruck von unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Proben können darin sowohl geheizt/gekühlt und gesputtert als auch Auger-spektroskopisch untersucht werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Beugung niederenergetischer Elektronen an Einkristalloberflächen. Proben, die hernach im STM untersucht wurden, sind in dieser Kammer präpariert worden (z.B. Widerstandsmessung).

Proben werden aus UFO 1 direkt auf einen Theta-Manipulator überführt, der

mit sechs elektrischen und einem Kühlkontakt (Saphirkugel) ausgerüstet ist. Über zwei Druckluftstufen können diese einzeln (entweder nur elektr. oder therm und elektr. Kontakte) geschlossen werden. Es ist eine Wasserkühlung angeschlossen, die je nach Bedarf auch auf flüssigen Stickstoff umgebaut werden kann. Die elektrischen Durchführungen werden zur Heizung und Temperaturmessung benutzt; ein Kontaktepaar kann nach Bedarf belegt werden.

Als größtmögliche Temperatur sollten $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Manipulator nicht überschritten werden. Grenzen von Temperatur und Aufheizrate ergeben sich in erster Linie durch ausgasende Komponenten lange bevor mechanische Grenzen (insbesondere für Kontakte und Federn) erreicht sind - um das gute Vakuum dauerhaft zu erhalten wurden auch kurzfristige Druckerhöhungen über den Bereich 10^{-8} mbar hinaus strikt vermieden.

Sputterkanone

Kontamination von Proben rührt hauptsächlich von der Präparation außerhalb der Apparatur her, kommt aber auch während der verschiedenen Präparations- und Versuchsschritte innerhalb zustande. Hier wird die Möglichkeit der Reinigung durch Ionenbeschuss verwendet. Dazu wird eine Sputterkanone der Firma Specs/Leybold verwendet, deren Abtragsrate mit $0,3\text{ nm/min}$ sehr gering ist.¹ Dadurch können Einkristalle recht schonend gesäubert werden, d.h. mit vergleichsweise geringeren Zerstörungen, als sie andere Kanonen verursachen würden. Fe-15Cr-Einkristalle wurden unter einem Winkel von $22,5^{\circ}$ zur Oberflächennormalen mit 2 kV Beschussenergie gereinigt. Dabei wurde der fokussierte Ionenstrahl über eine Fläche von $2\text{ mm} \cdot 2\text{ mm}$ gerastert. Für Proben, die schneller gesäubert werden sollen, steht in der MBE-Kammer der UHV-Apparatur auch eine Plasma-Sputterquelle zur Verfügung. Das für den Materialabtrag entscheidende Maß ist der Probenstrom, den die Kanone produzieren kann.

AES

Für diese Arbeit stand ein Auger-Spektroskop der Firma Omicron zur Verfügung. Es ist mit einem Zylinder-Spiegel-Analysator (CMA) ausgestattet, der bei einem

¹bei den hier beschriebenen Einstellungen Energie und Fläche

Arbeitsabstand von 8-12 mm eine Energieauflösung von wenigen Prozent erreicht. Durch Verschieben des Auger-Systems ist lediglich mit Drehen des Manipulators ohne Transfer ein schneller Wechsel von Sputter-Reinigung zu Aufheizen und Analyse der Proben möglich. Das Auger-Spektroskop von der Probe zu entfernen ist einerseits nötig, um den Manipulator drehen zu können, andererseits könnten die hohen Temperaturen beim Ausheizen die Optik beschädigen oder zumindest verstellen.

Durch Heizen einer Kathode (thorisiertes Wolfram) wird ein Elektronenstrahl erzeugt und mittels Wehneltzylinder auf die Probe fokussiert. Benutzt wurde hier ein Probenstrom von $0,1 \mu\text{A}$ (begrenzt durch Suppressor), insbesondere um den Grad der Reinigung und später das Ausmaß der Segregation von verunreinigenden Elementen (C, S, P) aus dem Probenvolumen zu bestimmen.

LEED

Das hier verwendete LEED-System der Firma Omicron ist sehr kompakt aber mit weitem Lineartransferweg gebaut und findet auf einem CF200-Flansch Platz. So kann es einer Probe auf wenige Zentimeter angenähert und für Manipulatorbewegungen auch weit genug entfernt werden. Es besteht aus einer einfachen Drei-Gitter-Optik, die als Ganzes, also inkl. des außen liegenden Leuchtschirms vertikal verschiebbar ist. Dieser ist durch ein auf der Kammer montiertes Fenster zu beobachten. Mittels Bewegung der LEED-Optik auf die Probe zu wird diese im Fokus des Elektronenstrahls (feldfreier Raum vor der Gitteroptik) positioniert, durch Verkippen des Manipulators werden der Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm zentriert. Indem die LEED-Optik von der Probe weg bewegt wird, entsteht genügend Platz, den Manipulator für AES, Sputtern und zum Schleusen der Probe in andere Kammerteile zu bewegen. Von außen kann durch ein weiteres Fenster die Probe beobachtet und vor die Optik gebracht werden, dabei kann ein bläulich schimmernder Brennfleck auf der Probe beobachtet werden.

Die Elektronenkanone wird mit einem W/Th-Filament betrieben, das bei 1,34 A Filamentstrom einen Emissionsstrom von etwa 0,3 mA erreicht. Während das LEED betrieben wird, bleibt das Kammervakuum unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Mittels Fokussierung über Wehnelt-Zylinder und Suppressor werden Reflexe auf dem Leuchtschirm optimiert (Hintergrundrauschen minimiert) und im Bereich 30 bis

etwa 200 eV Beschußenergie beobachtet. Zur Aufnahme wird der Leuchtschirm von einer CCD-Kamera beobachtet und die Bilder digitalisiert (Sony XC-ST75 an Matrox Meteor II Framegrabber).

3.2.2 XPS

Während AES in dieser Arbeit größtenteils bei der Präparation der Proben Verwendung fand, wurde XPS mit automatischer Tiefenprofilierung hauptsächlich zu deren Nachunterwuchung benutzt. Abhängig von der Zusammensetzung einer Probenoberfläche und dem Ziel einer Untersuchung ist es mitunter sehr wichtig, Kontamination zu vermeiden. Gerade für die hier durchgeführten kurzzeitigen Oxidationsexperimente an einer chromhaltigen Legierung ist Kontakt mit der Atmosphäre möglichst zu vermeiden. An den UHV-Komplex ist ein Quantum 2000 der Firma Physical Electronics gebaut, das mit einem eigens konstruierten Adapter zur Aufnahme der hier verwendeten Probenhalter ausgestattet ist. Proben können so aus dem Bereich 10^{-10} mbar in das ‚scanning‘ XPS transferiert werden, dessen Basisdruck je nach Belastung durch ausgasende Proben zwischen $2 \cdot 10^{-10}$ und $2 \cdot 10^{-8}$ mbar liegt. Da die hier erzeugten Deckschichten kaum laterale Abweichungen aufwiesen, wurde von der Möglichkeit der Rasterung des höher fokussierten Röntgenstrahls über die Oberfläche kein Gebrauch gemacht (Auflösung $\approx 5 \mu\text{m}$) und mit einem $100 \mu\text{m}$ großen Strahl gearbeitet. Wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Chroms mußte ein Kammerdruck mindestens im Bereich 10^{-9} mbar abgewartet werden, da Oxid bei ‚schlechterem‘ Druck nicht restlos zu entfernen war. Dabei könnte es sich um sofortige Neubildung des Oxids handeln; es konnten mitunter aber auch Bestandteile von zuvor untersuchten Proben gefunden werden (Al, Zn).

3.2.3 STM

Das VT-STM (variable Temperatur) der Firma Omicron findet insbesondere wegen der aufwendigen Schwingungsdämpfung in einer eigenen Kammer Platz (Abb. 3.14). Probe und Rastereinheit befinden sich auf einer Plattform, die zum Probenwechsel und Spitzentausch arretiert werden kann. Im Betrieb hängt sie horizontal an vier Federn. Dabei tauchen an der Plattform befindliche Kup-

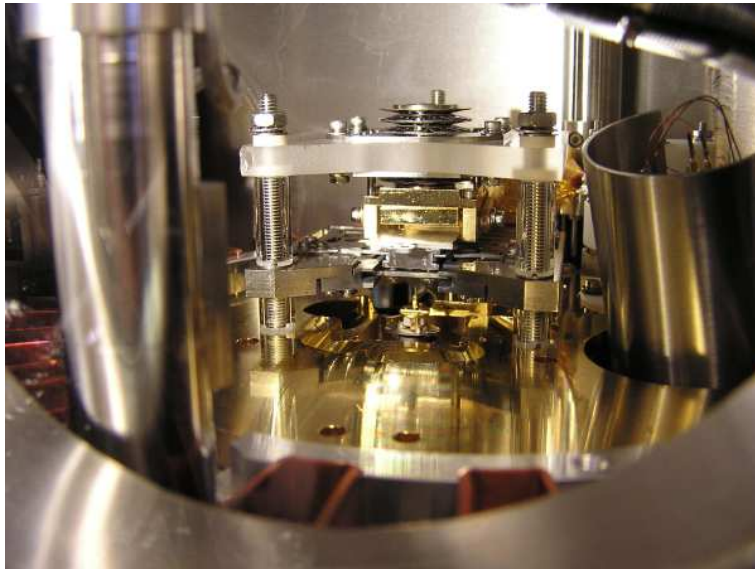


Abbildung 3.14: STM-Aufbau in eigener Vakuumkammer

ferbleche zwischen im Gehäuse befestigte Permanentmagneten und dienen als berührungslose Dämpfung in Form einer Wirbelstrombremse. Zusätzlich kann im STM-Betrieb der gesamte Kammerteil über Schwingungsdämpfer angehoben und vom Labor entkoppelt werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Pumpung benachbarter Kammern vorübergehend von Rotations- auf bewegungslose Ionengetterpumpen umzuschalten.

Die Geometrie der Anordnung erlaubt im Prinzip einen schnellen Wechsel vom STM- zum AFM-Betrieb allein durch Tausch der Rastersonde, wenn diese im Probenkarussell bevorratet wird. Ein Tausch ist wie bei Proben mit dem Wobblestick recht einfach, da sowohl STM-Nadel als auch AFM-Spitze in derselben Halterung Platz finden. Die Ausrichtung des AFM-Cantilevers geschieht mittels Beobachtung eines vom Biegebalken reflektierten Lichtstrahls mit einer CCD-Kamera durch das vordere Fenster, wurde wegen seiner geringeren Auflösung und der leitfähigen Proben hier aber nicht verwendet. In diesem System wird die Sonde nach oben gerichtet entlang der fixierten, mit ihrer Oberseite nach unten zeigenden Probe entlang bewegt. Durch ein seitliches Fenster kann man direkt auf die Plattform mit Rastereinheit, vertikal stehender Rastersonde und horizontal liegendem Probenhalter blicken („beetle“-Typ) [73, 74].

Da die Orientierung der Probe im STM anders ist als in der übrigen Ap-

paratur, wo die Vorderseite der Probe nach oben zeigt, muß sie sowohl gedreht als auch in eine andere Höhe gebracht werden. Dies geschieht in einer Transferkammer mit Schwenkarm, die zusammen mit der STM-Kammer eine Einheit mit eigener Ionengetterpumpe bildet.

Ätzen der Tunnelspitzen

Iridiumdraht von 0,25 mm Durchmesser wurde zuerst mechanisch durch Schleifen leicht gedünnt und anschließend zeitaufwendig in 6M NaOH + 6M NaCN bei einer Spannung von 4 V₌ geätzt. Dazu wurde die Nadel in die Lösung gehalten, die als Film in einer horizontalen Platinschleife aufgespannt wird, und unter Wechsellspannung und etwa zweiminütigem Tausch der Lösung geätzt.

Zwar läßt sich Pt₉₀Ir₁₀ wesentlich schneller ätzen, die Nadeln aus reinem Ir halten jedoch länger; was sowohl in der mechanischen Stabilität als auch dem edleren Material begründet liegen mag. Spitzenversagen geht mit einem ‚tipcrash‘ einher und liegt in einem mindestens momentan schlechten Tunnelkontakt begründet, der durch schlechte Leitfähigkeit proben- und spitzenseitig zustande kommen kann. Unter den hier vorliegenden oxidierenden Bedingungen bei erhöhter Temperatur sind die Belastungen der atomaren Spitze, durch die im Idealfall ein Strom von 1 nA/Atom fließt, immens.

3.2.4 Hochtemperatur-Reaktor

Reaktionskammer

Der Hochtemperatur-(Hochdruck-)Reaktor befindet sich in einer eigenen Kammer an Verteilerkammer zwei der UHV-Apparatur. Dieser besteht aus äußerer und innerer Kammer, die sich wiederum aus je drei Teilen zusammensetzen und in der Vertikalen gegeneinander beweglich sind – definiert durch den mittleren Kammerteil, der fest mit der UHV-Apparatur verbunden ist (Abb. 3.15(1)). Während die äußere Kammer zwar durch Federn beweglich, aber durch Faltenbälge dicht gegen die umgebende Atmosphäre ist, wird die innere Kammer, der röhrenförmige Reaktionsraum, erst durch den Probenhalter selbst komplettiert und bei Druck der äußeren Kammerteile gegeneinander geschlossen: Kupferdichtungen am oberen und unteren Teil der inneren Kammer werden dabei gegen Schneiden am

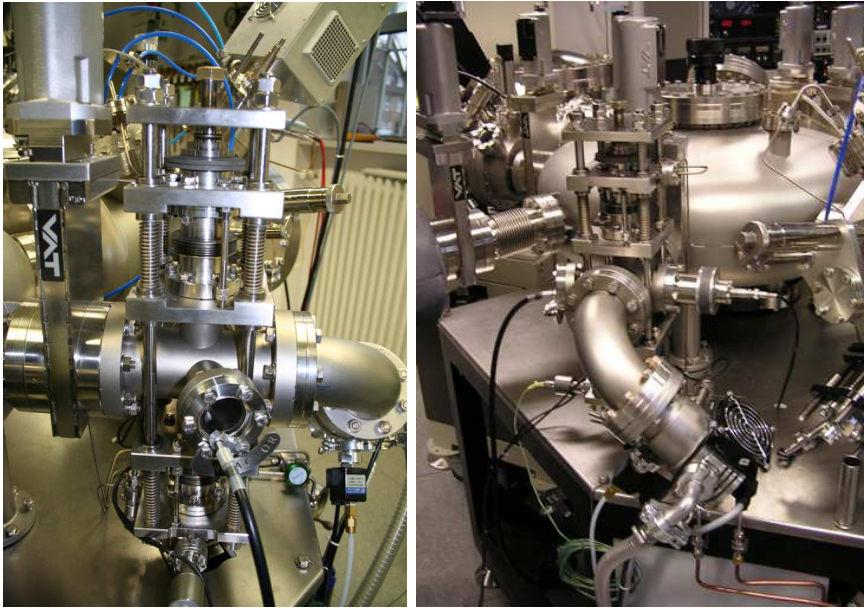


Abbildung 3.15: Hochtemperatur-Reaktor (l) vor Verteilerkammer (r)

Probenhalter gedrückt und dichten das Reaktionsrohr ab. Damit ist der Probenhalter auf immer gleiche Weise in der Kammermitte fixiert und die Probe im Reaktionsrohr eingeschlossen, das vom umgebenden Vakuum getrennt ist. Ähnlich wie in Röhrenöfen der Hochtemperaturkorrosion auch, kann eine strömende Gasatmosphäre eingestellt und die Probe in weniger als drei Minuten auf bis zu 800°C aufgeheizt werden (Kap. 3.3). Die Temperatur der Probe wird mit einem K-Typ-Thermoelement (Ni–CrNi) direkt neben der Probe auf der Basisplatte des Probenhalters gemessen. Auf diese Weise ist größtmögliche Exaktheit zwischen verschiedenen Versuchen gewährleistet. Probenhalter und -heizung sind dabei sowohl mittleres Stück des Ofenrohres selbst als auch Teil der Abschirmung gegen die äußere Kammer. Nach Beendigung eines Versuchs werden Gaszu- und -abfuhr geschlossen, die innere Kammer abgepumpt und zur äußeren hin geöffnet. So erfolgt innerhalb von etwa 20 Minuten der direkte Transfer in das umgebende Vakuum der Größenordnung 10^{-8} mbar auf die schnellstmögliche Art. An Verteilerkammer zwei befindet sich ebenfalls das in dieser Arbeit verwendete Röntgen-Photoelektronen-Spektroskop, wodurch ein schneller Transfer auf kurzem Weg zur Analyse möglich ist.

Zur Variation der Abkühlgeschwindigkeit ist auch im Hochtemperatur-

Reaktor ein beweglicher Kühlkontakt installiert. Ähnlich wie in der Präparationskammer wird damit die Fläche, auf der die Probe montiert ist, über einen Finger gekühlt; im Unterschied zur Präparationskammer werden hier die Kontakte mechanisch geschlossen (vgl. Kap. 3.2.1). Diese Anordnung ist in der Benutzung sicherer, da der Kontakt aufgrund der kleineren Druckdifferenz zwischen Druckluftleitung und Kammerinnerem mit geringerer Kraft angedrückt würde.

Gasmischapparatur

An der Reaktorkammer befinden sich ein Gasein- und -auslaß; das Reaktionsgas zur Oxidation der Proben wird in einer angeschlossenen Gasmischapparatur hergestellt und über die gemeinsame Zuführung in die Reaktionskammer eingeleitet. Zur Herstellung einer definierten Mischung sind drei unabhängige Gasleitungen an eine Mischapparatur angeschlossen: Stickstoff, Argon und Wasserstoff. Deren Verhältnisse N_2/H_2 bzw. Ar/H_2 werden über zwei Durchflußmesser eingestellt und die Mischung über Oxalsäure/Oxalsäuredihydrat geleitet. Der gewünschte Taupunkt wird gemäß (3.7) über die Temperatur der Oxalsäure eingestellt [75]:

$$\log_{10}(p_{H_2O}) = 18,053 - \frac{9661}{T + 250} \quad (3.7)$$

mit

$$[p_{H_2O}] = \text{mm Hg} = 1,3328 \text{ mbar} \quad \text{und} \quad [T] = \text{K}$$

Der Zusammenhang zwischen Taupunkt und Partialdruck bzw. Anteil des Wassers an der Atmosphäre ist in Abb. 3.16 bzw. Tab. 4.2, S. 61 wiedergegeben. Die Gaszusammensetzung wird am Ofenausgang mittels p_{O_2} - und Taupunktmessung kontrolliert.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts wird eine Meßzelle mit Gold-Kathode und Blei-Anode in KOH-Lösung von $\text{pH} = 6$ verwendet (Teledyne Analytical Systems, Insta-Trans ,C73994-A'). Mittels verschiedener Meßbereiche können Sauerstoffgehalte von $0 - 10 \text{ vppm} \pm 0,2 \text{ vppm}$ bis $0 - 25\% \pm 0,5\%$ im Temperaturbereich $0 - 50^\circ \text{C}$ erfaßt werden. Dies geschieht, indem durch eine Teflon-Membran Sauerstoff in eine elektrochemische Zelle eindringt und eine Blei-Anode oxidiert, wobei es sich im Prinzip um eine Brennstoffzelle handelt. Aus den Teilreaktionen

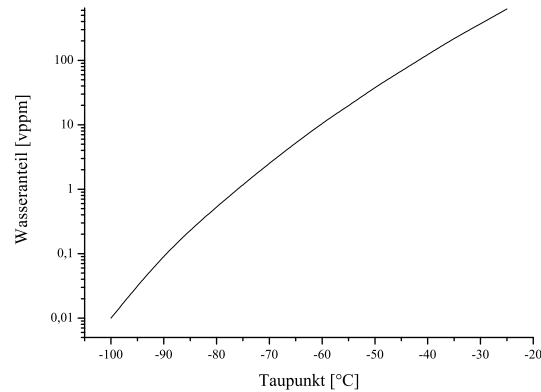
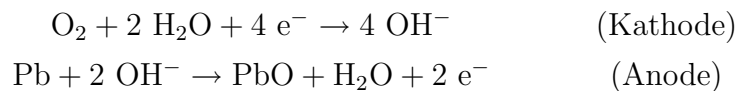
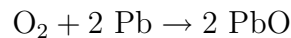


Abbildung 3.16: Zusammenhang zwischen Taupunkt und Wasser-Anteil des Gasgemisches bei 1013 mbar Gesamtdruck



ergibt sich die Gesamtreaktion zu



Da Bleimonoxid praktisch unlöslich in Wasser ist und elektrische Leitfähigkeit zeigt, bleiben die elektrochemischen Verhältnisse im Sensor über lange Zeit annähernd konstant; bis die Leitfähigkeit schließlich zusammenbricht. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen wird durch einen parallel zur Zelle geschalteten NTC-Widerstand kompensiert.

Messung des Taupunkts erfolgt mittels eines Aluminiumoxid-Feuchtefühlers (Teledyne Analytical Instruments, Trace Moisture Analyzer ‚M8800T XTR-100‘). Im Temperaturbereich $+10^\circ\text{C}$ bis $+70^\circ\text{C}$ können damit Taupunkte zwischen -100°C und $+20^\circ\text{C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$ erfaßt und damit der Wassergehalt der Atmosphäre rückgerechnet werden (Abb. 3.16). Das Meßprinzip beruht auf der Adsorption von Wasserdampf auf porösem Al_2O_3 ; mit $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ als Dielektrikum zwischen einer Aluminiumbasis und einer dünnen, wasserdampfdurchlässigen Goldschicht ändert sich die Kapazität C dieses Kondensators mit dem Feuchtegehalt:

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$$

mit $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$, A der Fläche und d dem Abstand zwischen den ‚Kondensatorplatten‘. ϵ_r ist gegeben durch

$$\epsilon_r = \epsilon_i + c \cdot \epsilon_w$$

mit ϵ_i der Permittivitätszahl des trockenen Kondensators, der Flüssigkeitskonzentration c und der Permittivitätszahl der Flüssigkeit ϵ_w . Die Menge im porösen Oxid adsorbierter Wassermoleküle steht im Gleichgewicht mit der absoluten Feuchte der darüber befindlichen Gasphase und verschiebt die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 9,5$ des trockenen Oxids auf mitunter sehr hohe Werte von $\epsilon_r = 81$ (Wasser). Die absolute Feuchte ist gegeben durch

$$f = \frac{m_D}{V_f}$$

mit der Masse des Wasserdampfs m_D und dem Volumen des feuchten Gases V_f . Aus dem idealen Gasgesetz ergibt sich deren Verknüpfung mit dem Partialdruck des Wasserdampfs p_D zu

$$p_D = \frac{R \cdot T}{M_W} \cdot f$$

mit M_W als der Molmasse von Wasser. Für höhere Wasserdampfgehalte und nicht-ideales Verhalten gibt es verschiedene Korrekturen [76].

Das Oxid ist in ein $100 \mu\text{m}$ dünnes Edelnstahlnetz hineingesintert; daher die Bezeichnung „Hyperdünnfilm hochkapazitives Al_2O_3 “ des Herstellers. Ein Nachteil dieses Sensortyps liegt in seiner Alterung, da die dünnen Strukturen durch kondensierende Feuchtigkeit leicht korrodieren können; Voralterung erhöht daher die Langzeitstabilität [77].

Der sensorisch ermittelte Sauerstoff-Partialdruck mit einem Meßfehler im Zehntel-ppm-Bereich (weiter oben erläutert) kann nur ein Anhaltspunkt für den tatsächlich vorhandenen Wert sein, da dessen über das thermodynamische Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ eingestellte Größe im Bereich von $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-24}$ mbar messtechnisch nicht erfaßbar ist. Der regelmäßig zu Versuchsbeginn gemessene Wert des Sauerstoffanteils von unter 0,2 ppm markiert lediglich Meßrauschen des Sensors bei Nullmessung. Viel wichtiger ist hier die Bestimmung des Feuchtegehalts um mit Gleichung (2.3), S. 9 den Sauerstoffpartialdruck der Gasphase berechnen zu können. Hier eingestellte Werte sind in Tab. 4.3 und 4.4, S. 62 ff. wiedergegeben. Kleinste Soll-Werte des Taupunkts ($\leq -70^\circ\text{C}$) machen allerdings

eine andauernde Spülung der Leitung erforderlich, die für die Zeiträume, in denen die Reaktorkammer gepumpt wird, durch einen Bypass erfolgt. Auf diese Weise werden höhere Wassergehalte gegebenenfalls vom Basiswert aus zugesetzt und Wartezeiten vor Versuchsbeginn erheblich verkürzt.

3.3 Der Infrarotofen

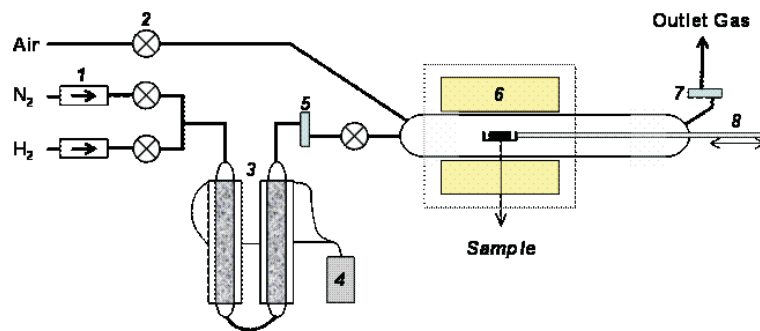


Abbildung 3.17: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus aus Abb. 3.18 mit Gasmischung (1, 2), Oxalsäuresättiger (3, 4) und IR-Ofen (6), Sauerstoff- (7) und Taupunktmessung (5)

Üblicherweise werden in der Hochtemperaturkorrosion drahtgewickelte Röhrenöfen verwendet. Deren großes Volumen und die indirekte Heizwirkung erreichen zwar eine hohe Konstanz der Temperatur, die insbesondere für Langzeitversuche wichtig ist, sind aber sehr träge. Daher wurde für die hier durchgeführten Experimente ein Infrarotofen (IR-Ofen, Modell E4 von Research Inc.) verwendet, der Heizraten von bis zu 10° C/s erlaubt (Abb. 3.18 und 3.17). Auf die Zusammensetzung und -überprüfung der Gasmischung wird in Kap. 3.2.4 (Gasmischapparatur) genauer eingegangen; die Anreicherung einer Gasmischung aus N₂ bzw. Ar und H₂ erfolgt in beiden Fällen mit Wasser, das bei Reaktionstemperatur von 800° C einen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} entsprechend des Gleichgewichts $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ergibt. Die Werte sind abhängig vom Wasserstoffanteil des Reaktionsgases und in Tab. 4.3, Kap. 4.3 zusammengestellt.

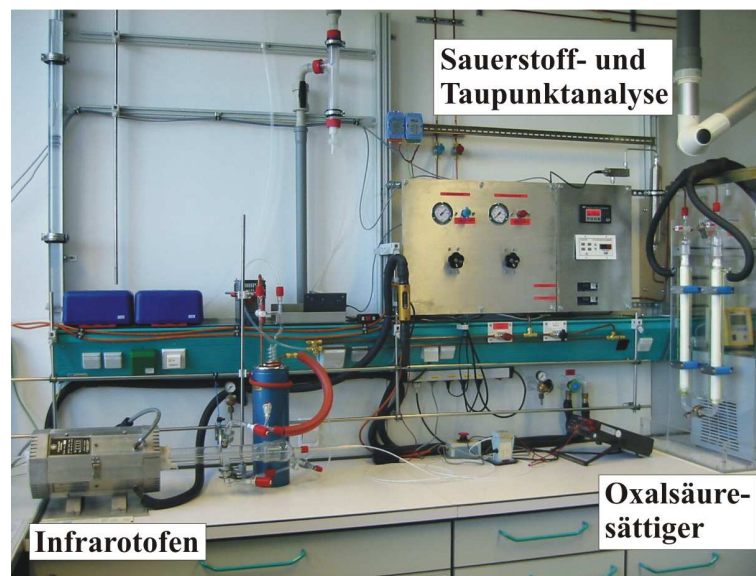


Abbildung 3.18: Infrarotofen mit Sauerstoff- und Taupunktmessung

Kapitel 4

Probenpräparation und -oxidation

4.1 Legierungsherstellung und Probenpräparation

4.1.1 Schmelzen, Polykristalle und vorbereitende Schritte

Sämtliches Probenmaterial wurde im Max-Planck-Institut für Eisenforschung im Kokillenguß erschmolzen und weiter verarbeitet. Das Ergebnis der chemischen Analyse der Zusammensetzung der so erhaltenen Schmelzen ist in Tab. 4.1 dargestellt. Die Stäbe mit 18 mm Durchmesser wurden geteilt, der größte Teil zur

Tabelle 4.1: Volumenzusammensetzung der Fe-15%Cr-Schmelze (Gew.%)

C	S	O	N	P
0,015	0,0023	0,0028	0,0024	0,0015
Mg	Mn	Si	Cr	Fe
0,0010	0,0009	0,0125	14,5	bal.

Einkristallzucht verwendet und einige Scheiben von 1,5 mm Dicke für polykristalline Proben funkenerosiv geschnitten. Die Proben wurden mechanisch auf

SiC-Papier der Körnung 80, 120, 400, 800 und 1000 geschliffen. Für Einkristalle wurde dabei ein Stempel verwendet um Verkippung und damit Zerstörung der zuvor eingestellten Orientierung zu vermeiden. Anschließend wurden die Proben mittels Diamandsuspension auf 6, 3 und 1 μm poliert.

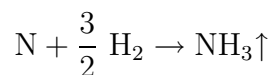
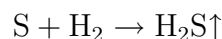
4.1.2 Einkristalle

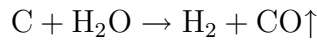
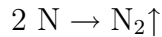
Um Einkristalle herzustellen, wurden die so erhaltenen Fe-15Cr-Proben mittels des Bridgeman-Verfahrens gerichtet erstarrt. Die gesamte Schmelze wird dabei unter Argonatmosphäre aufgeheizt, bis sie flüssig ist. Sie befindet sich in einem Al_2O_3 -Tiegel, der mit 14 mm pro Stunde aus einem Ofen herausbewegt wird (etwa 60 Minuten lang). Dabei setzt sich unter günstigen Bedingungen das Wachstum eines durch einen Impfling gegebenen Keims durch und verleiht den erhaltenen Schmelzen - entsprechend der thermodynamischen Stabilität der Zusammensetzung - einkristalline oder zumindest eine grobkörnige Struktur. Das Chrom in der Schmelze ist bei höheren Temperaturen derart reaktiv, daß ein großer Teil der Schmelze bereits verunreinigt ist. Entsprechend klein ist die Menge verwendbaren, sauberen Materials.

Anschließend wurde dieser Einkristall angeätzt, seine Orientierung mittels Beugung eines Laserlichtstrahls an Ätzgrübchen bestimmt, die Schmelze auf einem Goniometerkopf entsprechend orientiert und Proben von 1,5 mm Dicke funkenerosiv herausgesägt; je nach weiterer Verwendung rund mit 7 mm Durchmesser, quadratisch mit 7 mm Kantenlänge bzw. im Format 3 mm · 6 mm.

Entkohlung und Entstickung

Da Proben mit den oben angegebenen Verunreinigungen bei weitem nicht ausreichend sauber sind, um sie tempern zu können (s.u.), wurde ein Teil der gewonnenen Einkristalle weiter gereinigt. Diese Proben wurden für zwei Wochen bei 1100° C in strömendem Wasserstoff gehalten und bei Anwesenheit von Wasser (O_2 - Anteil < 100 ppm) entsprechend





weiter entschwefelt, entstickt und entkohlt. Die Entkohlung über CH_4 ist kaum bedeutend, da sie trotz des Überangebots an H_2 sehr viel langsamer abläuft.

Präparation glatter Oberflächen

Für Proben, die anschließend im Rastertunnelmikroskop untersucht wurden, haben sich weitere Zwischenschritte der Politur mit Schleiflies von 2500er und 4000er Körnung als vorteilhaft erwiesen, die auch bei Einkristallproben, die im Hochtemperaturreaktor oxidiert wurden, Anwendung fanden.

Das hohe Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops kann nur auf – auch in atomarem Maßstab gesehen – glatten Probenoberflächen erreicht werden. Oberflächenbehandlungen wie Schleifen und Polieren (auch auf $0.3 \mu\text{m}$), je nach Material auch Elektropolieren, können nur vorbereitende Maßnahmen sein.

Präparationskammer - weitere Glättung der Probenoberflächen

Zerstörungen in den oberflächennahen Atomlagen der Kristallstruktur, die sich durch die mechanische Präparation ergeben haben, können im Vakuum durch sogenanntes Tempern ausgeheilt werden. Dabei werden durch zyklisches Aufheizen und Abtragen kleiner Schichtdicken durch Ionenbeschuß (Sputtern) mechanische Defekte nach und nach ausgeheilt und die Oberfläche der Probe weiter geglättet. Riefen und tiefere 'Verletzungen' der Oberfläche können zwar nicht beseitigt werden, denn die Oberfläche wird nicht aufgeschmolzen, aber ihre Ränder werden durch diese Prozedur terrasiert. Entscheidend für die Möglichkeit einer rastertunnelmikroskopischen Abbildung ist die Größe dieser Terrassen.

Aufheizen allein reicht dazu aus verschiedenen Gründen nicht: Zum einen wären die Terrassen klein und trügen zwar zu einem LEED-Bild, nicht aber zur Möglichkeit von STM bei (Kap. 3.1.5), zum anderen oxidieren reaktive Proben bei höheren Temperaturen auch in gutem Vakuum deutlich, was nötige Oberflächen-diffusion mindestens stark einschränkt, denn über eine Terrassenfläche diffundierende Metallatome lagern sich evtl. an diesen Fänger an, statt geordnet an einer höheren Stufenkante, wie es eigentlich gewünscht wäre. Darüber hinaus beginnen

Begleitelemente (P, S, C, N), durch die das Probenmaterial verunreinigt ist, bei den hier nötigen, höheren Temperaturen zu segregieren und können ebenfalls die für das Ausheilen nötige Diffusion behindern. Der oberflächennahe Bereich des Probenmaterials wird durch diese Behandlung nicht nur geglättet sondern weiter gereinigt, was für die anschließenden Experimente im Rastertunnelmikroskop wichtig ist. Erst wenn Probe, Halter und Heizung weit genug ausgegast sind und der Kammerdruck beim Heizen nicht mehr ansteigt, kann mit der alternierenden Prozedur begonnen werden.

Einleitend wurden mit mehrstündigem Sputtern bei 2 kV Beschußenergie unter einem Winkel von $22,5^\circ$ auf einer Fläche von $2\text{ mm} \cdot 2\text{ mm}$ Verunreinigungen von der Probenoberfläche entfernt. Daran schloß sich eine Heizphase auf 800°C über mehrere Stunden an, in der jede der Einkristallproben einzeln ausgeheilt wurde (es findet immer nur eine Probe im Heizer Platz). Daran schließen sich fortlaufend Beschuß- und Heizzyklen immer kürzerer Dauer bzw. immer kleinerer Temperatur an. Es gilt: je höher die Temperatur, desto mehr Diffusion findet statt, die die Probe glättet. Desto mehr gast aber auch das System aus (größerer, sich über Strahlung erwärmender Kammerbereich), was die Probe wiederum kontaminiert. Der Vorgang glich einem Behandlungsrezept, das sich bei den ersten Proben noch über mehrere Wochen hinzog. Trotz Optimierung dauert der Prozeß immer noch mehrere Tage und ist wohl im Prinzip - jedenfalls mit den hier verwendeten Methoden - nicht weiter zu verkürzen.

Als Anhaltspunkt für die erreichte Glättung der Probenoberfläche von Einkristallen kann im Allgemeinen das LEED-Verfahren benutzt werden. Es wurde allerdings mehrfach beobachtet, daß ein scharfes Beugungsmuster nicht unbedingt einer atomar glatten oder terrassierten Oberfläche entsprechen muß, die im STM abgebildet werden kann. Auch auf Proben, die im STM sehr rauh aussehen und kaum abzubilden sind, scheinen sich häufig genügend viele kleine und kleinste Terrassen zu finden, die sich zu saubereren LEED-Reflexen ergänzen. Einen für die Beobachtung mit dem Rastertunnelmikroskop guten mikroskopischen Ausschnitt der Probenoberfläche zu finden, ist ein wenig vom Glück abhängig, da dieser sehr viel kleiner ist als der vom Elektronenstrahl des LEED erfaßte Bereich. Das Verhältnis der untersuchten Oberflächen ist: $A_{\text{STM}}/A_{\text{LEED}} \approx 25\ \mu\text{m}^2/0,25\ \text{mm}^2 = 1 \cdot 10^{-4}$.

4.2 Oxidation im Rastertunnelmikroskop

Die auf die oben beschriebene Art präparierten Proben wurden von der Präparationskammer zum Rastertunnelmikroskop transferiert und darin oxidiert. Beide Kammern haben einen Basisdruck im Bereich 10^{-11} mbar und sind über Verteilerkammer 1 verbunden, deren Druck bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar liegt. So ist es möglich, Proben sauber zu halten: das Auger-Spektrum einer hin- und hergeschleusten Probe verbleibt ohne Kontamination. Oxidationsexperimente wurden hier mittels O_2 , der über ein Feinventil eindosiert werden kann, bei einer Temperatur von $400 - 440^\circ C$ durchgeführt. Dies stellt einen Kompromiß dar, denn sie liegt zwar weit unter der üblichen Einsatztemperatur des in dieser Arbeit untersuchten Materials, ist aber sehr nah an der oberen Temperatur, die in derartigen Geräten eingestellt werden kann, denn elektrische Zuleitungen liegen sehr nah beieinander und sind entsprechend filigran, daher ist der Strom begrenzt. Da Kabel im UHV nicht wie üblich abgeschirmt sind, ergeben sich darüber hinaus stärkere Störfelder, die wegen möglichst kurzer Leitungslängen den Vorverstärker – bei diesem Aufbau ebenfalls im UHV – erfassen und evtl. beeinflussen können. Eine möglichst gut aufgelöste Abbildung zu erhalten, ist problematisch, denn thermische Driften der Probe, von deren Befestigung und unterschiedlicher Materialien des Gerätes selbst bewegen sich bei erhöhten Temperaturen um $400^\circ C$ erst nach über 60 Minuten in einem beherrschbaren Bereich, der die fortlaufende Beobachtung einer ausgezeichneten Stelle erlaubt. Dazu wurde hier meist eine Fläche von $400 \text{ nm} \cdot 400 \text{ nm}$ beobachtet, in der ausgezeichnete Stellen später in besserer Auflösung abgetastet wurden. Nur wenn dies nicht möglich war, sind zur Darstellung der Ergebnisse entsprechend vergrößerte Bildausschnitte verwendet worden.

Daraus ergibt sich ein Problem mit nötigen, langen Wartezeiten vor Versuchsbeginn, in denen bereits Segregation einsetzen kann und sich umliegende Kammer- und Teile des Scanners erwärmen und ausgasen beginnen. Dadurch könnte eine Probe bereits vor Versuchsbeginn verändert werden, was zu undefinierten Ausgangsbedingungen führen würde: möglicherweise gäbe es eine Auswirkung auf alle im hier betrachteten Zeitraum des erweiterten Anfangsstadiums folgenden Reaktionen. Eine kurze Betrachtung dazu wird in Kap. 5.1.2 ange-

stellt, die auch zeigt, daß erst die Kombination der STM-Methode mit AES oder XPS eine Interpretation der Abbildungen ermöglicht, da unter den hier vorliegenden Bedingungen zumeist keine Tunnelspektroskopie möglich war, die bereits während des Versuchs im STM Aufschlüsse über chemische Verhältnisse erlaubt hätte.

Die Rekonstruktion der Topographie aus dem aufgenommenen Bild konstanter Scannerhöhe ist in Kap. 3.1.5 beschrieben. In einem Oxidationsexperiment sind dazu sehr hohe Anforderungen an die STM-Spitze gestellt, die sich im Zuge der Änderungen der Probenoberfläche in der reaktiven Atmosphäre nicht selbst verändern darf. Häufig werden STM-Spitzen aus PtIr-Draht einer Zusammensetzung von 90/10 oder 80/20 hergestellt, da beide Metalle edel sind (elektrochemisch sehr stabil): $U_{\text{Ir}/\text{Ir}^{3+}} = 0,926 \text{ V}_{\text{SHE}} > U_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}} = 0,980 \text{ V}_{\text{SHE}}$ [78]. Hier wurde ein reiner Iridiumdraht, der mechanisch stabiler ist als die Legierung, verwendet.

4.3 Oxidation im Hochtemperaturreaktor

Um die eingangs erwähnten Unterschiede zwischen Oxidationsexperimenten ex-situ – in reaktiven Gasgemischen – und in-situ – im Vakuum durch eindosierten Sauerstoff – genauer zu untersuchen, wurden Experimente ebenfalls an (100), (110) und (111) orientierten Fe–15Cr-Einkristallen im Hochtemperatur-Reaktor der UHV-Apparatur durchgeführt. Dessen Aufbau ist in Kap. 3.2.4, S. 48 beschrieben. Durch Variation der Parameter, Taupunkt und Wasser/Wasserstoff-Verhältnis, läßt sich das System leicht von reduzierend auf oxidierend umstellen und Probenmaterialien selektiv oxidieren bzw. reduzieren (Abb. 2.5, S. 15). Im Gegensatz zur Oxidation im UHV, wo eine Einheit der Probenoberfläche von eindosiertem O_2 bei einer Stoßrate von etwa 10^{13} s^{-1} getroffen wird, werden Experimente hier bei Atmosphärendruck durchgeführt und dieselbe Fläche innerhalb einer Sekunde von etwa 10^{23} Molekülen getroffen. Rein rechnerisch vergingen bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ mbar}$ $7,6 \cdot 10^{13} \text{ s}$ bis 1 L O_2 auf die Probe getroffen wäre, was kein Schichtwachstum zur Folge hätte. Tatsächlich treffen innerhalb 1 s bereits $1,32 \cdot 10^6 \text{ L H}_2\text{O}$ auf die Probe. Ausschlaggebend für das Oxidwachstum ist die Stoßzahl der reaktiven Moleküle; der Partialdruck ist

hier ein Wert für das „Oxidationsvermögen“, mit dem evtl. auftretende selektive Oxidation erklärt werden kann.

Tabelle 4.2: Zusammenhang zwischen Taupunkt und Wasser-Anteil des Gasgemisches bei 1013 mbar Gesamtdruck

Taupunkt	Anteil H ₂ O
-40° C	122,4 vppm
-50° C	38,2 vppm
-70° C	2,57 vppm
-100° C	0,01 vppm

In Anlehnung an die sehr niedrigen Gesamtdosen der in-situ Experimente wurde eine möglichst kurzzeitige Versuchsdauer von einer Minute gewählt. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 4.1 gezeigt. Diese stellt wegen der endlichen Heiz-

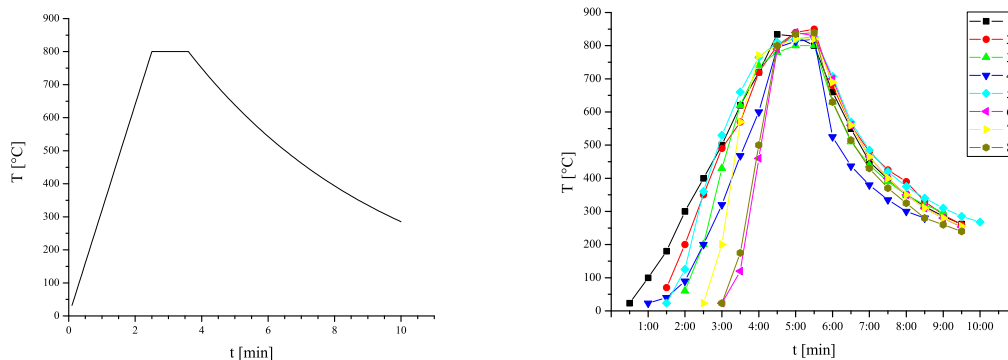


Abbildung 4.1: programmgesteuerter (links) und manuell gefahrene (rechts) Heizzyklen der ersten Versuche im HTR

und Kühlraten einen unvermeidbaren Kompromiß dar, denn trotz möglichst kurzer Reaktionszeit müssen die gewählten Bedingungen auch konstante, wiederhol- und berechenbare Verhältnisse ergeben. In der hier verwendeten experimentellen Anordnung, die einem Röhrenofen entspricht, muß die Probe im Gasgemisch aufgeheizt und auch abgekühlt werden. Mit einer maximalen Heizrate von 5° C/s

Tabelle 4.3: Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und Taupunkten (TP) für eine Gastemperatur von 800°C

N_2 / H_2	p_{O_2} [bar], TP -70°C	p_{O_2} [bar], TP -50°C	p_{O_2} [bar], TP -40°C
0,90 / 0,10	$2,9586 \cdot 10^{-28}$	$6,8623 \cdot 10^{-26}$	$7,3335 \cdot 10^{-25}$
0,95 / 0,05	$1,1833 \cdot 10^{-27}$	$2,7446 \cdot 10^{-25}$	$2,9331 \cdot 10^{-24}$
0,99 / 0,01	$2,9579 \cdot 10^{-26}$	$6,8607 \cdot 10^{-24}$	$7,3319 \cdot 10^{-23}$

kann die Probe innerhalb 2,5 Minuten von Raumtemperatur auf 800°C geheizt werden; Temperaturen wurden mit einem K-Typ-Thermoelement (Ni-CrNi) gemessen. Tabelle 4.3 gibt die Sauerstoffpartialdrücke für die hier verwendeten Gasgemische $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$, $0,95 \text{ N}_2 + 0,05 \text{ H}_2$ und $0,99 \text{ N}_2 + 0,01 \text{ H}_2$ zur Oxidation der Fe-15Cr-Einkristalle wider. In den ersten Experimenten stand noch kein automatisierter Betrieb des Reaktionsofens zur Verfügung und der Temperaturzyklus wurde manuell gefahren. Die so erreichten Temperaturverläufe sind in Abb. 4.1 dargestellt und schon recht gut vergleichbar. Mit der computerisierten Steuerung treten praktisch keine Abweichungen der einzelnen Verläufe voneinander mehr auf.

Da die im Rastertunnelmikroskop durchgeführten Oxidationsexperimente auf eine maximale Temperatur von 440°C beschränkt sind, wurden hier zum Vergleich ebenfalls Experimente bei 400°C durchgeführt. Tabelle 4.4 zeigt die entsprechenden Partialdrücke des Sauerstoffs.

Tabelle 4.4: Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und Taupunkten (TP) für eine Gastemperatur von 400°C

N_2 / H_2	p_{O_2} [bar], TP -70°C	p_{O_2} [bar], TP -50°C	p_{O_2} [bar], TP -40°C
0,90 / 0,10	$1,6072 \cdot 10^{-42}$	$3,7279 \cdot 10^{-40}$	$3,9839 \cdot 10^{-39}$
0,95 / 0,05	$6,4078 \cdot 10^{-42}$	$1,4863 \cdot 10^{-39}$	$1,5883 \cdot 10^{-38}$
0,99 / 0,01	$1,5943 \cdot 10^{-40}$	$3,6980 \cdot 10^{-38}$	$3,9519 \cdot 10^{-37}$

4.4 Oxidation/Nitrierung in der Präparationskammer

In der Präparationskammer wurden nicht nur Einkristalle für die Oxidation im STM vorbereitet, sondern auch Auslagerungen durchgeführt. Dazu wurde ein Probenhalter verwendet, der Platz für drei Proben und die Möglichkeit zum Transfer in die MBE-Kammer des Systems und zur Analyse im XPS bietet. So konnten Proben auf bis zu 800°C geheizt und mit verschiedenen Sputterkanonen gereinigt werden.

Nach mechanischer Präparation und Politur auf 1 μm wurde zuerst der Halter für zwei Stunden ausgegast, bis der Kammerdruck bei 800°C im Bereich 10^{-8} mbar blieb. Anschließend wurden die Proben etwa 20 Minuten in der MBE-Kammer gesputtert bis das Auger-Spektrum keine Verunreinigungen mehr aufwies. Danach wurden die Proben für 15 Minuten bei 800°C ausgeheilt und abschließend für fünf Minuten gesputtert. Dieser Zyklus ergab für das hier verwendete Material die sauberste Oberfläche bei geringstmöglicher Zerstörung des Kristalls.

Für das eigentliche Experiment wurden die Proben ausgehend von 10^{-11} mbar Kammerbasisdruck innerhalb von zehn Minuten auf 800°C bei einem Kammerdruck im mittleren Bereich 10^{-8} mbar geheizt. Dann wurden sie bei Temperatur für 1.000 und 10.000 L O₂ bzw. 10.000 und 750.000 L N₂ ausgelagert (entsprechend 8'20" in $2 \cdot 10^{-6}$ bzw. 3h30min in $5 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Zum Ende der Oxidationszeit wurden zeitgleich Heizung und Gaszufuhr gestoppt, nach der Nitrierung wurde die Probe sowohl im Vakuum als auch zum Vergleich in Stickstoff abgekühlt.

4.5 Auslagerung und Oxidation im Infrarotofen

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ex-situ Experimente wurden in einem Infrarotofen in N₂-H₂-H₂O-Gasgemischen durchgeführt. Diese Art der Probenheizung ist derart effektiv, daß man bei den hier verwendeten steilen Rampen bereits 150°C vor Erreichen der gewünschten Temperatur von 800°C Heizleistung zurücknehmen muß, damit die Temperatur nicht über das gewünschte Maß

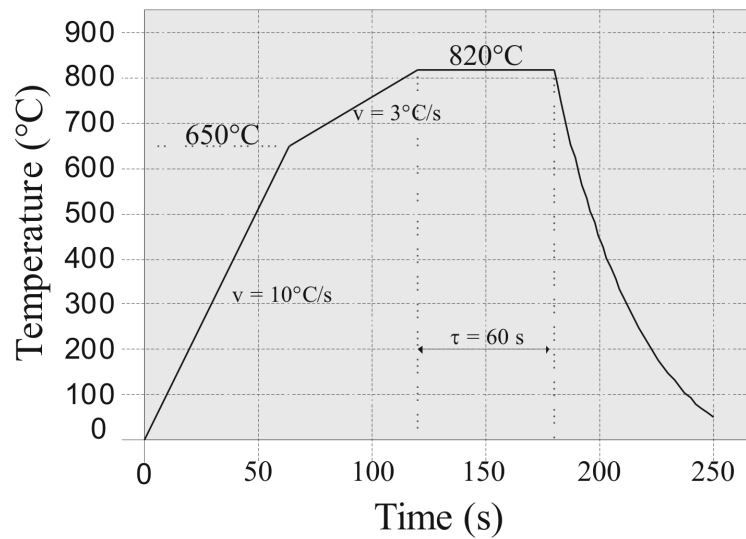


Abbildung 4.2: Heizzyklus

hinaus ansteigt. Der in Abb. 4.2 gezeigte Verlauf der Solltemperatur entspricht einer einminütigen Auslagerung bei 800°C mit Aufheizung innerhalb von zwei Minuten. Proben können zur Abkühlung – jeweils im strömenden Gas – wahlweise im Ofen verbleiben oder auf einem Halter aus Quarzglas hinausbewegt werden. Die hohen Kühlraten lassen Proben bereits nach einer Minute Temperaturen von etwa 250°C erreichen.

Die gewünschten Bedingungen zur Versuchsdurchführung mit Taupunkten von -40 bzw. -70 °C (oder darunter) werden allerdings erst nach langer Spüldauer von mehreren Stunden bei einem Durchsatz von 5 l/min erreicht. Als Anhaltspunkt wird ein Sauerstoffsensord verwendet: wenn dieser nur noch Meßrauschen anzeigt, wird das System etwa um die doppelte Zeit weiter gespült. Oxidiert wird in Wasser/Wasserstoff durch Sauerstoffübertragung nach Reaktion



(entsprechend der in Kap. 4.3 beschriebenen Gasmischung mit den Werten aus Tab. 4.3, S. 62).

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 Experimente im Rastertunnelmikroskop bei 400°C

Alle im Rastertunnelmikroskop, STM, untersuchten Eisen-Chrom-Einkristallproben wurden in der Präparationskammer der UHV-Apparatur getempert, um die durch die mechanische Präparation oberflächennah zerstörte Probe auszuheilen und weiter zu glätten. Diese Prozedur ist in Kapitel 4.1.2 genauer beschrieben. Für eine umfassende Charakterisierung einer Probe ist das STM, das lediglich topographische und nur beschränkt Informationen zur elektronischen Struktur liefern kann, jedoch nicht ausreichend und es sind weitere Untersuchungsmethoden nötig. Dazu wurden XPS, AES und LEED verwendet. In diesem Zusammenhang wurde nahezu keine Anreicherung von Chrom an der Probenoberfläche beobachtet, was im Folgenden diskutiert wird.

5.1.1 Fe–15Cr(100)

Während der Präparation konnten bereits bekannte Beobachtungen auch an dem hier verwendeten Material gemacht werden. Abb. 5.1 zeigt eine Schraubenversetzung. Der Höhenversatz nimmt mit der Entfernung von der Achse zu und beträgt im Abstand von etwa 3 nm mit nicht einmal $0,2 \text{ \AA}$ weniger als einen Atomdurchmesser.

Wichtig für die anschließenden Experimente ist die Bestimmung des Rau-

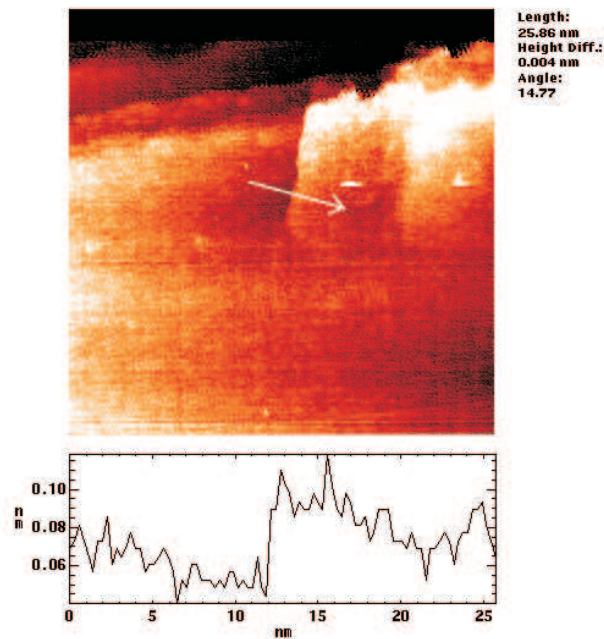


Abbildung 5.1: (25 nm^2) Schraubenversetzung auf Fe-15Cr(100)

schens des Tunnelstroms. Dazu ist in Abb. 5.2 eine Folge von Stufen gezeigt. Die Höhendifferenz der sauberen Oberfläche beträgt an den oberen beiden Stufenkanten jeweils $0,1 \text{ nm}$; was in den beiden unterschiedlich hoch aufgelösten Abbildungen (5.2) gleich angezeigt wird. Die feine Struktur auf den Stufenflächen hingegen ändert sich von Bild zu Bild, da sie aus statistischen Schwankungen des Tunnelstroms resultiert, was im System als Höhenschwankung von etwa $0,02 \text{ nm}$ interpretiert wird.

Ausgehend von Atomradien von 130 pm ergeben sich für die (100)-Orientierung Lagenabstände von $0,184 \text{ nm}$, was etwa den beiden oberen Stufen sprüngen entspricht. In einer gänzlich ausgeheilten Oberfläche sollten demnach keine Sprünge von $0,1 \text{ nm}$ mehr zu finden sein. Aufnahme 5.2 entstand allerdings bei Raumtemperatur, die (rein theoretisch) an sich schon eine gewisse Unordnung beinhaltet.

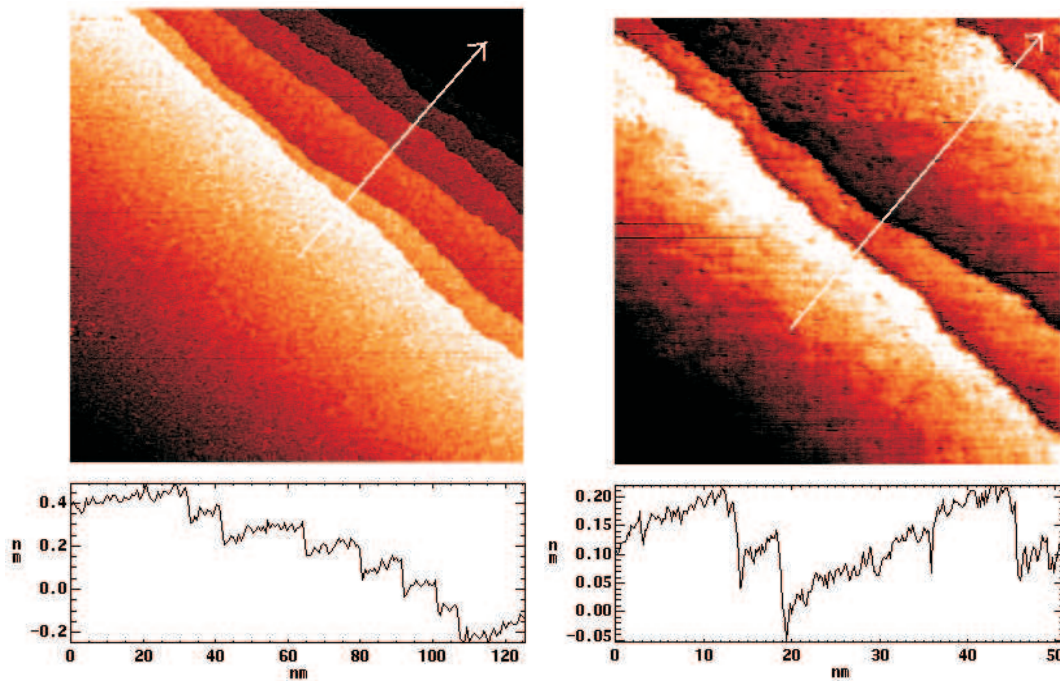


Abbildung 5.2: Stufen auf Fe-15Cr(100) 125 · 125 nm² (l) und 50 · 50 nm² (r)

Oxidation von Fe-15Cr(100) bei 440°C

Die Oxidation eines Fe-15Cr(100)-Einkristalls bei 440°C war das erste in dieser Serie durchgeführte Experiment. Die Probe wurde bei Kammerbasisdruck mit 1,1 A Strom durch das im Probenhalter befindliche Bornitrid-Heizelement auf 440°C geheizt. Dabei wurde die Tunnelspitze im Tunnelabstand zur Oberfläche gehalten, ggf. korrigiert und gewartet, bis thermische Driften so weit abgeklungen waren, daß der Spitzenabstand sich kaum mehr änderte. Entschieden länger dauerte es, bis sich auch laterale Driften beruhigten und aufeinander folgende Abbildungen eines Bereichs von etwa 400 · 400 nm² möglich wurden. Auf diese Weise waren Nadel und Probe in einem Schritt aufgeheizt und die Wartezeit bis zum Versuchsbeginn weitestmöglich minimiert. Trotzdem war ein Anstieg des Kammerdrucks auf $4 \cdot 10^{-10}$ mbar durch ausgasende Komponenten und bereits beginnende Oxidation nicht zu vermeiden, was an ersten Keimen in Abb. 5.3 (a) zu erkennen ist. Die Bilderfolgen der Abb. 5.3 bis 5.8 zeigen die sich im Zuge der Oxidation verändernde Topographie: Sobald die gesamte Oberfläche mit Keimen bedeckt ist, wachsen diese weniger in die Breite als in die Höhe, die Rauigkeit

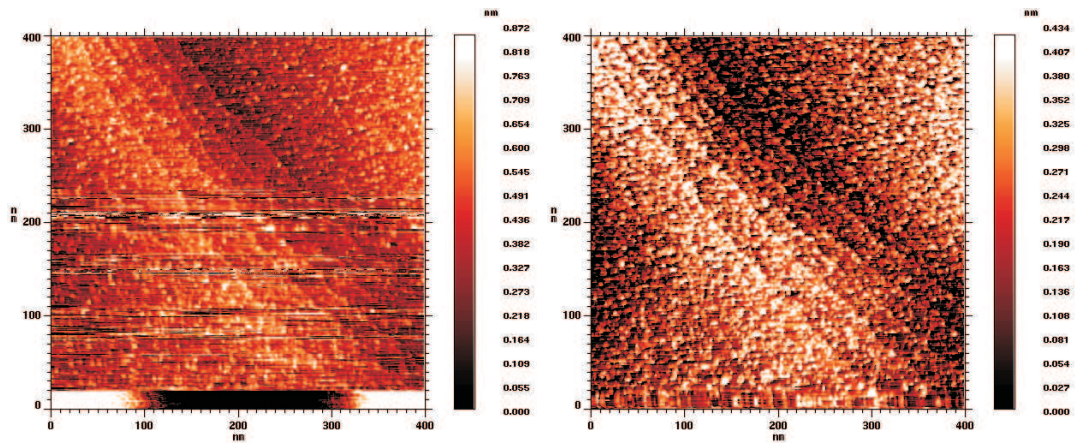


Abbildung 5.3: Fortschritt der Oxidation bei 440°C ((a-b) 0, 6 L)

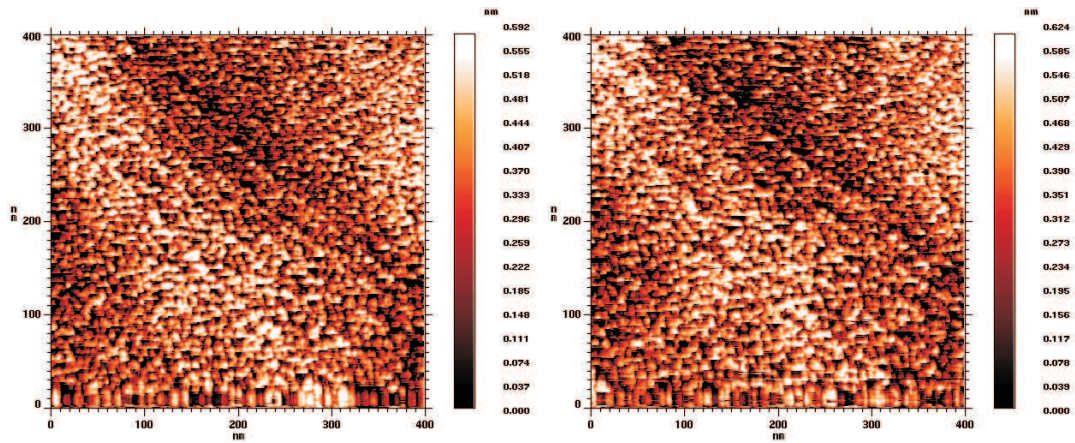


Abbildung 5.4: Fortschritt der Oxidation bei 440°C ((c-d) 33 und 88 L)

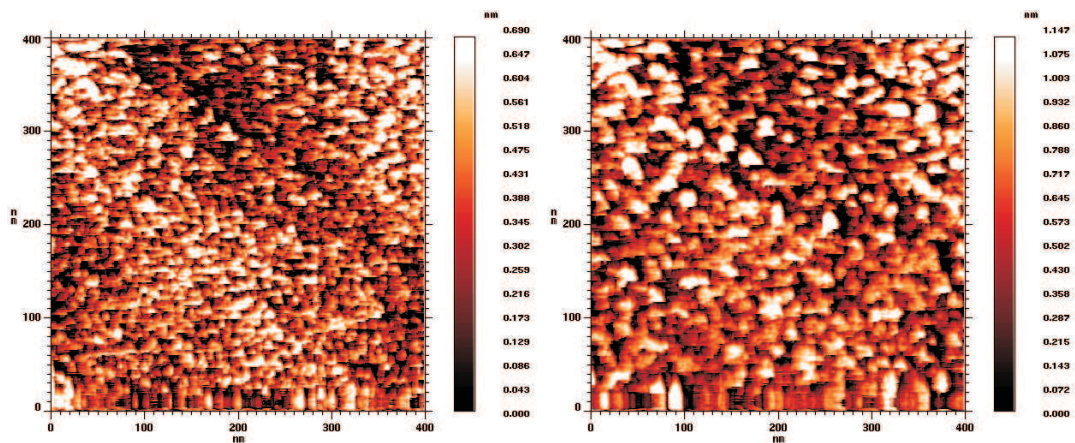


Abbildung 5.5: Fortschritt der Oxidation bei 440°C ((e-f) 150 und 200 L)

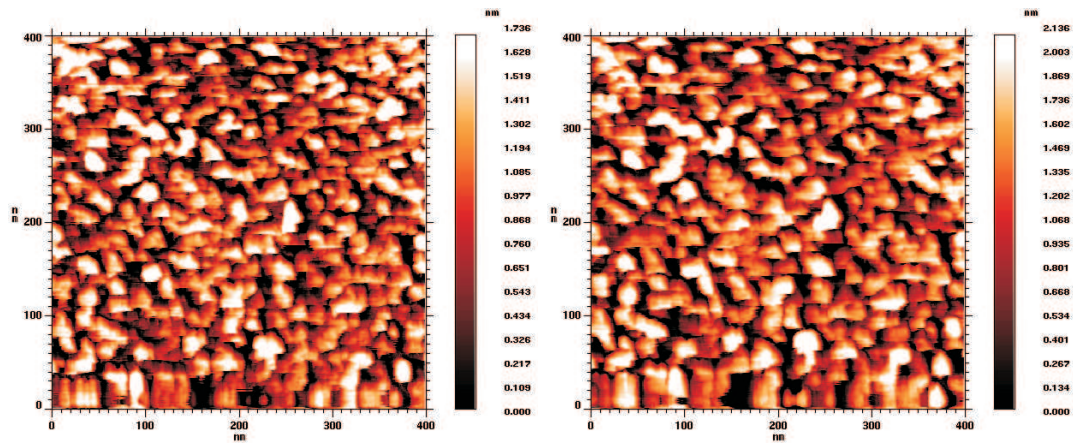


Abbildung 5.6: Fortschritt der Oxidation bei 440 °C ((g-h) 260 und 310 L)

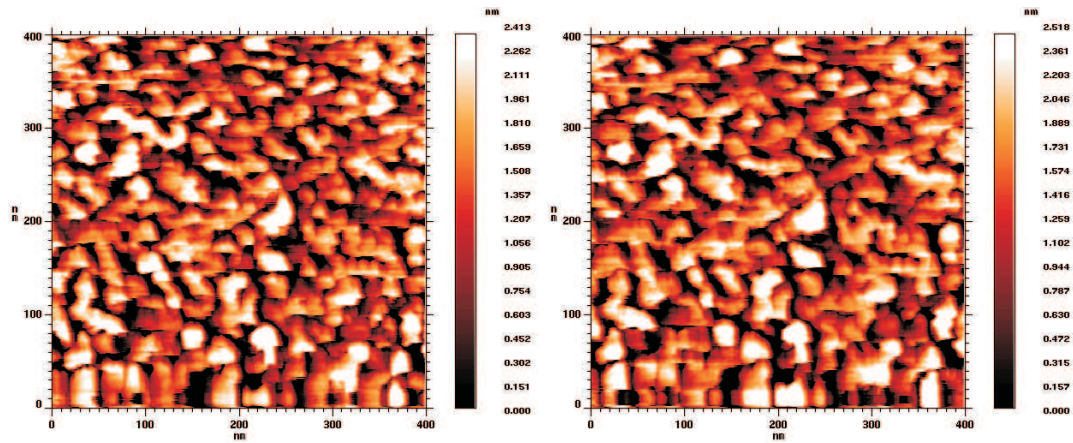


Abbildung 5.7: Fortschritt der Oxidation bei 440 °C ((i-j) 365 und 415 L)

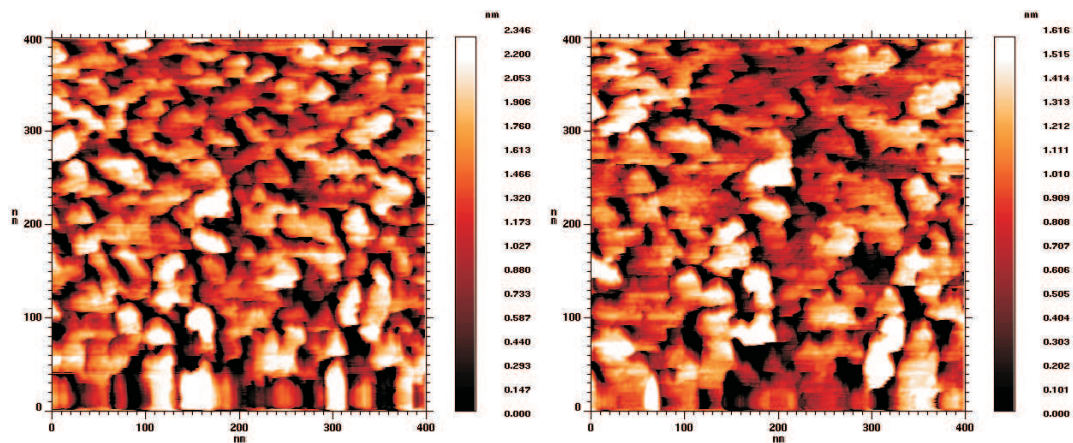


Abbildung 5.8: Fortschritt der Oxidation bei 440 °C ((k-l) 525 und 2670 L)

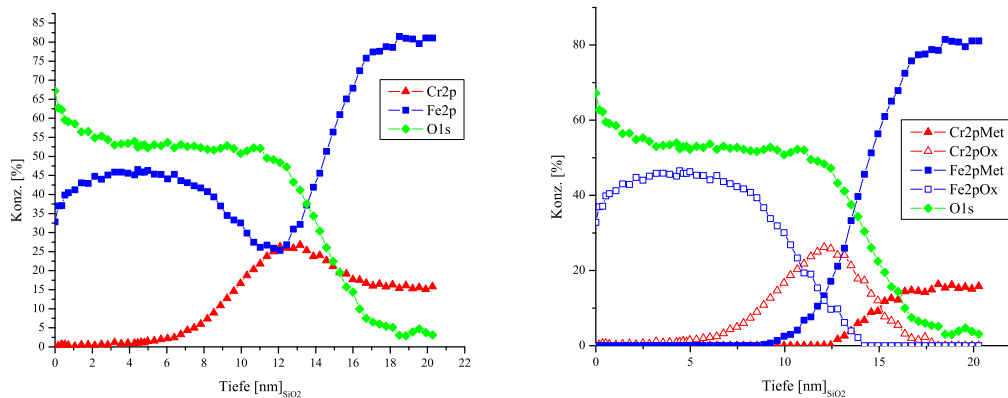


Abbildung 5.9: XPS-Tiefenprofil der bei 440° C oxidierten Fe–15Cr(100)-Probe: mit Gesamtsignalen (l) und in oxidischen und metallischen Anteil zerlegten Cr- und Fe-Signalen

nimmt mit etwa 0,4 nm in (b) bei 6 L ((a) ist gestört) über 0,6 nm bei 150 L (e) bis auf über 2 nm bei 310 L (h) und bis zum Versuchsende bei 2670 L zu. Der Eindruck ändert sich beim Wechsel von (e) auf (f) stärker als bei anderen Abbildungen, die teilweise mehr als 50 L weit auseinander liegen. Abb. 5.9 zeigt das XPS-Tiefenprofil im Anschluß an die Oxidation im STM; links sind die Gesamtsignale von Chrom, Eisen und Sauerstoff dargestellt, rechts sind die Cr und Fe in einen oxidischen und metallischen Anteil zerlegt aufgetragen. Abb. 5.9 (l) zeigt ein Maximum von Cr_{ges} bei 12,5 nm und ein Minimum von Fe_{ges} bei 12 nm Tiefe. Diese ergeben sich durch Wachstumsbeginn von Chrom- und Eisenoxid zu verschiedenen Zeitpunkten: auf der Oberfläche bilden sich anfangs Keime von Chromoxid, die ihren maximalen Anteil bei 12 nm Tiefe (Abb. 5.9 (r)) erreichen, und die Matrix nicht gänzlich bedecken; zwar liegt kein Signal Cr_{met} mehr vor, Fe_{met} beträgt aber noch etwa 10%. Chrom (gesamt) liegt hier gegenüber der Matrix angereichert vor, Eisen (gesamt) in geringerer Gesamtkonzentration als in der Matrix und später (in kleineren Abtragstiefen) im Oxid. Die Chromoxidkeime auf der Matrix werden von Eisenoxid überwachsen, das schließlich die gesamte Oberfläche bedeckt. Während außen entsprechend der Energielagen der Signale und ihrer Peakhöhenverhältnisse Fe_2O_3 vorliegt, ist hier eine Aussage über die Art der Oxide im Zwischenbereich kaum zu treffen, da sich entsprechend

der STM-Aufnahmen geschlossene Schichten erst langsam aufbauen. Bezieht man die metallischen Signale als Indiz für nicht geschlossene Schichten in die Interpretation mit ein, so kann man schlußfolgern, daß bei den hier vorliegenden 440°C:

- Eisenoxid zwar später als Chromoxid zu wachsen beginnt aber simultan dazu wächst (Beginn jeweils bei 14 nm und 18 nm Tiefe in Abb. 5.9 (r))
- Chromoxid nicht die gesamte Oberfläche bedeckt (bei 9 nm Tiefe)
- Eisenoxid das Chromoxid schließlich überwächst (bei 5 nm Tiefe)

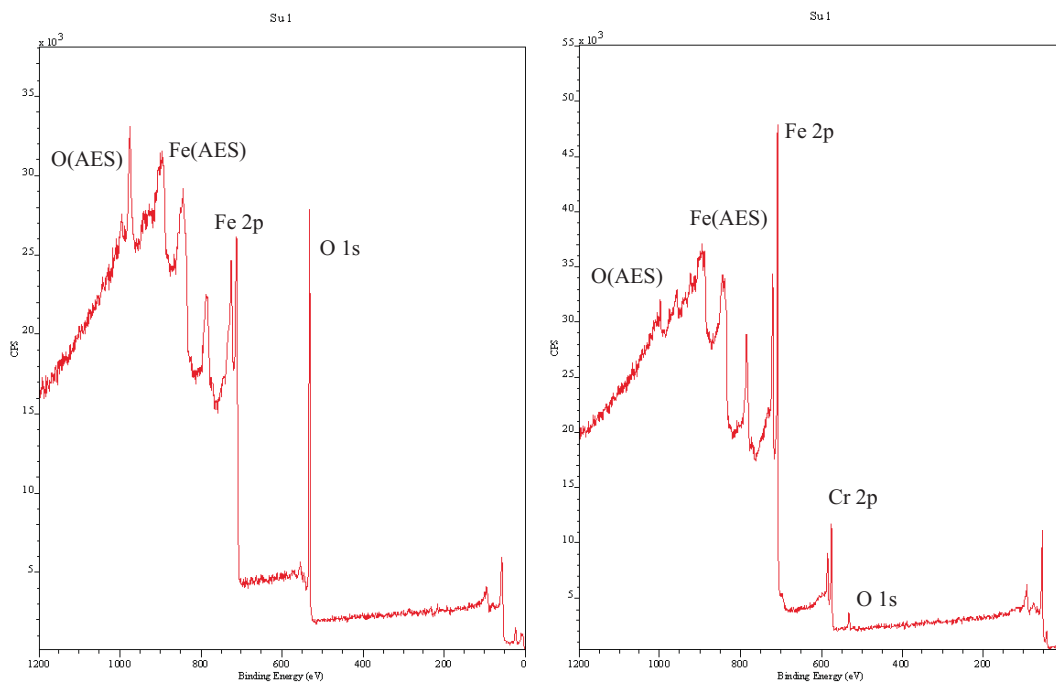


Abbildung 5.10: XPS-Übersichtsspektren vor u. nach Tiefenprofil zu Abb. 5.3 ff.

Am Tiefenprofil ist darüber hinaus zu erkennen, daß bereits Vakui im Bereich von 10^{-8} mbar die Oberflächen (auch Oxide) chromhaltiger Stähle maßgeblich mit Sauerstoff kontaminieren (Abb. 5.10, links) und die Matrix nur schwer oxidfrei präpariert werden kann (rechts). Für die hier verwendete binäre Legierung bedeutet das bereits eine Chromanreicherung an der Oberfläche des Materials vor Versuchsbeginn, wenn diese nicht durch vorsichtigen Umgang vermieden wird: Flächenverhältnisse in Abb. 5.10 (rechts) entsprechen Fe : Cr : O = 81 at.% : 16 at.% : 3 at.%.

Oxidation von Fe–15Cr(100) bei 400°C

In einem weiteren Oxidationsexperiment wurde die Probe mit 1 A Strom geheizt, was in 400°C Probertemperatur und geringerem Anstieg des Basisdrucks der Kammer resultiert ($p_{\text{Basis}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf $p_0 = 5,5 \cdot 10^{-10}$ mbar).

Die Probe wurde in der Präparationskammer präpariert und vor dem Experiment abschließend für 20 min auf einer Fläche von $2,0 \cdot 2,0$ mm² bei 2 kV in $1,0 \cdot 10^{-8}$ mbar Ar gesäubert, für eine Minute auf 680°C geheizt, wobei der Kammerdruck im Bereich 10^{-11} mbar blieb, und nach Abkühlen in die STM-Kammer transferiert. Die Problematik segregierender Begleitelemente zeigt sich im korrespondierenden Auger-Elektronenspektrum (Abb. 5.11). Vor den beiden abschließenden Behandlungszyklen, also nach längeren Heizphasen zur Glättung der Probenoberfläche, weist das Spektrum ein deutliches Stickstoffsignal (374 eV) aber kein Sauerstoffsignal (511 eV) auf. Im STM wurde nach Aufheizen ein Druck

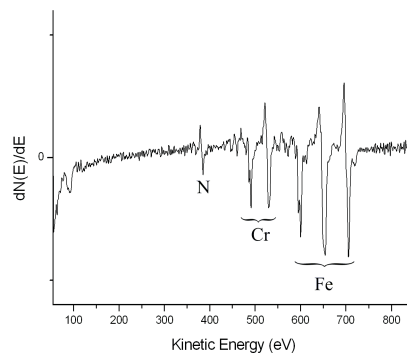


Abbildung 5.11: AES während der Präparation vor den abschließenden Präparationsschritten

$p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar eingestellt und die Probe über einen Zeitraum von drei Stunden oxidiert. Die Abb.5.12 - 5.14 und 5.15 - 5.17 zeigen STM-Abbildungen zweier verschiedener Stellen der Probenoberfläche zu Anfang (0 bis 1,44 L) bzw. gegen Ende (8,64-10,64 L) des Oxidationsexperiments. Wie bei 440°C auf Fe–15Cr(100) ist auch hier das Oxidwachstum einzelner Keime in die Höhe und Belegung der Fläche durch Bildung neuer Keime zu beobachten. Während im Bereich hoher Auflösung schon bei etwa 12 L Sauerstoff der Tunnelkontakt verloren zu gehen droht, können auf größeren Flächen weitere Abbildungen der Oberfläche

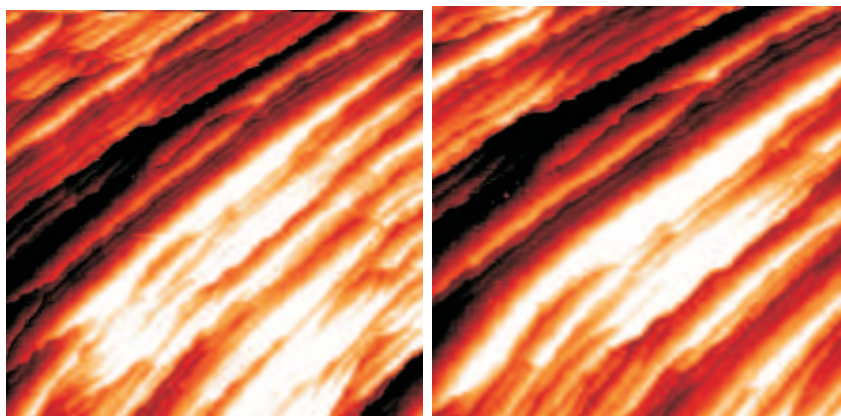


Abbildung 5.12: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (0-0,29 L)

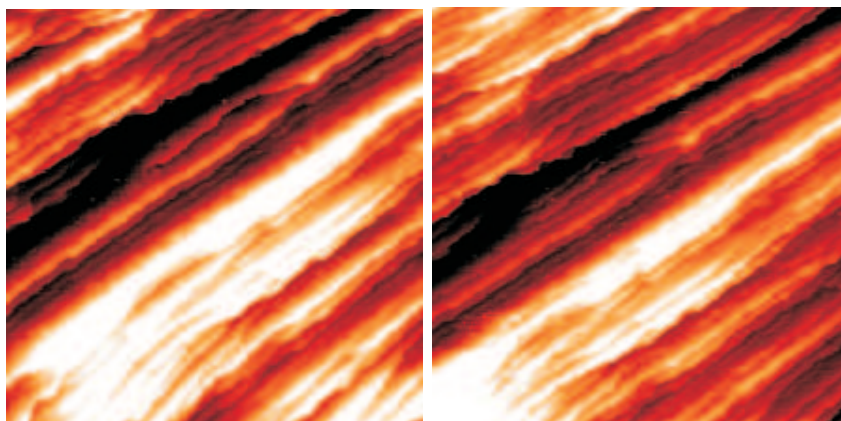


Abbildung 5.13: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (0,58-0,86)

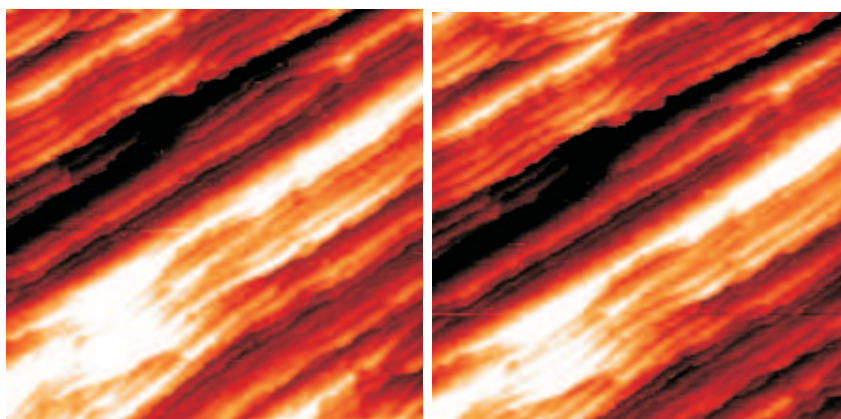


Abbildung 5.14: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (1,15-1,44 L)

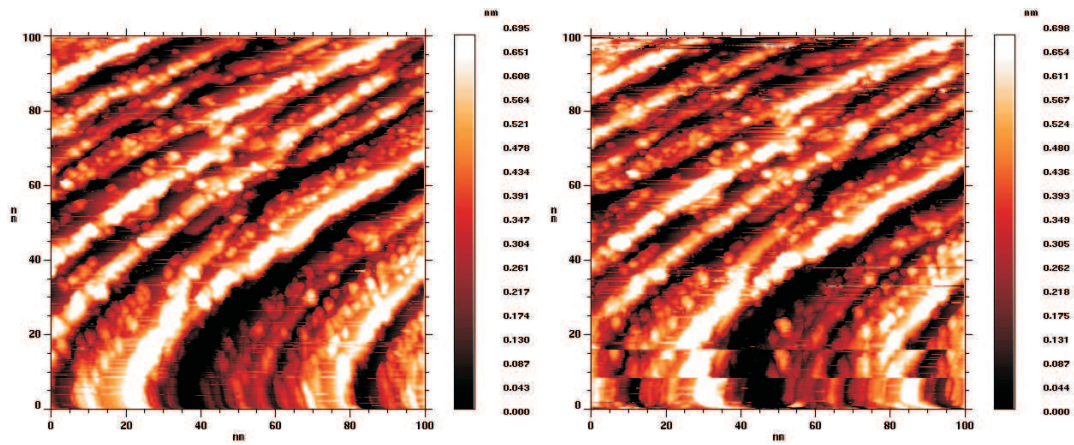


Abbildung 5.15: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (8,64-9,04 L)

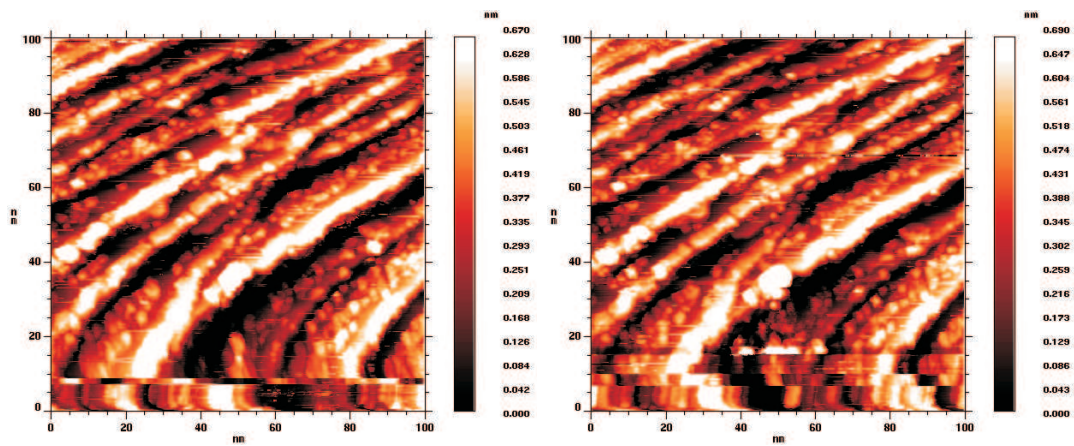


Abbildung 5.16: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (9,44-9,84 L)

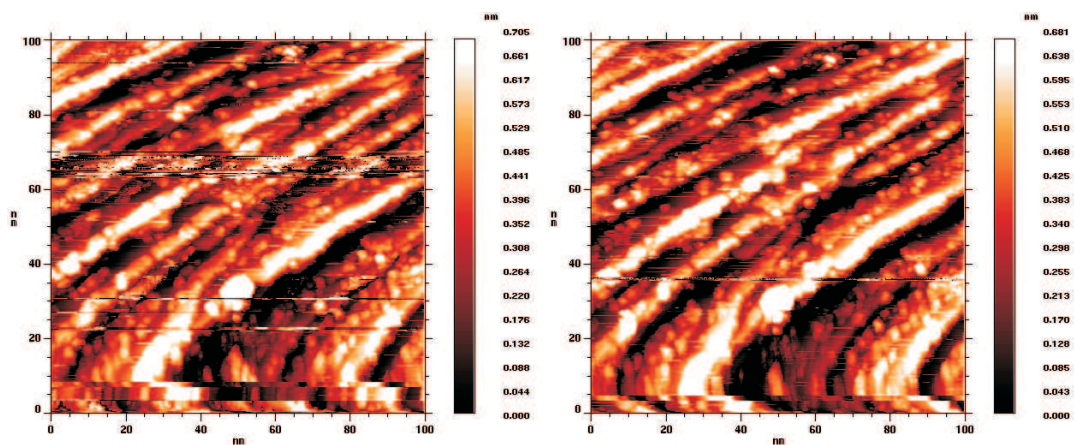


Abbildung 5.17: ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) Oxidation bei 400°C (10,24-10,64 L)

gemacht werden (Abb. 5.18 links $150 \cdot 150 \text{ nm}^2$ und rechts $1000 \cdot 1000 \text{ nm}^2$). Die Zusammensetzung der Probenoberfläche wurde vor und nach der Oxida-

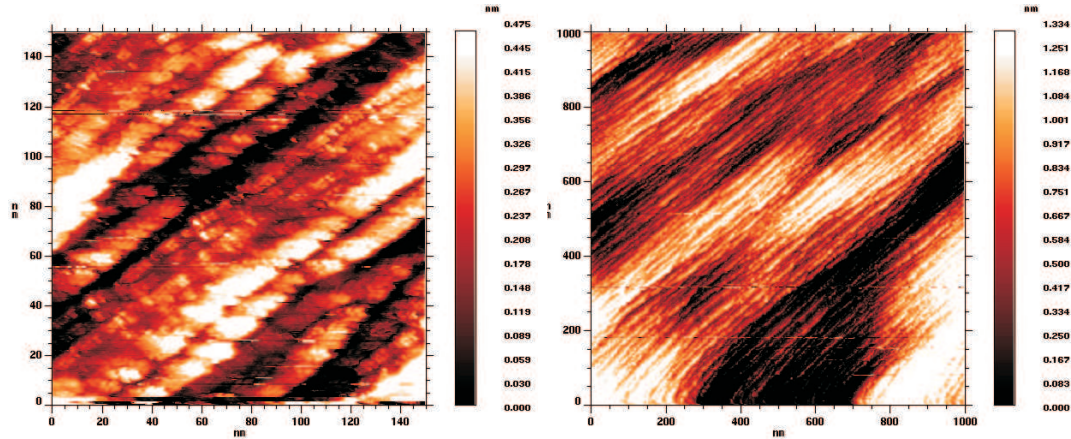


Abbildung 5.18: Ende der Oxidation bei 400°C (11,82 L)

tion (12 L) im AES bestimmt und ist in Abb. 5.19 gezeigt. Sollte Stickstoff während der Oxidation im STM zur Oberfläche segregiert sein, kann er mittels AES unter der Oxidschicht nicht nachgewiesen werden. Von dieser Probe

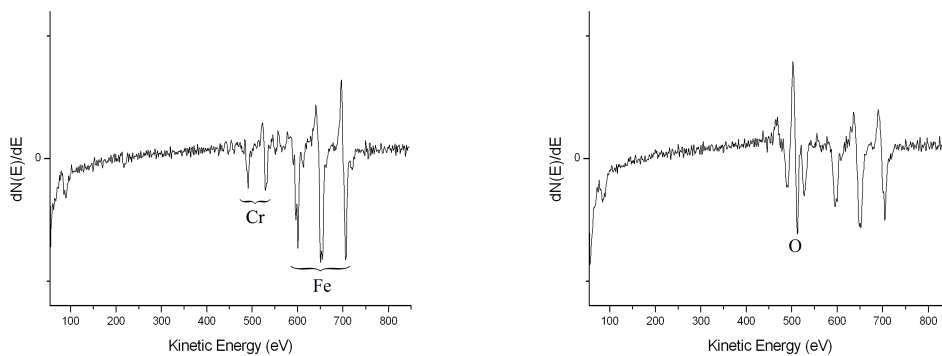


Abbildung 5.19: AES vor (l) und nach (r) der Oxidation im STM (12 L)

wurden ebenfalls LEED-Aufnahmen angefertigt. Abb. 5.20 zeigt die Reflexe einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur bei 89,0 und 129,8 eV nach dem Oxidationsexperiment. Aus den Peakhöhen der Abb. 5.19 (r) ergeben sich Konzentrationsverhältnisse von $\text{Cr}_{531 \text{ eV}} : \text{O}_{511 \text{ eV}} : \text{Fe}_{703 \text{ eV}} = 1 : 2,55 : 2,75 = 15,9\% : 40,5\% : 43,6\%$ an der Materialoberfläche. Dieses Verhältnis ergibt sich annähernd ebenfalls aus der

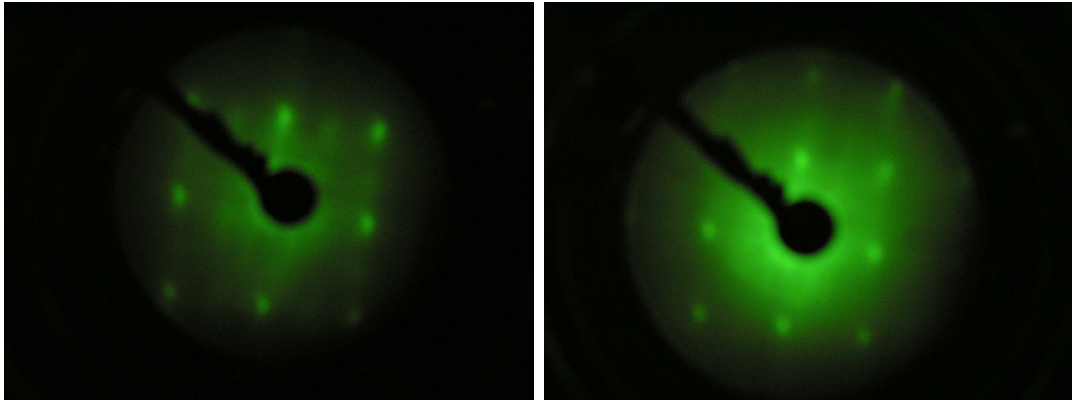


Abbildung 5.20: LEED-Reflexe nach Oxidation (12 L, 400 °C) bei 89,0 eV (l) und 129,8 eV (r)

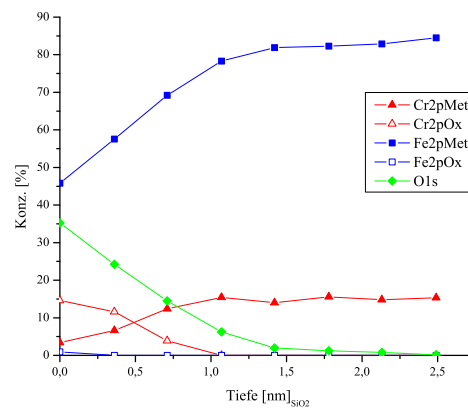


Abbildung 5.21: Tiefenprofil im XPS. Fe-15Cr(100) nach 12 L O₂

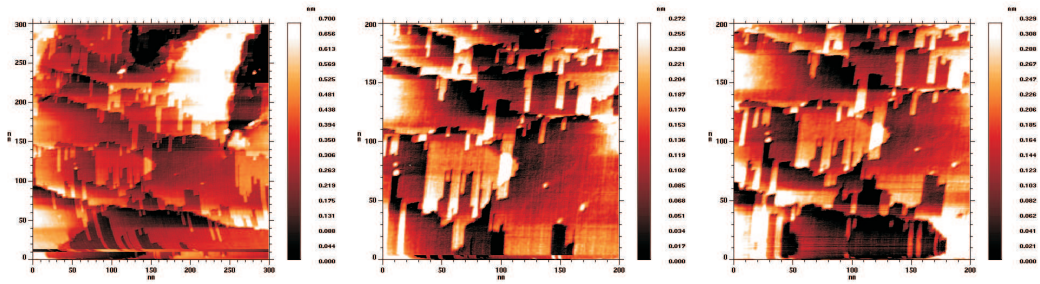
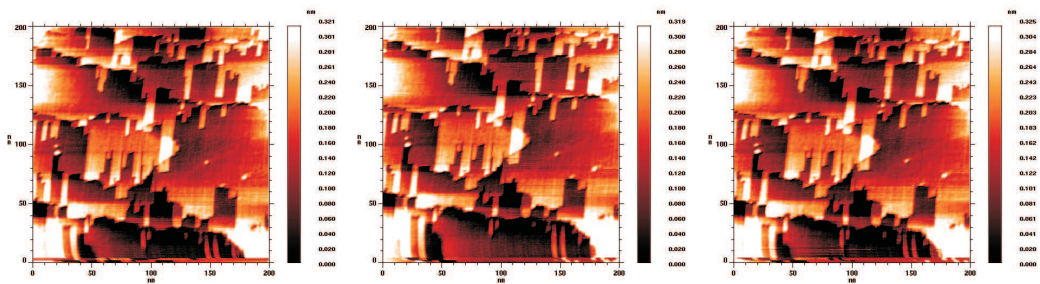
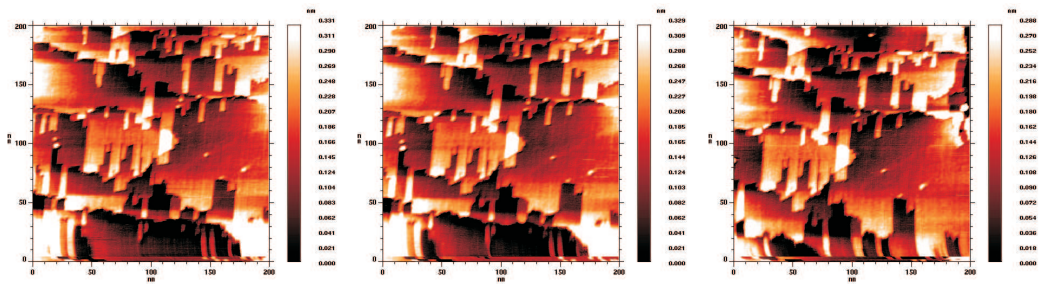
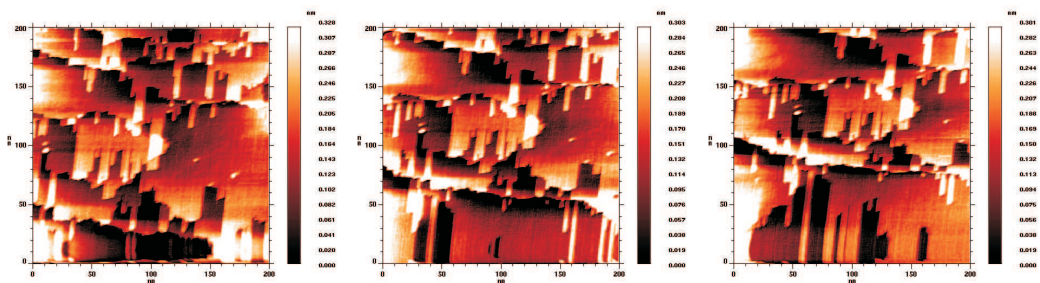
XPS-Analyse (Abb. 5.21): bis an die Oberfläche liegen sowohl Chrom als auch Eisen in metallischer Form vor; während Chrom bis in eine ‚Tiefe‘ von über 1 nm zumindest teilweise oxidiert ist, kommt Eisenoxid nur an der Oberfläche in einer Konzentration knapp über dem Rauschen vor. Der Analysefleck im XPS liegt mit $100\ \mu\text{m}$ noch deutlich über dem in Abb. 5.18 (rechts) gezeigten Scan-Bereich von $1 \cdot 1\ \mu\text{m}^2$. Dieser weist eine Rauigkeit von 1,4 nm auf, was ein weiteres Indiz für Chromoxid-Partikel von etwa dieser Größe auf der Fe-15Cr(100)-Oberfläche ist. Wäre in Abb. 5.21 das Chromsignal ohne Zerlegung in oxidischen und metallischen Anteil aufgetragen, würde sich die Konzentration über die gesamte Tiefe kaum ändern und läge bei 17 at.%, was der Matrixzusammensetzung entspricht. Trotz der langen Heizdauer auf 400°C, die bei etwa sechs Stunden gelegen hat, waren hier weder Stickstoffsegregation noch oberflächennahe Chromanreicherung zu beobachten.

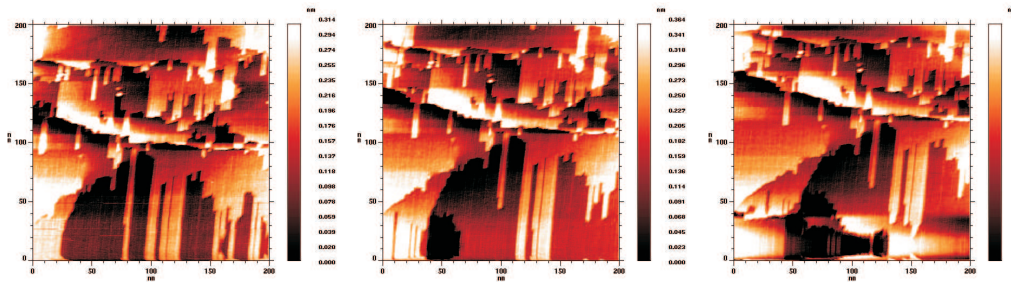
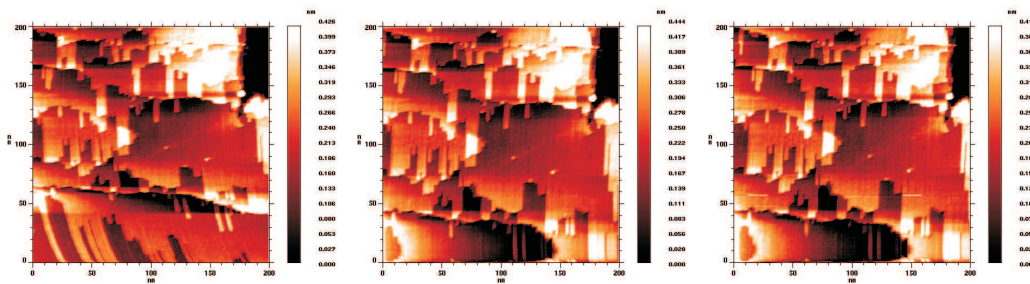
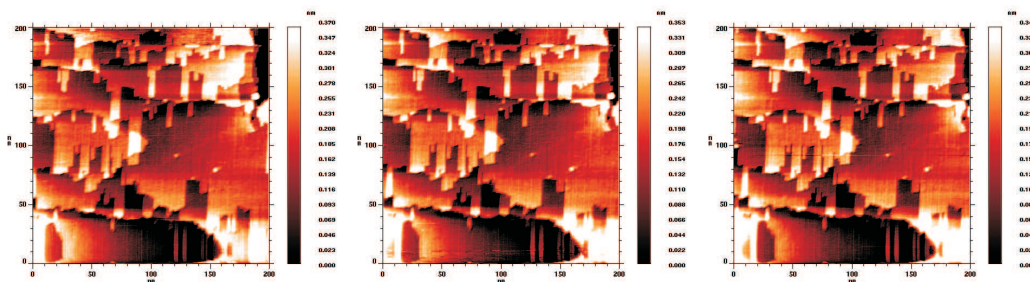
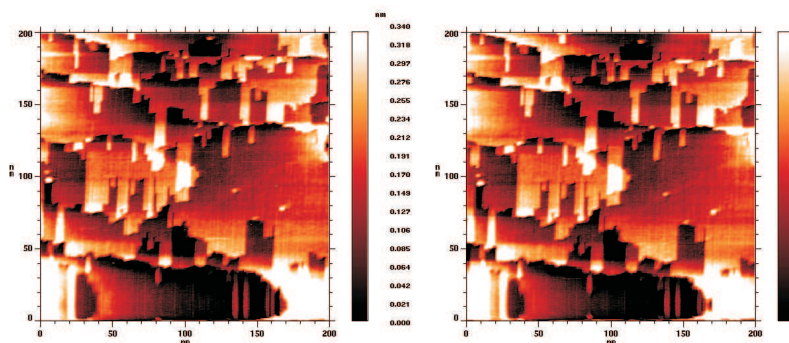
5.1.2 Fe-15Cr(110)

Tempern von Fe-15Cr(110) bei Kammerbasisdruck

Das auf der Fe-15Cr(100)-Probe beobachtete Problem segregierenden Stickstoffs während der Präparation – also bei Temperaturen über 800°C – wurde auf der (110)-orientierten durch Kohlenstoffsegregation weiter verschärft. Aus diesem Grund sind mehrere Proben nochmals entstickt und entkohlt worden, indem die Kristalle für zwei Wochen bei 1100°C in strömendem Wasserstoff mit unter 100 ppm Sauerstoff ausgelagert wurden. Auf dieser Orientierung wurden danach kaum mehr Stickstoff- und verminderte Kohlenstoff-Segregation im Zuge der Probenpräparation nachgewiesen, bei der die Probe wesentlich höhere Temperaturen ausgesetzt ist als im eigentlichen Oxidations- bzw. Auslagerungsexperiment, das bei 400°C durchgeführt wurde.

In einigen Versuchen konnte beobachtet werden, daß sich auf der Probenoberfläche im STM bereits Keime zeigten, die mittels AES nicht erfaßt wurden, da sie unter deren Nachweisgrenze von einem Atomprozent lagen. Hier dargestellt ist die Oberfläche einer (110)-orientierten Probe während mehrstündigen Heizens im STM bei 1 A Heizstrom auf 400°C Probertemperatur (Abb. 5.22-5.30). Dabei ändern sich weder die Abbildungen der Oberfläche noch ihr

Abbildung 5.22: Probenoberfläche bei 400°C und $2 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.23: Probenoberfläche bei 400°C und $2 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.24: Probenoberfläche bei 400°C und $2 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.25: Probenoberfläche bei 400°C und $2 \cdot 10^{-10}$ mbar

Abbildung 5.26: Probenoberfläche bei 400°C und $2 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.27: Probenoberfläche bei 400°C und $3 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.28: Probenoberfläche bei 400°C und $3 \cdot 10^{-10}$ mbarAbbildung 5.29: Probenoberfläche bei 400°C und $3,5 \cdot 10^{-10}$ mbar

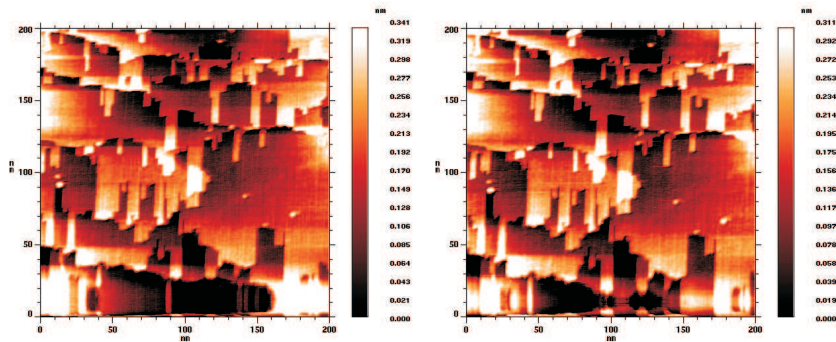


Abbildung 5.30: ... bei 400°C und $3,5 \cdot 10^{-10}$ mbar, stabil über > 4 Stunden

Auger-Elektronenspektrum: es tauchen weder Keime auf noch ändert sich das Cr/Fe-Verhältnis; es bleibt bei der Matrixzusammensetzung.

Selbst als sich nach mehr als sechs Stunden die Umgebung der Probenheizung allmählich erwärmt und auszugasen beginnt, bleibt die Oberfläche stabil und selbst die Keime (im Bild Mitte rechts) bleiben absolut unverändert. An diesem Beispiel läßt sich ein Problem der Technik der Rastertunnelmikroskopie aufzeigen: obwohl sämtliche Bilder bei 400°C Probentemperatur aufgenommen wurden (das erste etwa drei Stunden nach Heizbeginn), zeigen sich im unteren Drittel des Scanbereichs erst nach Stunden weniger Störungen und Bildverzerrungen, die von Problemen mit thermischen Driften herrühren und bei Raumtemperatur nicht beobachtet wurden.

Oxidation von Fe–15Cr(110) bei 400°C

Die abschließende Präparation dieser Probe erfolgte in der Präparationskammer mit Sputtern für 40 Minuten bei 2 kV, $1 \cdot 10^{-8}$ mbar Ar auf $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$ Fläche, Ausheilen für zwölf Stunden bei 650°C , Sputtern für 20 Minuten unter denselben Bedingungen wie zuvor und Heizen auf 600°C für eine Minute.

An dieser Oberflächenorientierung durchgeführte Experimente zeigen ein Oxidwachstum bevorzugt parallel zur Oberfläche. Schichtlücken werden geschlossen, indem vorhandene Inseln mit einer lateralen Vorzugsrichtung vergrößert werden. In der Bilderfolge Abb. 5.31-5.34 sieht man einen sich allmählich schließenden ‚Graben‘, dessen linke Wandhöhe sich der rechten angleicht während er schmaler wird. Die abgebildete Entwicklung erfolgte innerhalb einer Stunde entsprechend

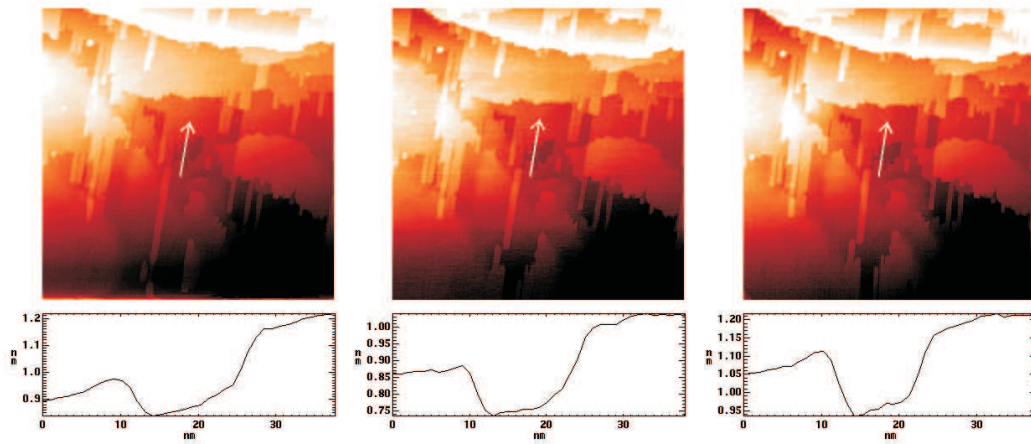


Abbildung 5.31: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 0 - 0,23 L

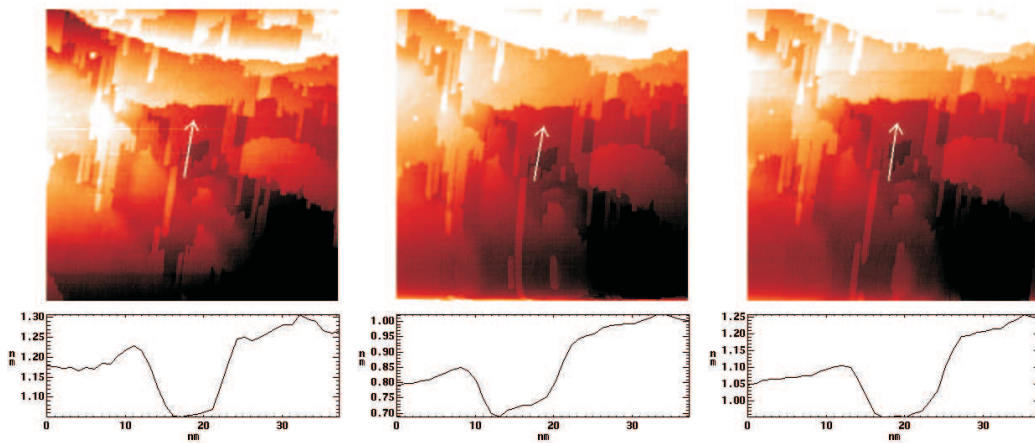


Abbildung 5.32: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 0,5 - 0,82 L

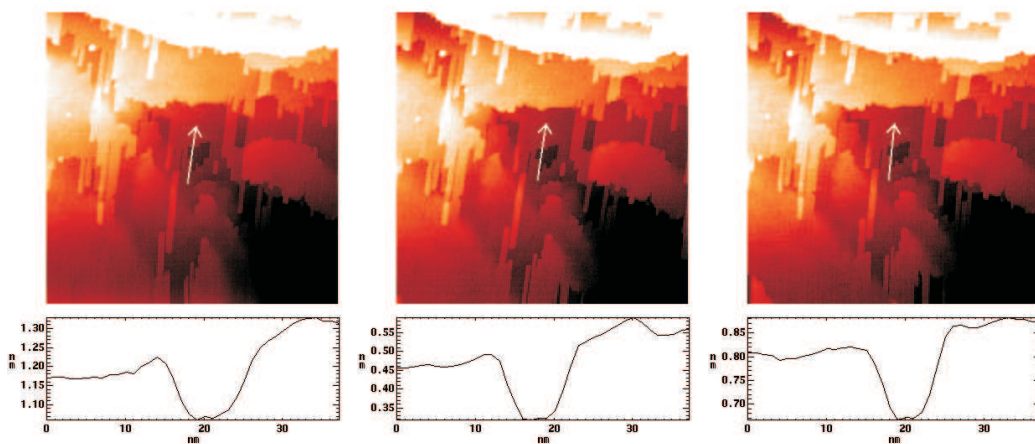


Abbildung 5.33: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 1,28 - 2,10 L

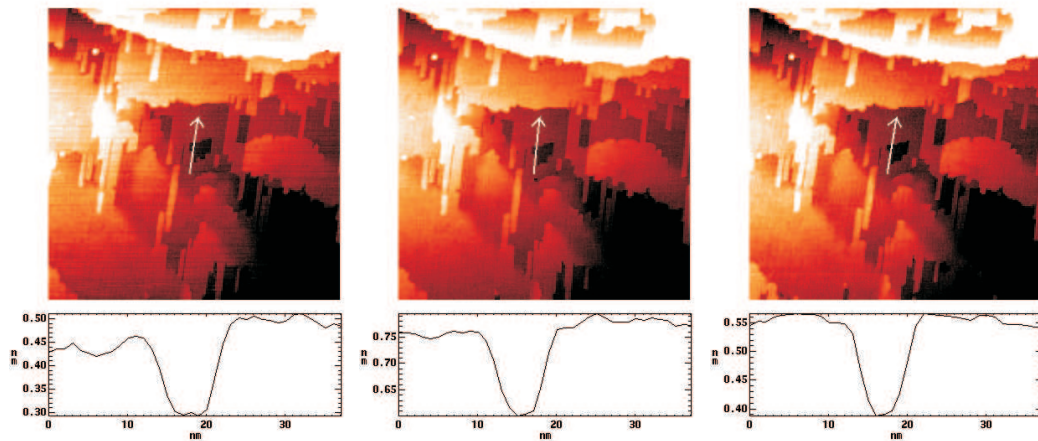


Abbildung 5.34: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 2,46 - 3,28 L

3,3 L bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar O_2 . Im direkten Vergleich der Abb. 5.31 links und 5.34 rechts sieht man leichte Streifen auf den Terrassenflächen, deren Kanten noch weitestgehend stabil bleiben.

Im Gegenteil zur (100) orientierten Oberfläche bilden sich hier deutlich weniger neue Keime. Abb. 5.35-5.41 zeigen den Fortschritt der Oxidation bis zu annähernd 25 L. Erst mit längerer Versuchsdauer bilden sich auf den Terras-

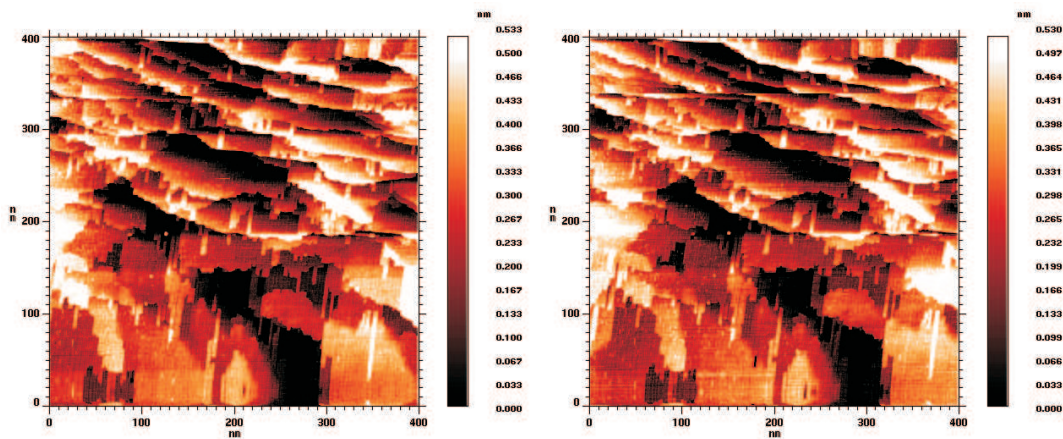


Abbildung 5.35: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 8,48 - 9,73 L

sen gut sichtbare Keime, deren Wachstum bevorzugt in einer Richtung parallel zur Oberfläche voranschreitet; in dieser Richtung war zuvor leichte Streifenbildung zu erkennen. Terrassenkanten ändern sich während der Oxidation kaum merklich und bleiben weitestgehend stabil; Bildung und Wachstum neuer Oxid-

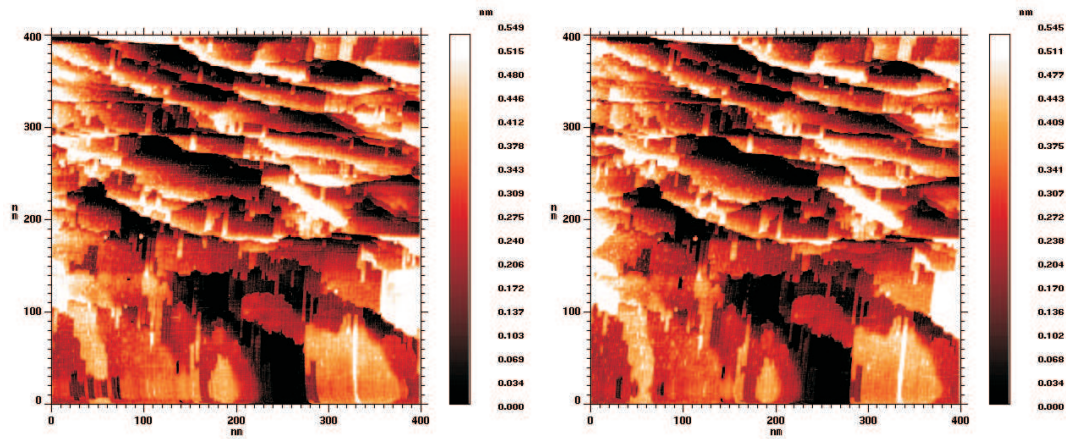


Abbildung 5.36: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 10,73 - 11,99 L

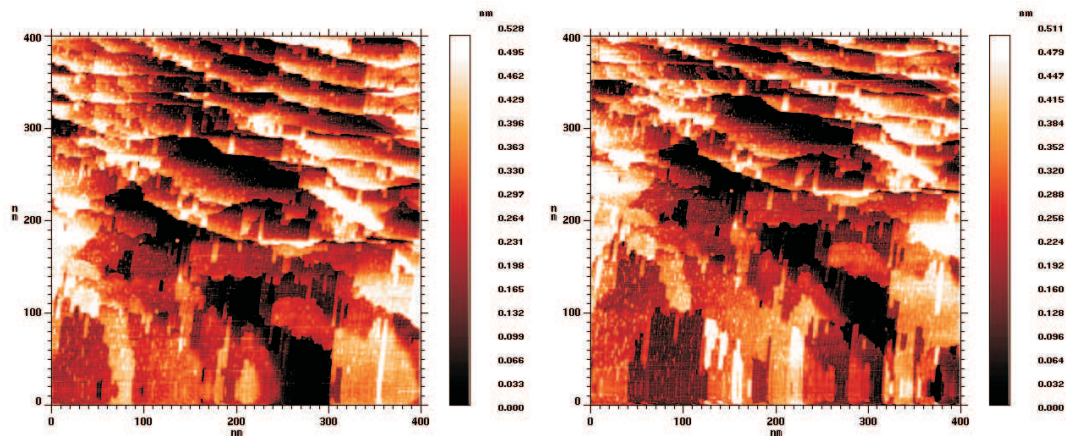


Abbildung 5.37: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 12,99 - 14,25 L

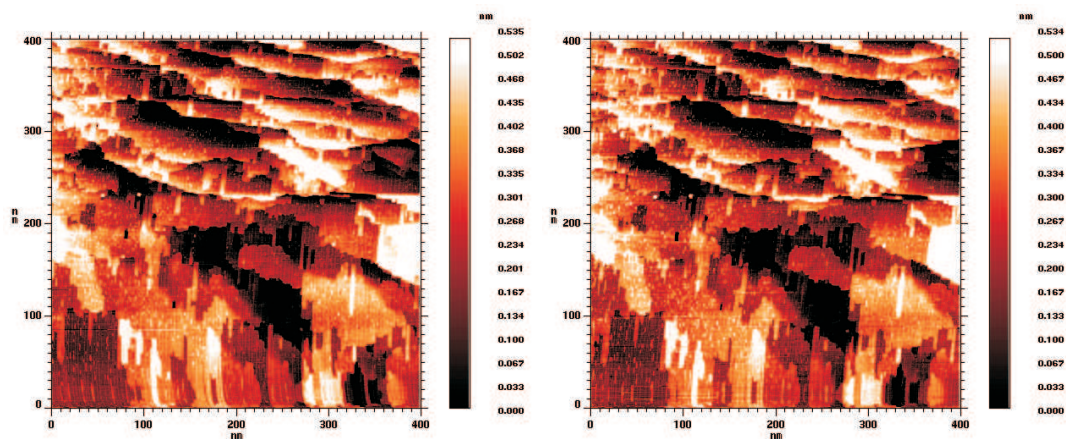


Abbildung 5.38: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 15,24 - 16,50 L

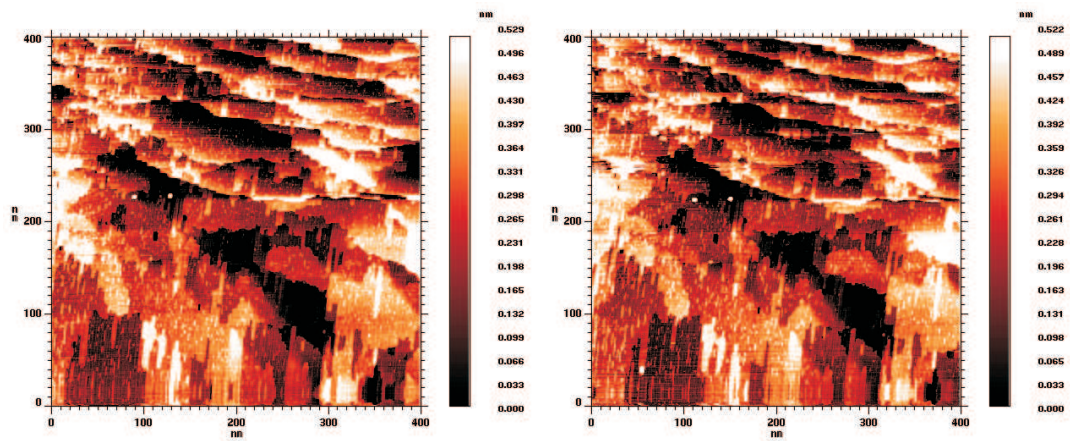


Abbildung 5.39: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 17,76 - 18,76 L

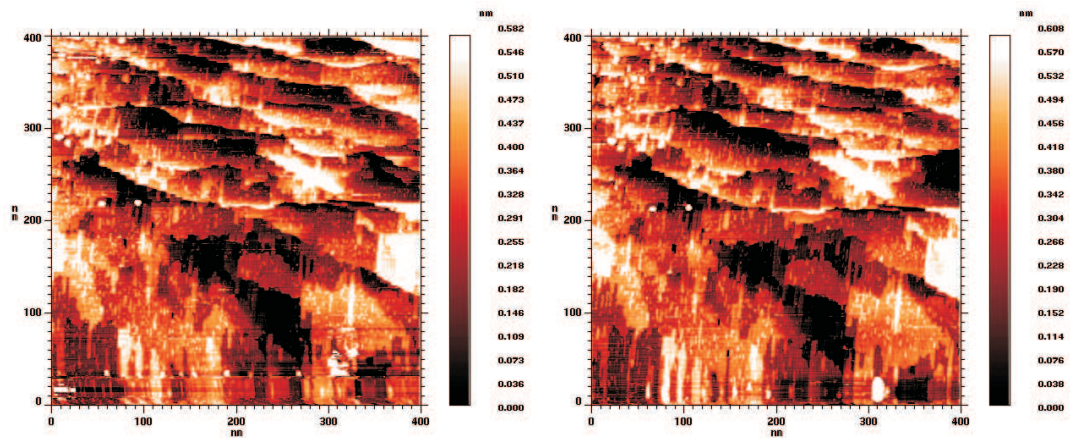


Abbildung 5.40: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 20,01 - 21,02 L

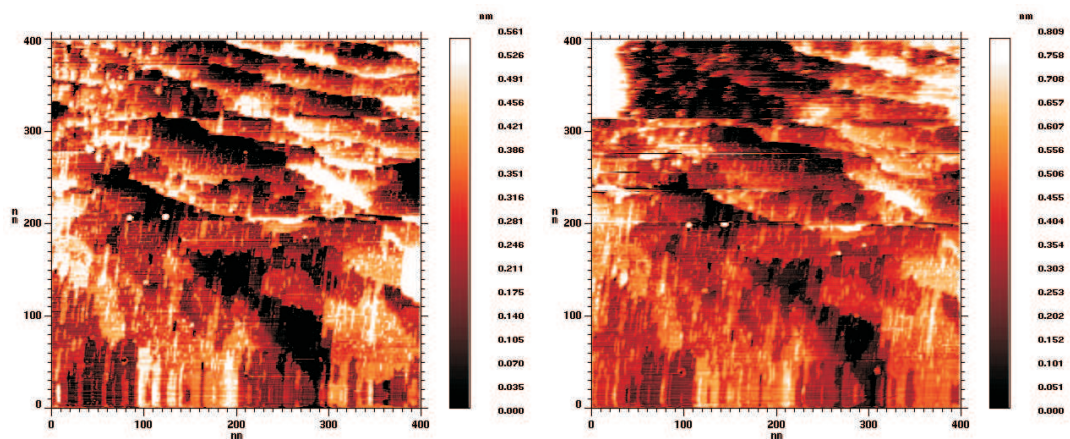


Abbildung 5.41: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 22,27 - 23,27 L

keime scheint bevorzugt auf Terrassenflächen stattzufinden. Eine Ursache dafür bleibt zu diskutieren. Daß die Oberfläche zu Versuchsbeginn nicht frei von Kon-

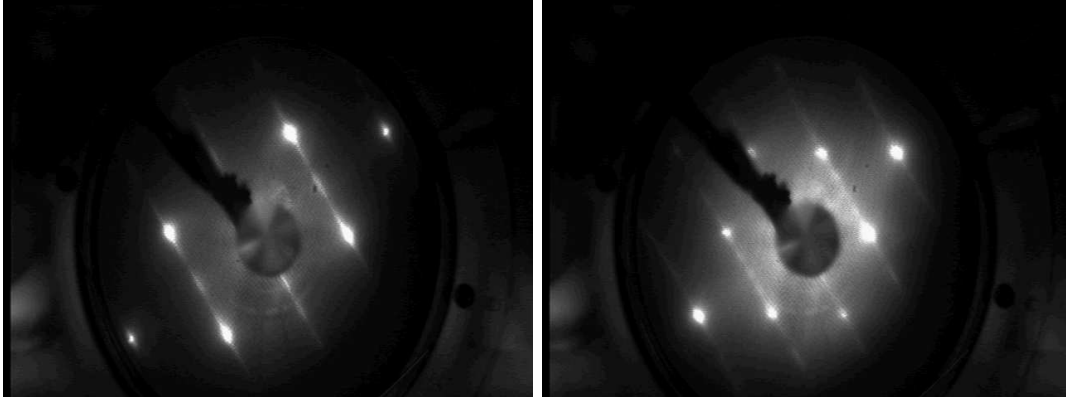


Abbildung 5.42: LEED von Fe-15Cr(110) vor Oxidation

tamination war, zeigen LEED-Aufnahmen, die eine deutliche Streifen- aber keine Überstruktur zeigen; Abb.5.42 entstand vor der Oxidation, Abb.5.43 nach 24 L O₂.

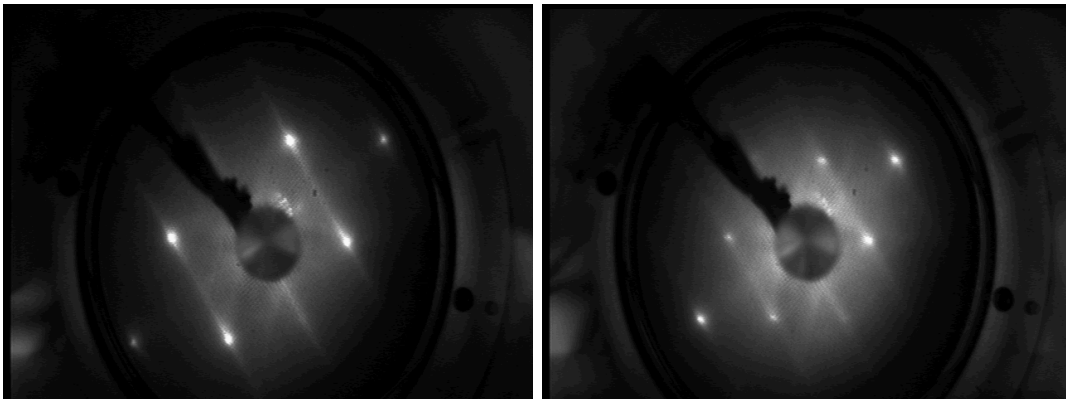


Abbildung 5.43: LEED von Fe-15Cr(110) nach 24 L O₂ bei 400°C

In der folgenden Serie sind die Änderungen zweier beispielhafter Stellen während einer Exposition von 4 L im Detail dargestellt. Vergrößerte Bildausschnitte in Abb. 5.44 zeigen Keimwachstum an zwei ausgezeichneten Stellen. Links ist die Bildung eines Keims auf einer Terrassenfläche zu sehen, der schließlich eine Größe von etwa 7·7 Atomen erreicht. Im selben Zeitraum vergrößert sich ein bereits bestehender Keim von etwa 15·15 Atomen sehr viel stärker; bevorzugt

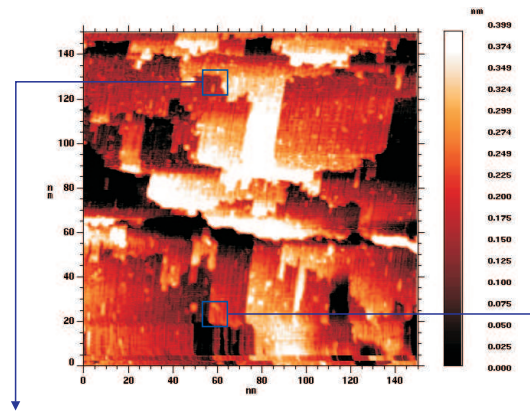
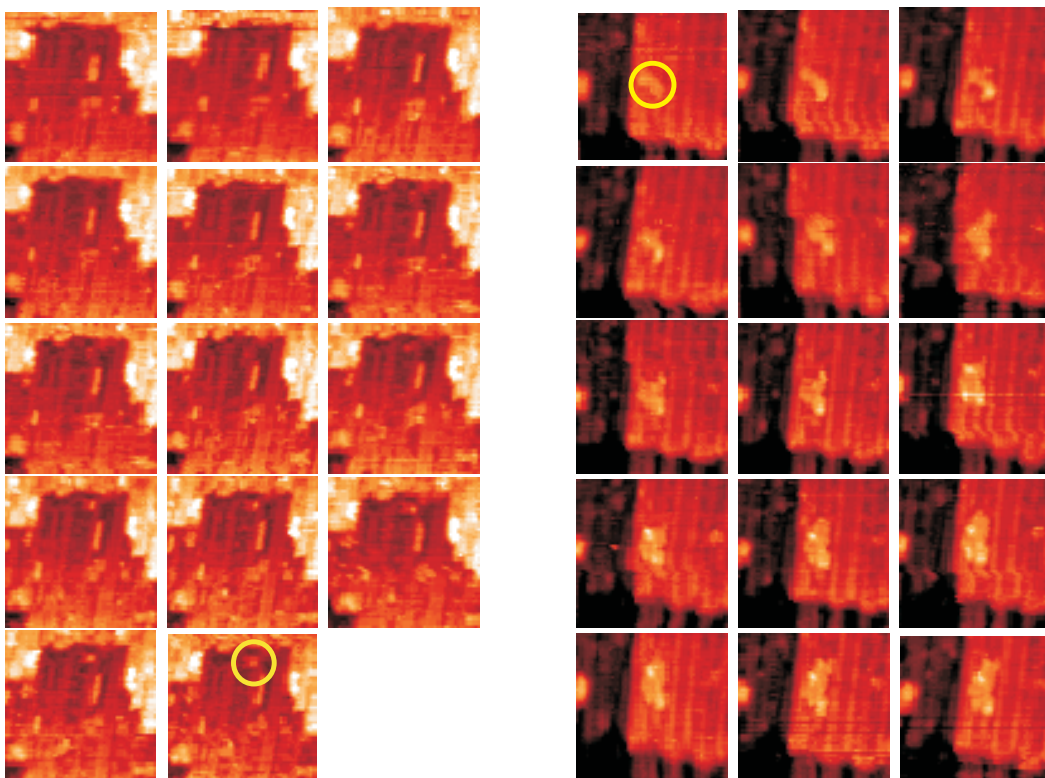


Abbildung 5.44: STM: Oxidation v. Fe-15Cr(110) bei 400°C, 4 L



in Richtung parallel zu den Streifen wächst er auf etwa 17·40 Atome. Dabei findet Wachstum nicht in Richtung auf die Stufenkante zu statt sondern in Richtung der größeren Terrassenfläche; von hier aus ist eine größere Menge von Sauerstoff zu erwarten, der bei den bestehenden 400°C über die Fläche diffundieren kann bevor er eine Bindung eingeht und sich festsetzt. Dabei erfolgt Wachstum eher an einer Verunreinigung oder bereits bestehendem Oxid als an einer sauberen Stufenkante der Matrix.

5.1.3 Fe–15Cr(111)

Oberfläche von Fe–15Cr(111) bei Raumtemperatur

Bei der hier vorliegenden kubisch-raumzentrierten Legierung stellt (111) die offenste und daher instabilste Oberfläche dar. Vor Auslagerungen bei erhöhter Temperatur wurde diese Oberfläche im STM bei Raumtemperatur abgebildet; hier gezeigt sind Aufnahmen des Tunnelstroms $I(x, y)$, nicht wie sonst der Piezostellgröße $z(x, y)$, da die Kontraste besser zu erkennen sind (Abb. 5.45 ff.). Damit sind Änderungen der Oberfläche deutlicher erfaßt, aber Rückschlüsse auf deren Topographie nicht direkt exakt möglich (Winkel zur Oberfläche sind entsprechend vorhanden aber von anderer Größe da erst nach Transformation im realen Raum). Im Rahmen der hier durchgeführten Experimente war diese Oberfläche nicht frei von Stickstoff und Kohlenstoff zu präparieren, was in Auger-Elektronenspektren nachgewiesen wurde. Es kann daher nicht angegeben werden, wo genau die Begleitelemente sind. Die Oberfläche setzt sich in STM-Abbildungen aus verschiedenen Pyramiden (gleichseitig bzw. mit einem rechten Winkel) und amorph anmutenden Keimen zusammen. Einzelne Bündel paralleler Stufen liegen in einem Winkel von 120° zueinander. Hier ist ein größerer geordneter Bereich genauer untersucht; in Abb. 5.45 und 5.49 (rechts) sind einige Stellen, die sich bereits innerhalb weniger Minuten deutlich verändern, hervorgehoben: an Stelle (1) verschwinden einzelne kleinere Keime und größere scheinen zu wachsen, an Stelle (3) zerfallen drei ebene Flächen zu einer halbrunden Struktur, an Stelle (4) hingegen terrassieren drei verschieden orientierte, ebene Flächen während sich an Stelle (5) im selben Zeitraum Terrassen aus einzelnen runden Strukturen bilden. An der Stelle (2) des Pfeils ist gut das Wachstum neuer Terrassen zu beobachten;

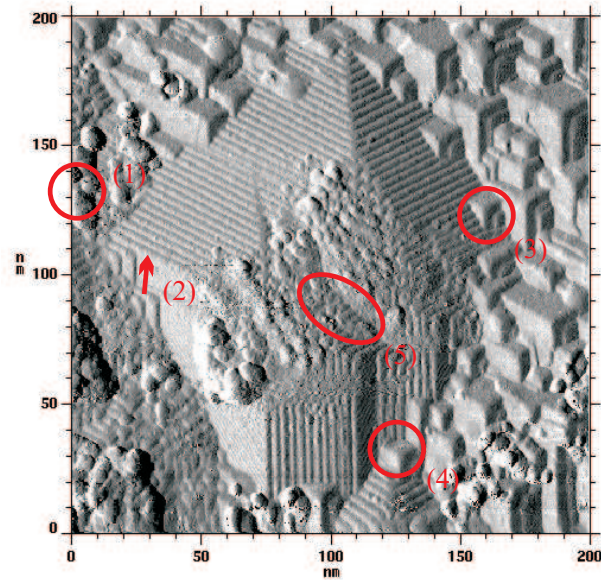


Abbildung 5.45: Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei RT als $I(x, y)$

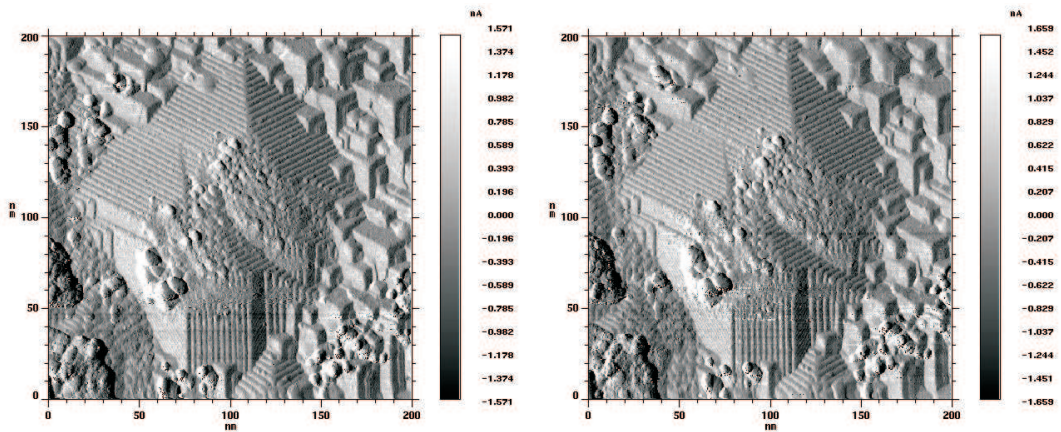
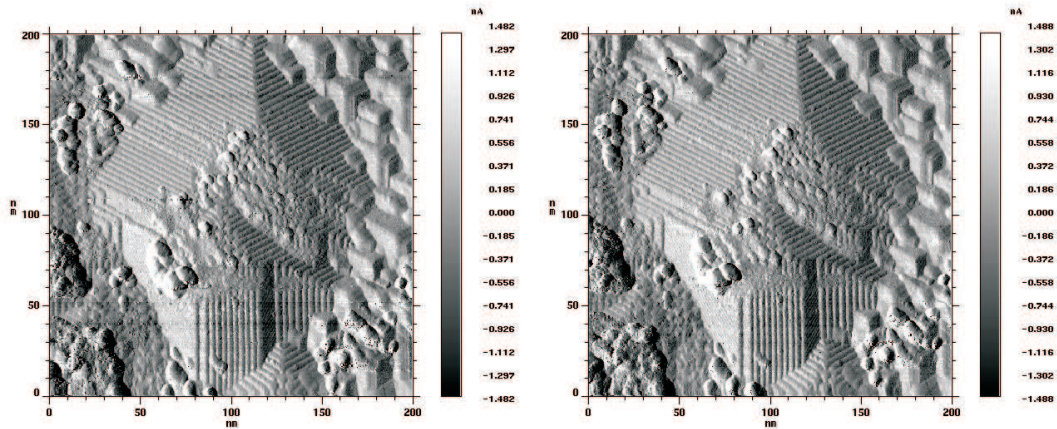
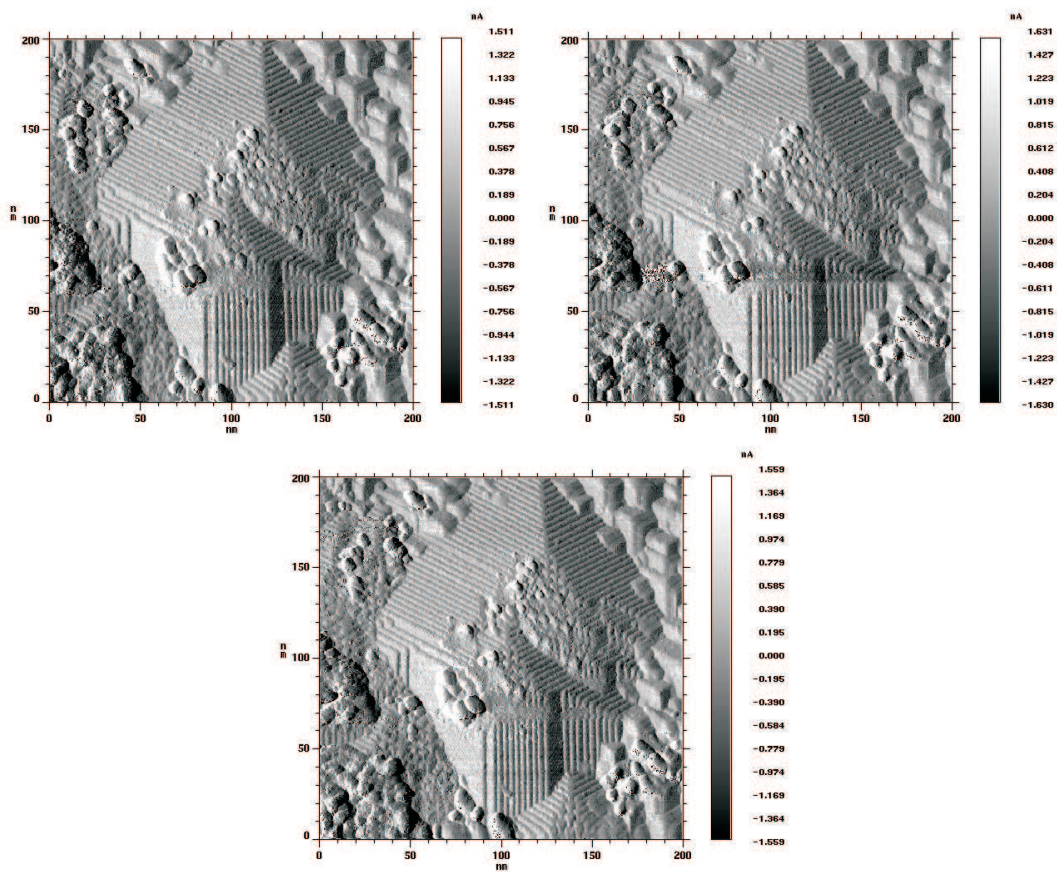


Abbildung 5.46: Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei RT, $I(x, y)$ nach 3 und 5 min

Abbildung 5.47: Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei RT, $I(x, y)$ nach 7 und 10 minAbbildung 5.48: Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei RT, $I(x, y)$ nach 12, 15 und 18 min

an horizontal verlaufenden Stufenkanten ist an immer neuen Positionen ein Versatz zu erkennen, an dem sich die Stufenkante so langsam verschiebt, daß der zeilenweise Scan schneller abläuft als die Neuorganisation.

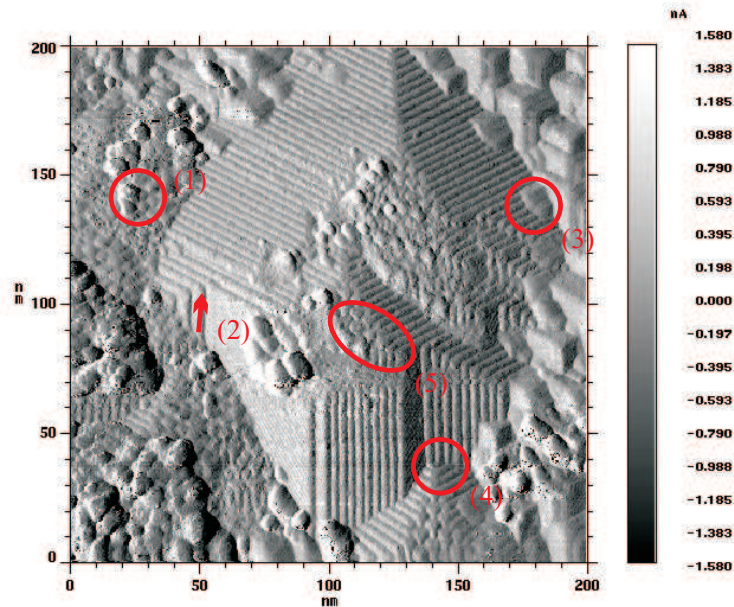


Abbildung 5.49: Oberfläche von Fe-15Cr(111) bei RT, $I(x, y)$ nach 21 min

Oberfläche von Fe-15Cr(111)(C) nach Präparation

Die in diesem Versuch gezeigte Probe konnte nicht ausreichend weit gereinigt werden, so daß Segregation von Kohlenstoff dauerhaft auftrat. Diese war bei der Probenpräparation und Tempern auf bis zu 800°C zu beobachten, nahm auch nach etlichen Zyklen nicht gänzlich ab und ist hier detailliert gezeigt: im letzten Schritt vor Probentransfer ins STM (kurzzeitiges Heizen, ‚flashen‘) segregiert Kohlenstoff zur Oberfläche. Unter gleichen Bedingungen segregierte anfangs auf der Orientierung (110) neben Kohlenstoff ebenfalls eine deutliche Menge Stickstoff, was aber mit voranschreitender Reinigung weitgehend unterblieb. Abb. 5.50 zeigt das Auger-Elektronenspektrum der (111) orientierten Probe nach der Präparation, in dem das Signal karbidischen Kohlenstoffs mit seinen drei charakteristischen Peaks zu erkennen ist. Auswertung der Peakhöhen ergibt ein Verhältnis von $\text{Fe}_{703\text{ eV}} : \text{Cr}_{531\text{ eV}} : \text{C}_{275\text{ eV}} = 1,4 : 1 : 2,6$ an der Oberfläche, was sowohl eine

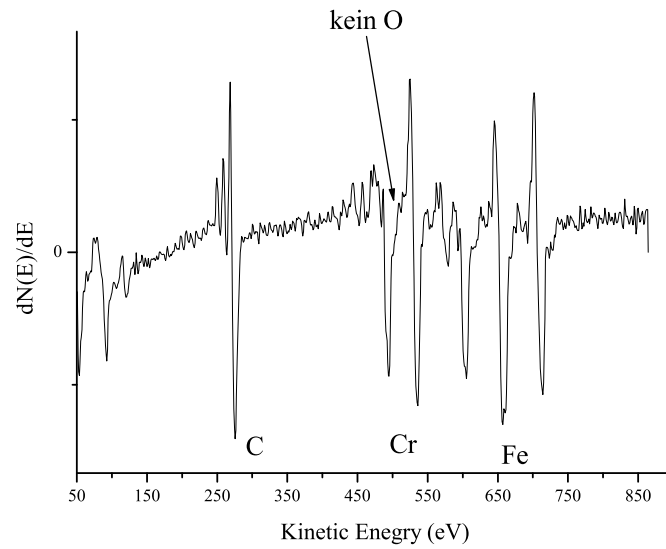


Abbildung 5.50: Fe-15Cr(111) nach Präparation im AES

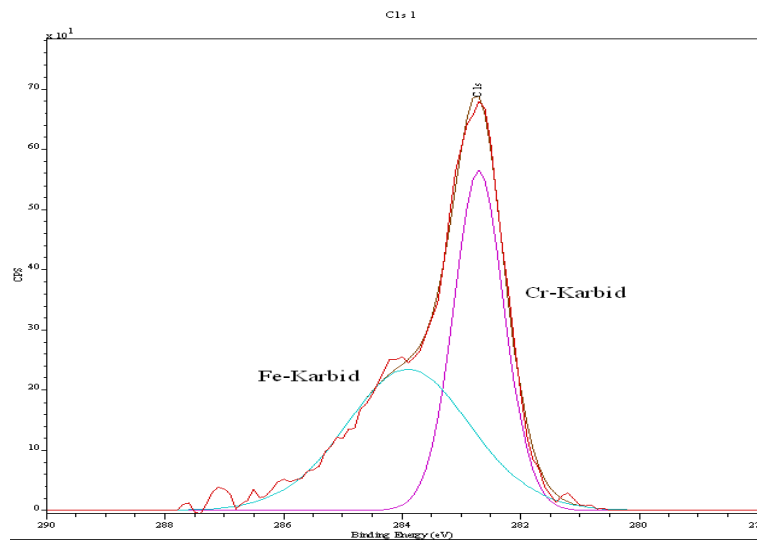


Abbildung 5.51: Fe-15Cr(111) nach Präparation. XPS-C-Detailspektrum

Anreicherung von Cr gegenüber der Matrixzusammensetzung (6,2 : 1) als auch sehr deutliche C-Bedeckung beschreibt. Eine XPS-Analyse zeigt, daß es sich um eine Mischung aus Eisen- und Chromkarbid handelt (Abb. 5.51). Das Kohlenstoffsignal ist gegenüber der Lage des graphitischen (284,5 eV) sowohl verschoben als auch verformt. Eine Anpassung ergibt einen Anteil verschiedener Karbide in einem Flächenverhältnis von $C_{282,8}^{\text{Cr-Karbid}} : C_{283,9}^{\text{Fe}_3\text{C}} = 48,7 : 51,3$; wahrscheinlich handelt es sich um ein Mischkarbid $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$. Die hier angestellten Überlegungen sollen nur eine Abschätzung entsprechend [79] sein, mit der die folgenden STM-Aufnahmen sich besser verstehen lassen.

Die mit einer C-Überstruktur belegte Oberfläche konnte wiederholt präpariert und eingehend im STM untersucht werden. Sie diente später als Ausgangspunkt eines Oxidationsexperiments. Abstandsmessungen zeigen eine sehr regelmäßi-

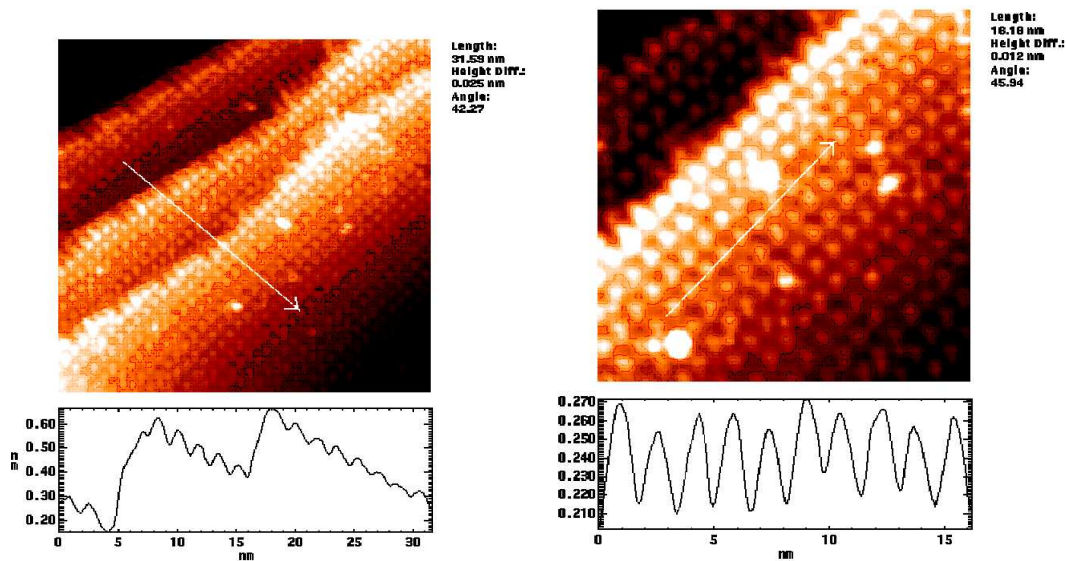


Abbildung 5.52: Fe-15Cr(111) mit C-Überstruktur

ge quadratische Überstruktur, bei der Maxima in Richtung annähernd senkrecht und parallel zu Stufenkanten im Abstand $5/3$ nm aufeinander folgen. Damit liegen die Dimensionen zwar über Atomabständen aber mit $16,7 \text{ \AA}$ noch im atomaren Maßstab; es handelt sich aber wohl nicht um einzelne Atome sondern um Kohlenstoffgruppen. Einzelstufen sind etwa $0,2 \text{ nm}$ hoch, was in Abb. 5.52 links zu erkennen ist, die eine einfache und eine doppelte Stufe zeigt. Die Messung in

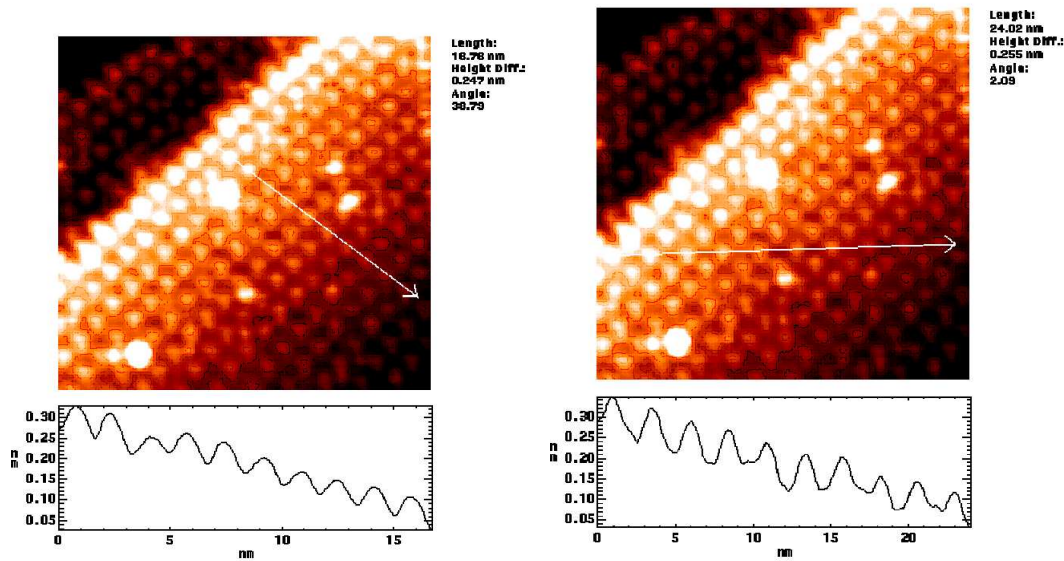


Abbildung 5.53: Fe-15Cr(111) mit C-Überstruktur

45° zeigt das $1/\sqrt{2}$ -Verhältnis von 10 Maxima auf 25 nm ($\approx \frac{2}{3} \cdot \frac{15}{25}$) (Abb. 5.53). Die eingangs erwähnte verfälschte Darstellung der Topographie (Kap. 3.1.5) ist im hier vorliegenden Fall – weniger gut leitende Adsorbatatome auf metallischer Matrix – an der stark überhöhten Darstellung der Überstruktur (1 Å) gut zu erkennen. Laterale Dimensionen bleiben dabei erhalten.

Nur in sehr seltenen Fällen war auf den Flächen der sauberen Einkristalle Tunnelspektroskopie (Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Charakteristik, $dI(U)/dU$) reproduzierbar möglich, was eventuell auf zu instabile Verhältnisse zwischen Tun-

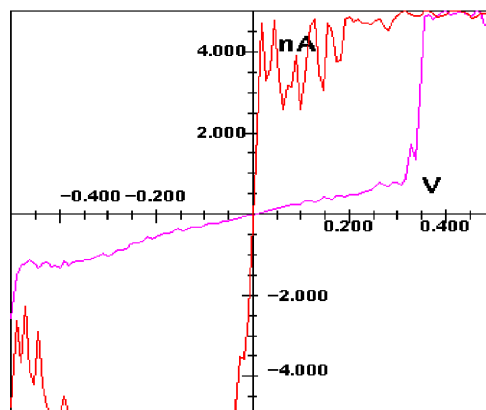


Abbildung 5.54: Tunnelspektren auf Fe-15Cr(111)

nelspitze und Probe zurückzuführen ist. In dem hier vorliegenden Fall scheint das ‚atomare‘ Raster auf Abstände gedehnt zu sein, die reproduzierbare Spektren ermöglichen. Abb. 5.54 zeigt in einen Fall metallisches Verhalten einer leitfähigen Stelle (Matrix), in anderen halbleitendes (auf adsorbiertem Kohlenstoff). Die Bandlücke beträgt hier etwa 0,8 eV ($-0,5$ bis $+0,3$ V), ihre Verschiebungen in Richtung negativer Spannungen liegt in der Polarisierung der Tunnelspitze begründet. Beide Kurven sind begrenzt durch das hier eingestellte Maximum des Tunnelstroms von 5 nA.

Die hier beobachtete, rechtwinklig anmutende Überstruktur ist verwunderlich und auf der (111) orientierten Probenoberfläche unerwartet. Das sich ergebende

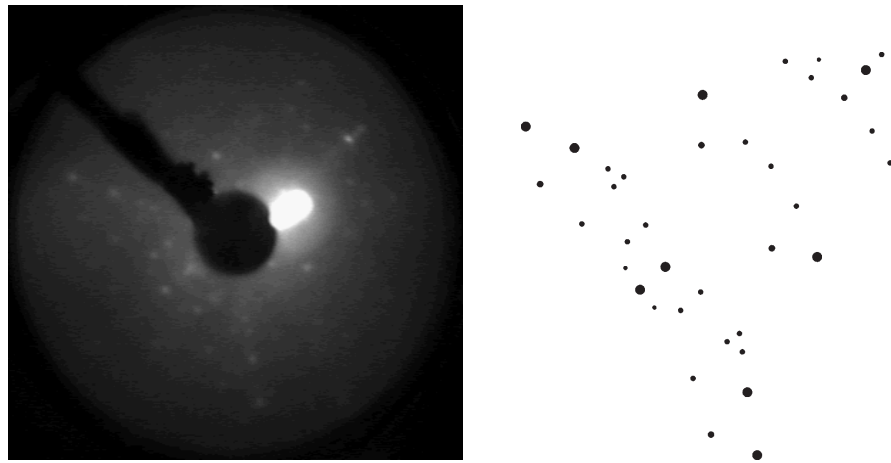


Abbildung 5.55: LEED-Reflexe der C-Überstruktur auf Fe-15Cr(111) bei 104,9

Beugungsbild ist entsprechend kompliziert, läßt aber die hexagonale Matrix noch deutlich erkennen (Abb. 5.55 und 5.56). Bei Variation der Energie der einfallenden Elektronen ist keine Zuordnung der Beugungsreflexe zu verschiedenen Ursprüngen möglich, wie es einer facettierten Oberfläche entspräche, wenn die Normale dieser Facette weit genug von der (111)-Oberfläche abweicht. Dies sollte bereits für einen Zerfall in Anteile von (112) der Fall sein, denn zwischen diesen Orientierungen liegt ein Winkel von $19,5^\circ$. Zu (100) liegt der Winkel bei 54° , zu (110) bei 35° .

Tatsächlich liegt der hier aus Abb. 5.57, in der die z-Achse stark überhöht dargestellt ist, rekonstruierte Winkel der Oberfläche zur ‚Horizontalen‘ bei $0,4^\circ$. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier demnach um die (111) Oberfläche, deren Feinstruktur durch das Raster von Kohlenstoffgruppen bestimmt ist. In den

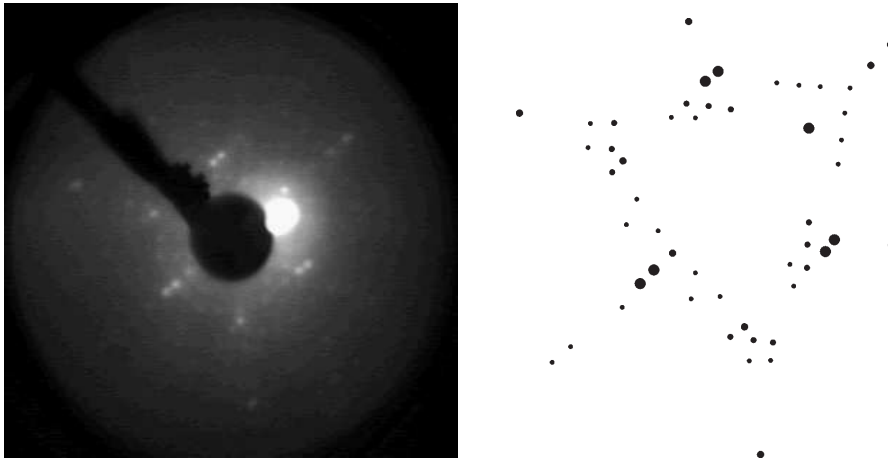


Abbildung 5.56: LEED-Reflexe der C-Überstruktur auf Fe-15Cr(111) bei 120,6 eV

dazwischen liegenden Bereichen kann die Matrixoberfläche glatt oder facettiert sein, was sich hier nicht genauer klären läßt.

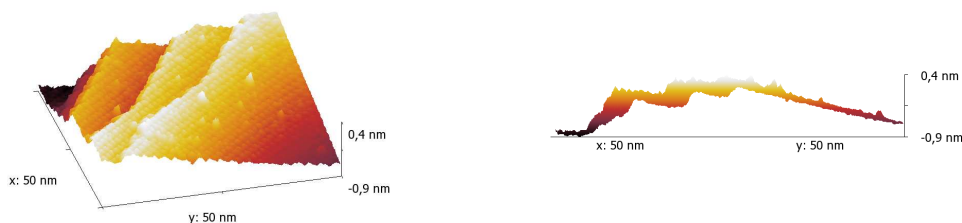


Abbildung 5.57: 3D Darstellung der Fe-15Cr(111) Oberfläche mit C-Überstruktur

Oxidation von Fe-15Cr(111)(C) bei 400°C

Die zuvor beschriebene kohlenstoffterminierte (111) Oberfläche diente als Grundlage für ein Oxidationsexperiment im STM bei 400°C. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an der sauberen Oberfläche ist diejenige mit Kohlenstoffüberstruktur

stabil und läßt Beobachtung bei recht hoher Auflösung zu. Abb. 5.58 zeigt die Oberfläche bei Basisdruck von $1,6 \cdot 10^{-10}$ mbar und $1,1 \cdot 10^{-9}$ mbar O_2 . Ände-

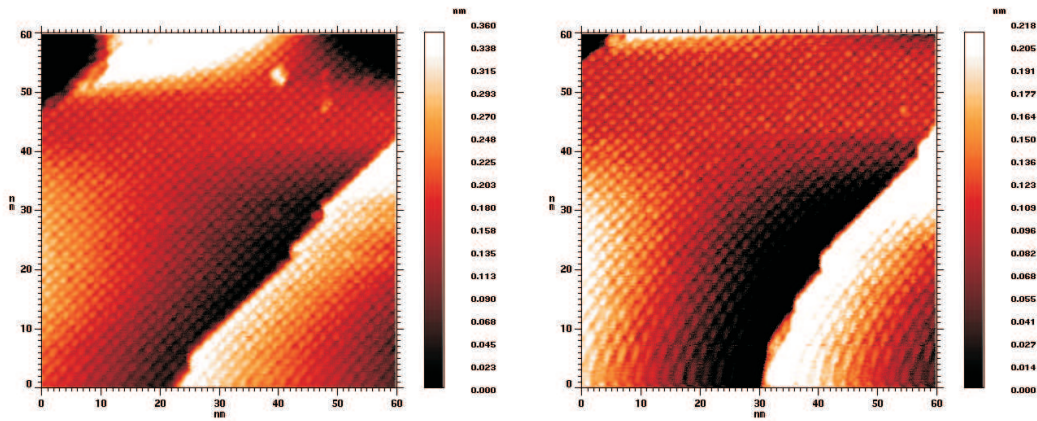


Abbildung 5.58: STM Abb. von Fe-15Cr(111) mit C-Überstruktur bei 400°C und Kammerbasisdruck (l) bzw. $1,1 \cdot 10^{-9}$ mbar O_2 (r)

rungen der Oberfläche treten erst bei Druckerhöhung auf $5,9 \cdot 10^{-9}$ mbar O_2 ein und sind in Abb. 5.60 in Vergrößerungen der Terrassenfläche gezeigt, in der zwischen den Erhebungen der C-Überstruktur nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks vereinzelt Oxidkeime zu erkennen sind. Diese treten immer inmitten von vier Kohlenstoffgruppen auf, nicht verschoben zum Rand der Lücke oder zwischen zwei einzelnen Überstrukturatomen. Mit längerer Dauer und größerer O_2 Dosis werden die Oxidkeime zahlreicher (Abb. 5.60 (c)) und größer und der Kontrast der C-Überstruktur ist allmählich nicht mehr auflösbar (Abb. 5.60 (d)).

Das zugehörige XPS-Tiefenprofil ist in Abb. 5.60 gezeigt. In der Auftragung mit in oxidischen und metallischen Anteil zerlegten Fe und Cr Signalen (rechts) ist Fe_{met} bis zu einer Tiefe von über 4 \AA zu erkennen; das Signal von Kohlenstoff verschwindet bereits mit dem ersten Sputterzyklus von 1 \AA , was für eine nicht deckende Monolage spricht. Direkt an der Oberfläche ist zwar metallisches Eisen aber kein metallisches Chrom vorhanden. Bis zur analysierten Tiefe von $1,8 \text{ nm}$ ist Cr_{ox} vorhanden, das oberflächennah einen Anteil von 16% erreicht. Beides zeigt, daß Oxidation auch unter diesen Bedingungen Segregation von Chrom auslöst das einen maximalen Anteil von 18% erreicht.

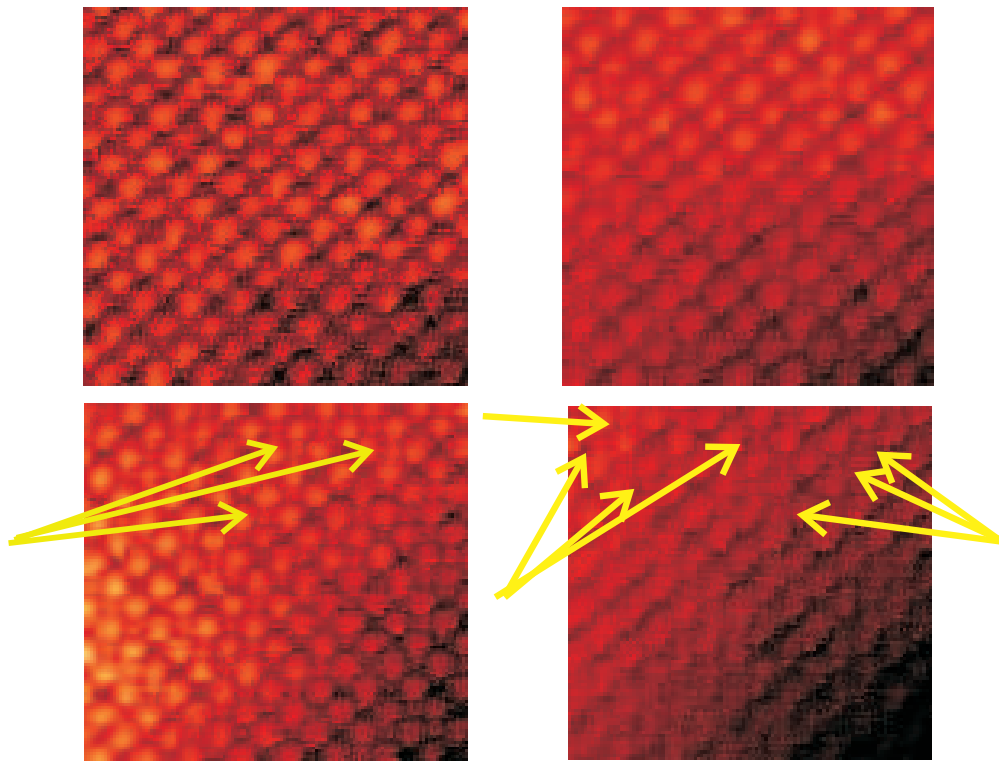


Abbildung 5.59: STM Abb. von Fe-15Cr(111) mit C-Überstruktur (a, b), Oxidation bei 400°C und $5,9 \cdot 10^{-9}$ mbar O_2 (c, d) (Pfeile zeigen einen Teil der entstandenen Oxidkeime, die kleiner sind als die benachbarten Kohlenstoffgruppen)

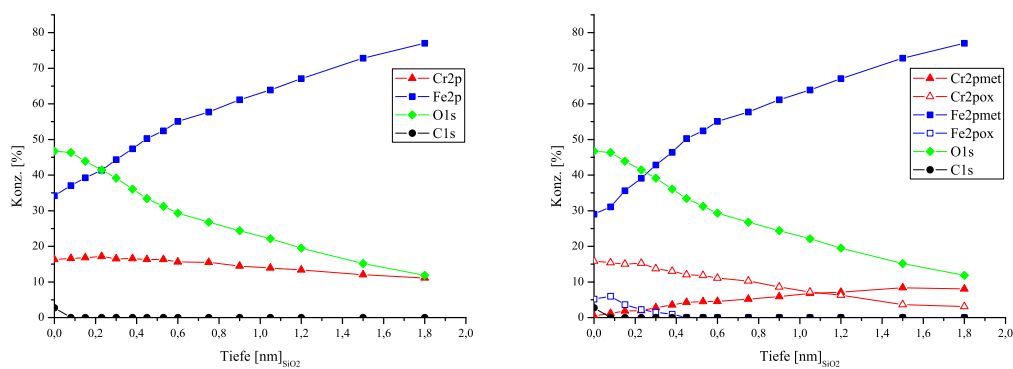


Abbildung 5.60: XPS Tiefenprofil der oxidierten Fe-15Cr(111)(C) Oberfläche, links mit Cr_{ges}/Fe_{ges} , rechts mit Cr_{met}/Fe_{met} und Cr_{ox}/Fe_{ox}

5.2 Korrosionsexperimente in der Präparationskammer

In dieser Arbeit soll ein umfassendes Bild der Schichtwachstumsgeschwindigkeiten und -prozesse auf den unterschiedlich orientierten Einkristallproben erhalten werden. Allein aus Versuchen in der STM-Kammer sind wegen der auf 400°C limitierten Temperatur nur begrenzt Parallelen zu den bei wesentlich höherer Temperatur ex-situ und im Hochdruck-Hochtemperaturkammer durchgeführten Experimenten zu ziehen. Mit ebenfalls bei 800°C durchgeführten in-situ Oxidationen sollte es möglich sein, Tendenzen eindeutig abzuleiten. Da im HTR Gasgemische aus Ar-H₂ und N₂-H₂-H₂O verwendet wurden, sind Einkristalle in der Präparationskammer zum einen in O₂, in einer zweiten Serie dann in N₂ ausgelagert und im XPS analysiert worden, um die anderen Ergebnisse genauer fassen und verstehen zu können.

5.2.1 Oxidation bei 800°C in O₂

Nach mechanischer Präparation wurden drei Fe-15Cr-Einkristalle (100), (110) und (111) in der UHV-Apparatur weiter präpariert, anstatt in der Hochtemperatur-Reaktionskammer oxidiert zu werden, wie weiter oben beschrieben (Kapitel 5.3).

Oxidation in 10.000 L O₂

Die Proben wurden auf einem Heizhalter in der MBE-Kammer mit der Plasmaquelle gesäubert und getempert: bei Kammerbasisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar in einem ersten Zyklus zuerst für 60 Minuten bei 800°C ausgeheilt/ausgegast (Druckbereich 10^{-8} mbar), für 15 Minuten bei $7,2 \cdot 10^{-4}$ mbar (Argon 5.0) und 800 V gesäubert, anschließend erneut für fünf Minuten bei 800°C ausgeheilt und abschließend drei Minuten bei $7,2 \cdot 10^{-4}$ mbar (Ar) und 800 V gesäubert. Der jeweils eingestellte Emissionsstrom von 45 mA entspricht einem Probenstrom von $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Nachdem in der MBE-Kammer wieder der Basisdruck erreicht war, wurden die Proben in die Präparationskammer (Basisdruck Bereich 10^{-11} mbar) überführt

und innerhalb sechs Minuten auf 800°C geheizt. Mit Erreichen der Temperatur wurde Sauerstoff auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar eindosiert und für $8'20''$, entsprechend 10.000 L,

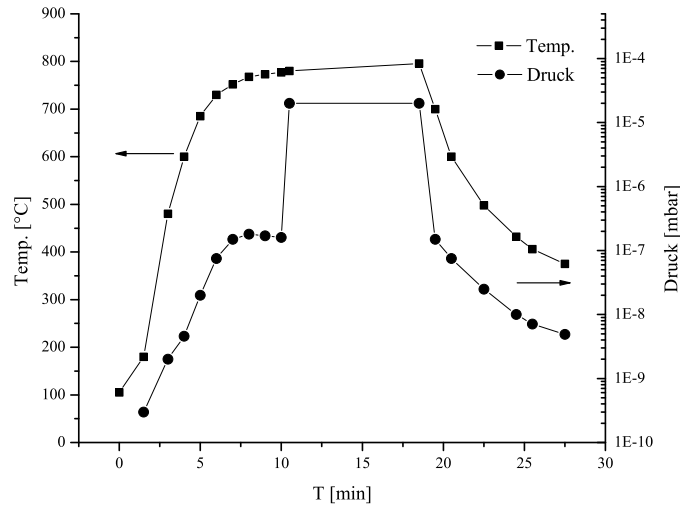


Abbildung 5.61: Druck- und Temperaturverlauf (10.000 L)

gehalten. Anschließend wurden zeitgleich Sauerstoffzufuhr gestoppt und Heizstrom ausgeschaltet. Die Kühlrate liegt ohne umgebende Gasströmung unter der im Reaktor, ist mit acht Minuten von 800 auf 250°C aber in der gleichen Größenordnung (Abb. 5.61). Anschließend wurden die Proben Röntgen-Photoelektronenspektroskopisch analysiert, die Dicke der Oxidschicht durch Abtragen festgestellt und die Oxidoberfläche im REM abgebildet. Erst bei 150.000-facher Vergrößerung sind Ähnlichkeiten der gebildeten Oxidschichten im REM zu erkennen: alle weisen verschlungene, blättrige Strukturen mit glatten abgeflachten Bereichen auf, die über Kanten voneinander abgesetzt sind und sich auf den verschiedenen Orientierungen in ihrer Rauigkeit unterscheiden. Daraus ergibt sich ein deutlich unterschiedlicher Eindruck bei weniger hohen Vergrößerungen. In Tiefenprofilen unterscheiden sich die drei verschiedenen Orientierungen kaum; alle haben Schichten von etwa 300 nm Dicke ausgebildet, die die Matrix gänzlich bedecken (keine metallischen Chrom- bzw. Eisensignale an der äußeren Oberfläche). Auf (110) scheint der Übergang zum Metall stärker akzentuiert über eine etwas geringere Tiefe zu verlaufen, was hier allerdings lediglich ein erster Eindruck ist. In den

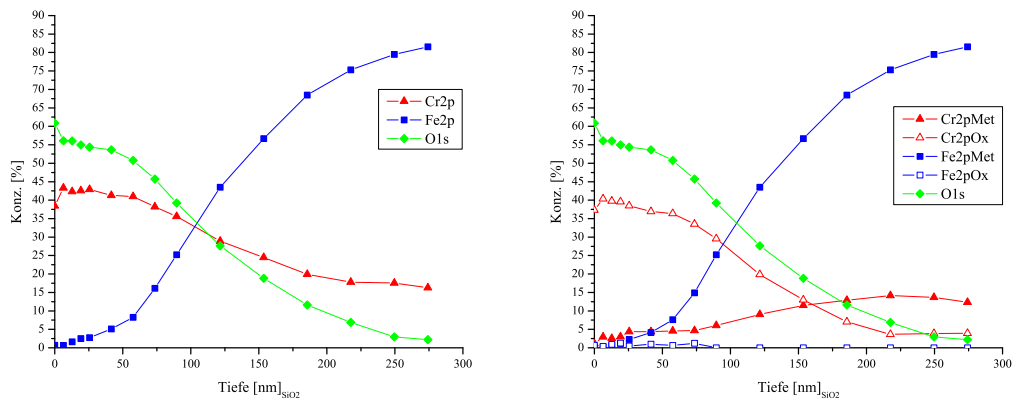


Abbildung 5.62: Tiefenprofile nach 10.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(100).

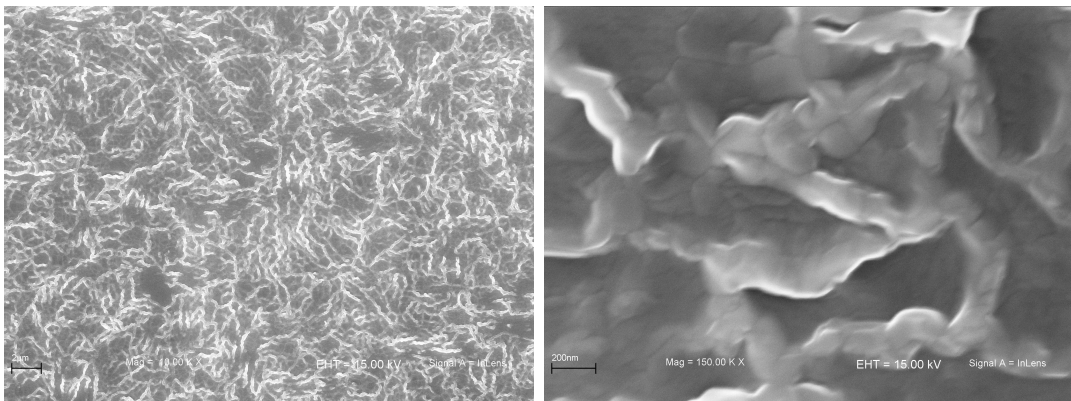


Abbildung 5.63: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) bei 10k und 150k

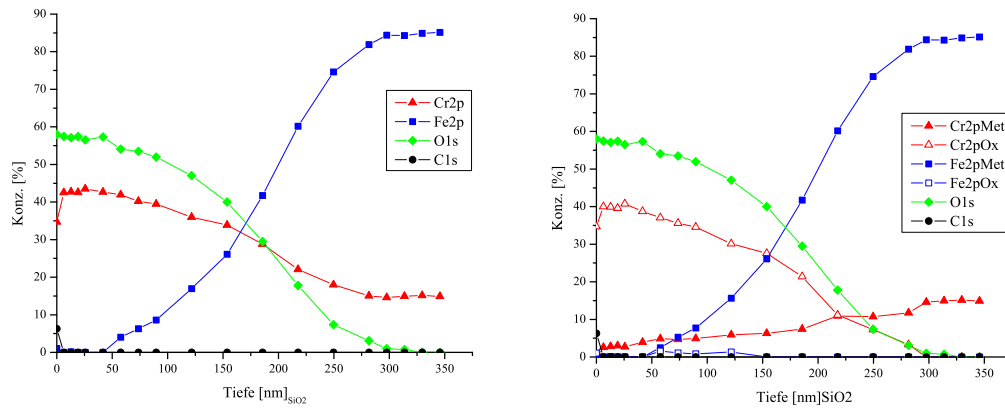


Abbildung 5.64: Tiefenprofile nach 10.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(110).

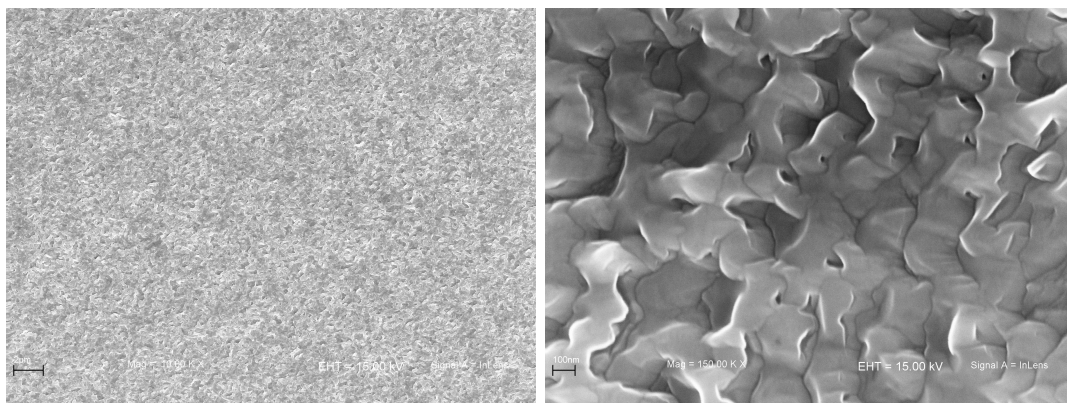


Abbildung 5.65: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) bei 10k und 150k

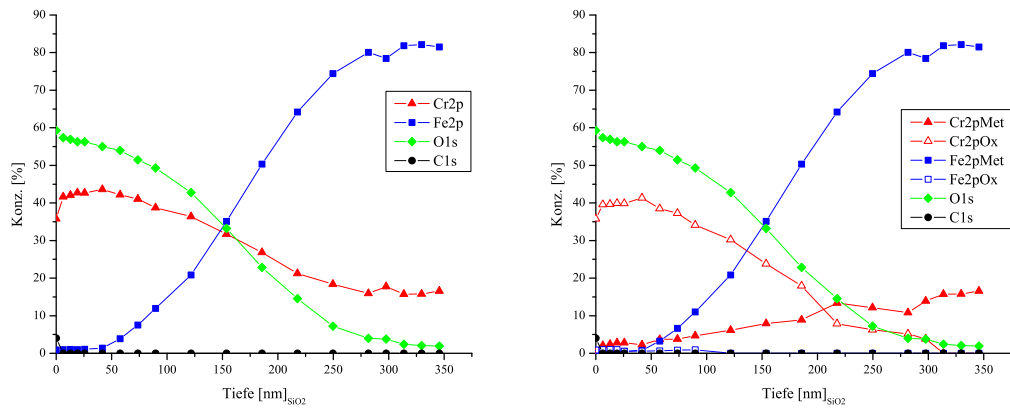


Abbildung 5.66: Tiefenprofile nach 10.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(111).

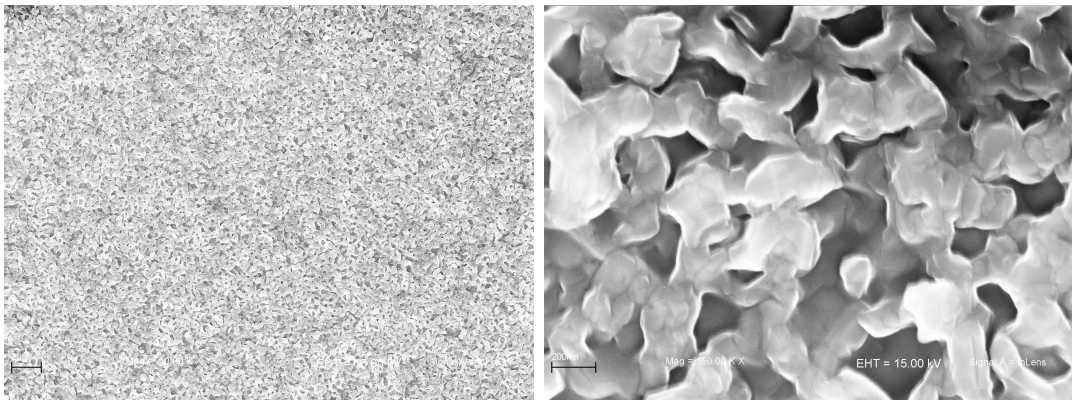


Abbildung 5.67: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(111) bei 10k und 150k

REM-Abbildungen scheint die Struktur des Oxids von (100) über (110) zu (111) (lateral) ‚dichter‘ zu werden.

Oxidation in 1.000 L O₂

Die im ersten Experiment erreichten Schichten waren mit etwa 300 nm so dick, daß sie im ESCA nur durch lange Sputterzeiten wieder abzutragen und die Übergänge Oxid/Metall entsprechend schlecht aufgelöst waren. Daher wurde ein weiterer Versuch mit $2 \cdot 10^{-6}$ mbar O₂ für 8'20" unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. Auf den verschiedenen Orientierungen der Fe-15Cr-Matrix

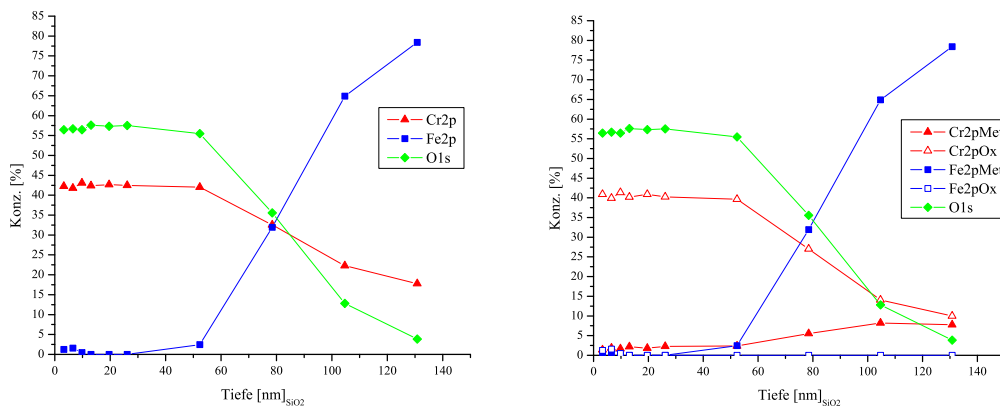


Abbildung 5.68: Tiefenprofile nach 1.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(100).

ergeben sich unterschiedliche Oxidschichtdicken von 65 nm auf (110) über 80 nm auf (100) bis zu 100 nm auf (111). Auf allen drei Orientierungen sind in den obersten Lagen zwar unterschiedlich stark aber eindeutig Spuren von Eisenoxid nachweisbar.

Oxidation in 600 L O₂

In diesem Experiment wurden die Fe-15Cr-Einkristallproben in 600 L in der Präparationskammer oxidiert und anschließend XPS-Tiefenprofile angefertigt. Dabei zeigt sich die (111)-Oberfläche deutlich als die offenste der drei untersuchten Orientierungen, denn schon mit Beginn des Materialabtrags geht Oxid in die

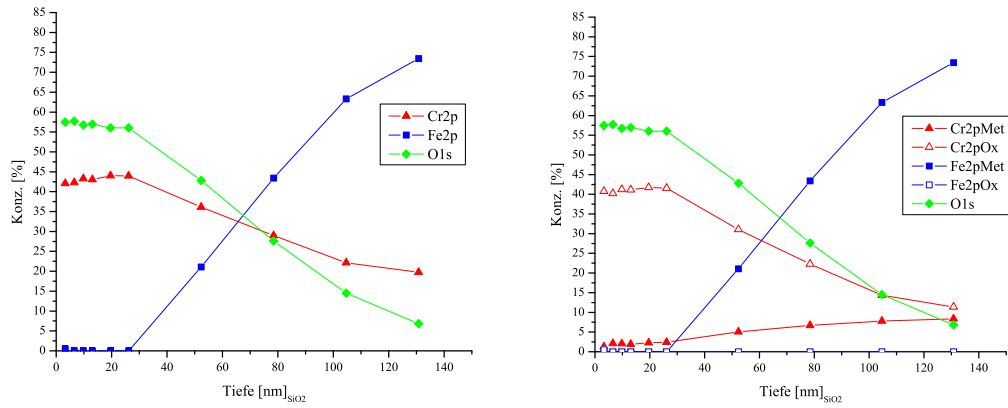


Abbildung 5.69: Tiefenprofile nach 1.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(110).

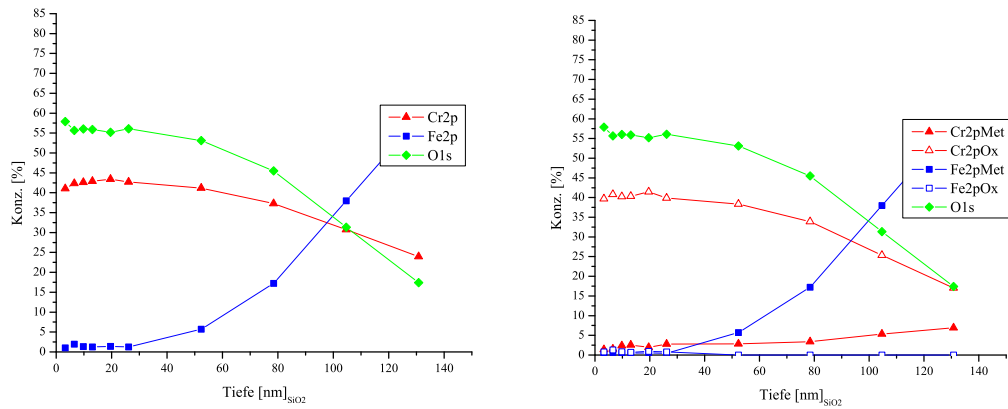


Abbildung 5.70: Tiefenprofile nach 1.000 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(111).

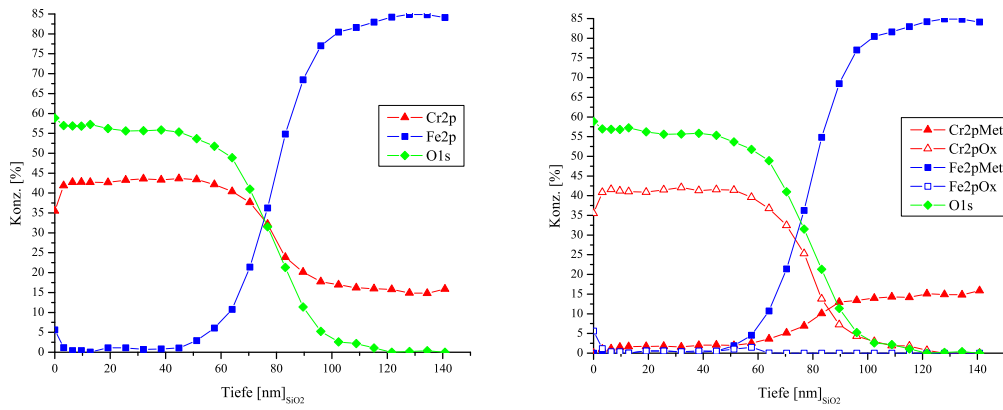


Abbildung 5.71: Tiefenprofile nach 600 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(100).

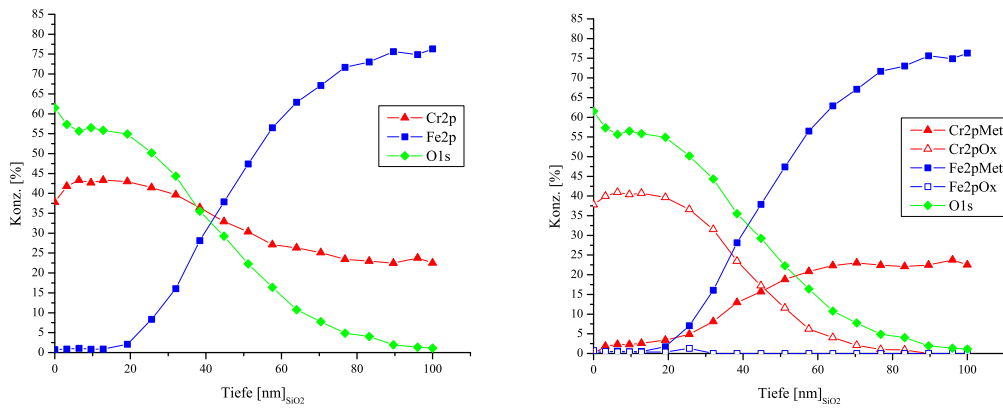


Abbildung 5.72: Tiefenprofile nach 600 L O₂ in der Präparationskammer auf Fe-15Cr(110).

Matrix über. Dennoch findet sich auf dieser Orientierung die dickste ‚Schicht‘, denn nach über 140 nm Abtragstiefe ist die Matrixzusammensetzung nicht erreicht und Sauerstoff noch nachweisbar. Die Signale Cr_{met} und Fe_{met} verlaufen über den gesamten Analysebereich von nahe Null auf die Werte ihres Anteils in der Matrix von 85:15 zu, während die Signale O und Cr_{ox} entsprechend von etwa 60:40 auf (nahezu) Null zurückgehen. Neben der auch hier beobachteten,

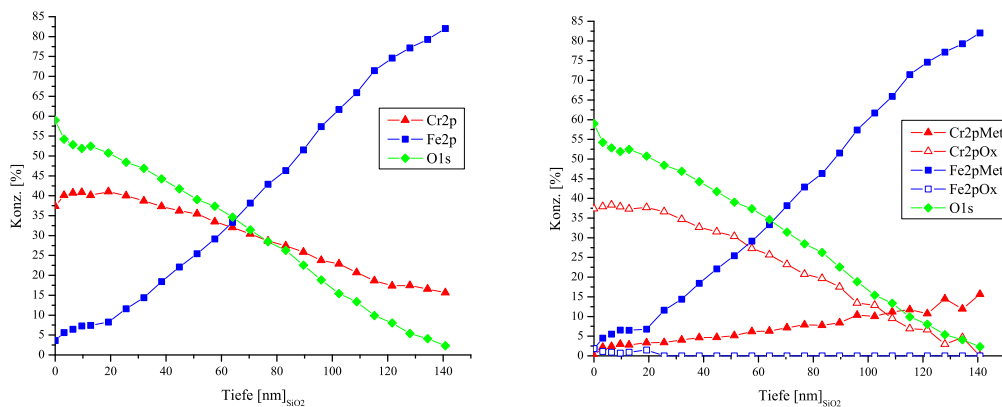


Abbildung 5.73: Tiefenprofile nach 600 L O_2 (Präparationskammer) auf Fe–15Cr(111)

typischen Reihenfolge der Oxidschichtdicken von (111) > (100) > (110) fällt der mit 80 nm etwas breitere Übergang auf (110) verglichen mit dem etwas kleineren von 70 nm auf (100) auf, wo die Schicht gleicher Konzentrationsverhältnisse vor Beginn des Übergangs mit etwa 50 nm etwas dicker ist als mit 20 nm auf (110).

5.2.2 Nitrierung bei 800 °C in N_2

Die Präparation der Proben erfolgte analog zu der in Kap. 5.2.1 beschriebenen. Statt Sauerstoff wurde Stickstoff aus einer Druckdose in die Präparationskammer eindosiert und die Einkristalle unter identischen Bedingungen zur oben beschriebenen Oxidation in 1.000 L und 10.000 L N_2 bei 800 °C ausgelagert. N_2 zeigt sich in diesen Experimenten äußerst reaktionsträge und konnte nach 1.000 L nicht und nach 10.000 L im Bereich von 10% nachgewiesen werden. Ein Profil konnte dennoch nicht gemessen werden, da das Signal schon nach sehr kurzen Abtragszeiten

im Meßrauschen verschwand. Wegen der verschiedenen starken Kontaminationen der unterschiedlichen Orientierungen kann hier auch nicht auf eine Systematik geschlossen werden (Tab. 5.1). Hier zeigt sich das Problem des (zeitweilig) nicht ausreichenden Vakuums, wodurch Proben durch Maßnahmen wie Ionenbeschuß kontaminiert werden können, denn auf allen drei Orientierungen zeigt sich nach dem Abtrag mehr Sauerstoff als vorher. Es wurde ebenfalls eine Auslagerung in

Tabelle 5.1: Probenoberflächen von Fe-15Cr nach 10.000 L N₂

	Tiefe	Cr (ges.)	Cr _{met}	Cr _{ox}	Fe _{met}	N	O	C
(100)		40,08	33,52	6,56	41,54	10,52	0,00	7,86
(110)	Oberfläche	47,25	39,31	7,94	32,63	9,97	0,71	9,44
(111)		42,99	34,30	8,69	37,02	7,81	0,00	12,17
(100)	1,6 nm	16,74	14,08	2,66	76,74	0,47	6,05	0,00
(110)		18,20	12,82	5,38	78,16	0,68	1,29	1,68
(111)		15,98	10,72	5,26	77,13	0,00	2,91	3,98

1.000.000 L N₂ durchgeführt; da der Druck mit $1 \cdot 10^{-5}$ mbar aber zu hoch eingestellt war, wurden die Proben bereits mit dem Restsauerstoff oder -wasser des Stickstoffs aus der Druckdose oxidiert (N₂ 5,0, O₂ < 2 vppm, H₂O < 3 vppm, KW < 0,3 vppm), also in $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-11}$ mbar bzw. $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-11}$ mbar.

5.3 Oxidation für eine Minute im Hochtemperaturreaktor

5.3.1 N₂-H₂-H₂O bei 800°C

Die Reihe von Experimenten im Hochtemperaturreaktor wurde mit Oxidation der Fe-15Cr-Einkristallproben in Mischungen von N₂-H₂-H₂O begonnen (entsprechend der Experimente im Infrarotofen). Dazu wurde erst die Gaszusammensetzung zwischen N₂/H₂ = 99/1 über 95/5 bis zu 90/10 variiert und in einer ersten Serie ein Taupunkt von -40°C eingestellt, der in weiteren Experimenten auf -50°C, -70°C und auf bis zu -100°C abgesenkt wurde. Der Zusammenhang

zwischen Wassergehalt einer Atmosphäre und deren Taupunkt ist gezeigt in Abb. 3.16, S. 51; die hier verwendeten Werte sind wiedergegeben in Tab. 4.2, S. 61. Um sicher zu stellen, daß nicht Antransport der reaktiven Spezies geschwindigkeitsbestimmend ist, wurde nach wenigen Experimenten die Strömungsgeschwindigkeit von 1 auf 5 l/min erhöht; die hier gezeigten Ergebnisse sind bei letzterer entstanden. Erst bei diesen höheren Strömungsgeschwindigkeiten war nach längerer Spüldauer kein Sauerstoff-Partialdruck des Gasgemisches mehr meßbar und die Anzeige befand sich im Minimum/Rauschen (bei etwa 1,8 ppm).

Die mechanische Präparation erfolgte für alle Proben gleich: Schleifen auf Papier bis 1000er Körnung und anschließendes Polieren mit Diamantsuspension bis auf 1 μm . Für die hier beschriebenen Experimente in $\text{N}_2\text{-1\%H}_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden die Proben direkt in den Hochtemperaturreaktor eingeschleust und nach ausgiebigem Spülen der Apparatur oxidiert.

$\text{N}_2\text{-1\%H}_2\text{-122 vppm H}_2\text{O}$

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden nach einminütiger Oxidation in $\text{N}_2\text{-1\%H}_2\text{-122 vppm H}_2\text{O}$ bei 800°C unter Verwendung der zuvor beschriebenen Tem-

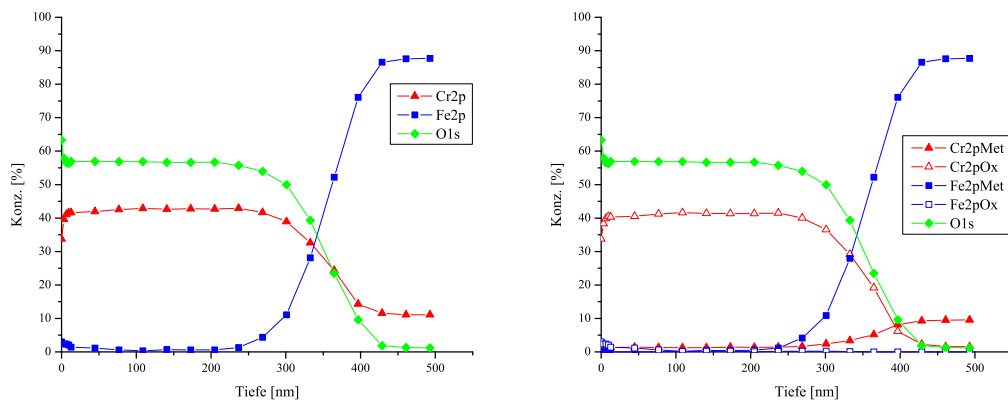


Abbildung 5.74: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $\text{N}_2\text{-1\%H}_2\text{-122 vppm H}_2\text{O}$ (entsprechend Taupunkt -40°C)

peraturrampe (Abb. 4.1, S. 61) erhalten. Nach Transfer des Probenhalters in den Hochtemperaturreaktor wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von fünf Liter pro Minute eingestellt und das System für mindestens zwölf Stunden gespült.

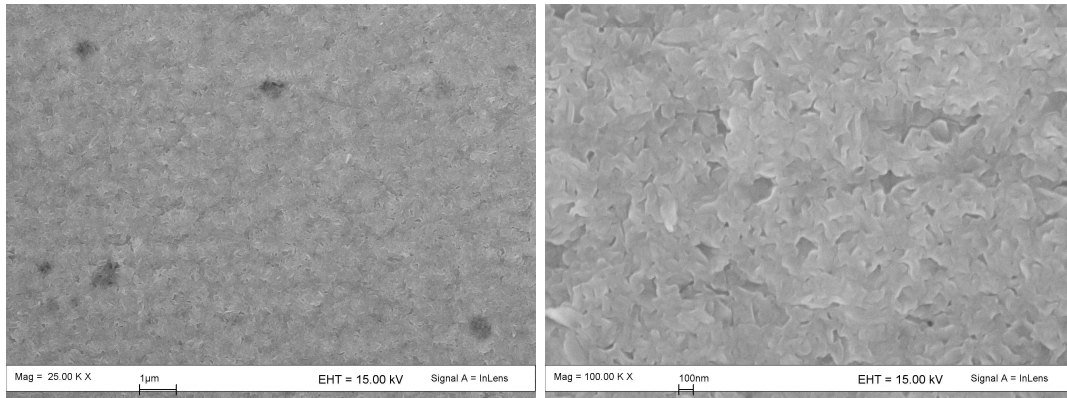


Abbildung 5.75: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in N_2 -1% H_2 -122 vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

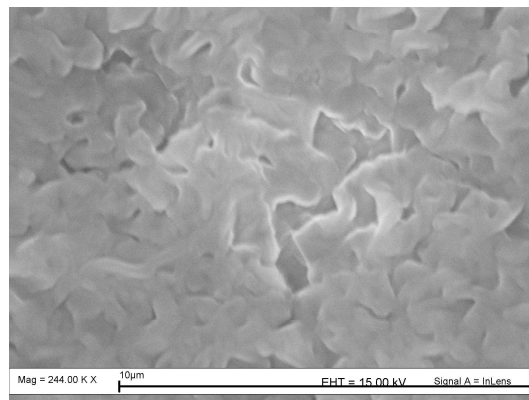


Abbildung 5.76: REM-Aufnahme wie Abb. 5.75 bei 244.000-facher Vergrößerung

Die derart erhaltenen Schichten wurden im XPS analysiert und abgetragen, was für die drei Orientierungen (100), (110) und (111) in Abb. 5.74, 5.77 und 5.80 dargestellt ist. Anschließend wurden die Proben im REM abgebildet.

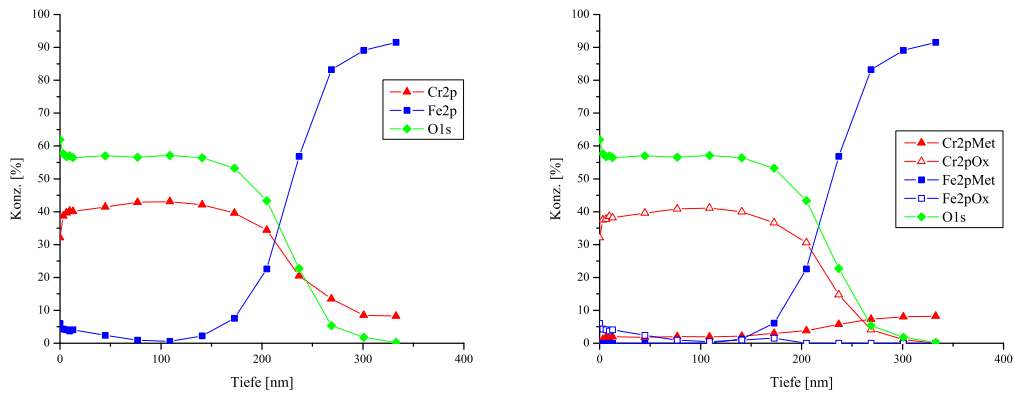


Abbildung 5.77: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-1\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$) ohne (l) und mit Trennung von Cr_{Met} und Cr_{Ox}

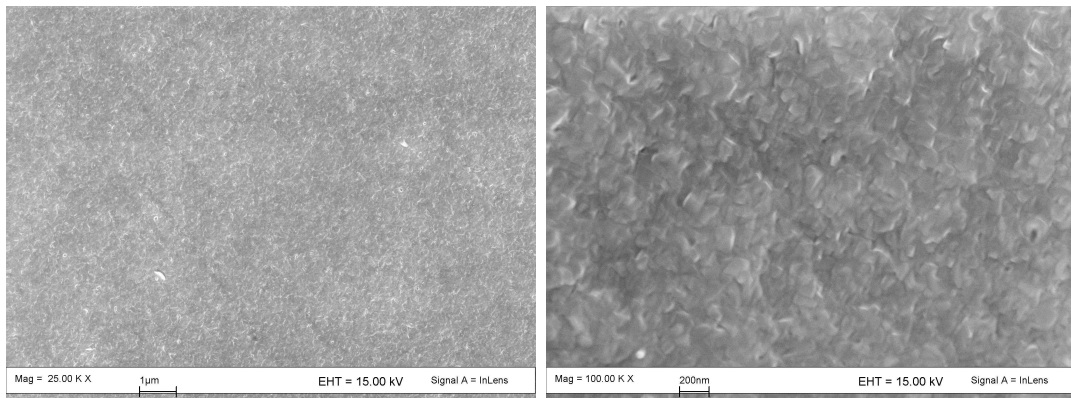


Abbildung 5.78: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-1\%H_2-122$ vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

In den Tiefenprofilen sind deutlich unterschiedliche Schichtdicken zu erkennen, die von 320 nm auf (110) über 440 nm auf (100) bis etwa 460 nm auf (111) reichen. In den hier entstandenen Schichten bleibt das Sauerstoffsignal auf der (110)-orientierten Probe bis in eine Tiefe von 130 nm etwa konstant, bevor der

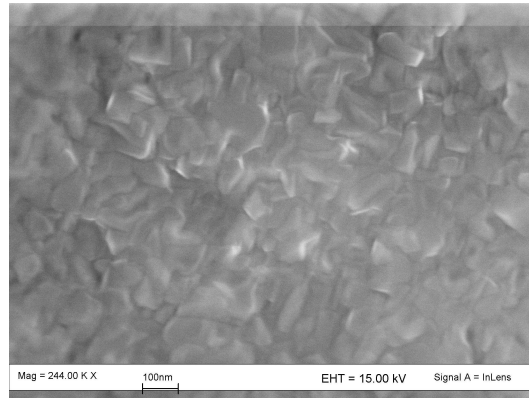


Abbildung 5.79: REM-Aufnahme wie Abb. 5.78 bei 244.000-facher Vergrößerung

Übergang zur Matrix beginnt; auf (100) entsprechend bis 210 nm und auf (111) bis etwa 230 nm. Der Übergang Oxid/Metall verläuft daran anschließend auf mit

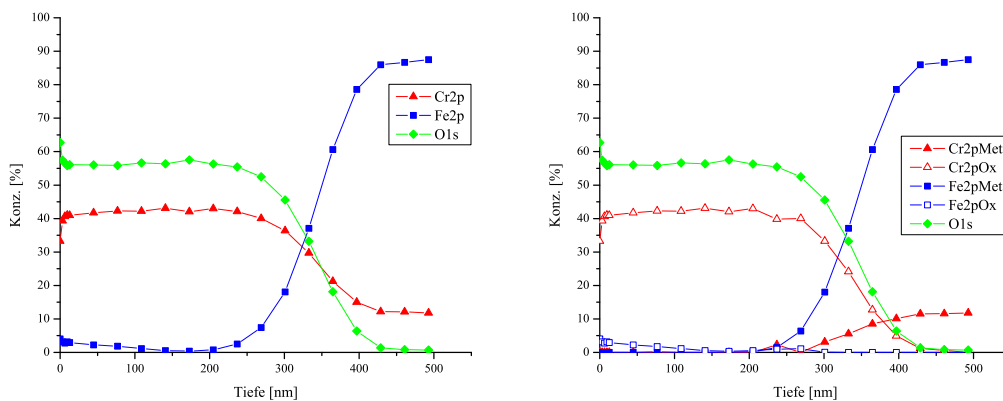


Abbildung 5.80: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-1\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

190 nm auf (110) in einem kleineren Tiefenbereich als auf (100) und (111) mit etwa 230 nm. In den Oxidschichten auf (110) und (111) nimmt der Anteil von Eisenoxid nach außen hin stetig zu während er auf (100) nahezu im Rauschen verschwindet und erst nahe der Oberfläche zunimmt. Ein verringerter Chromgehalt der Matrix unterhalb der Oxidschicht wird hier nicht beobachtet.

Die Oxidschichten sehen insbesondere bei hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop kompakt aus und haben eine blättrige Struktur (Abb. 5.75 ff.),

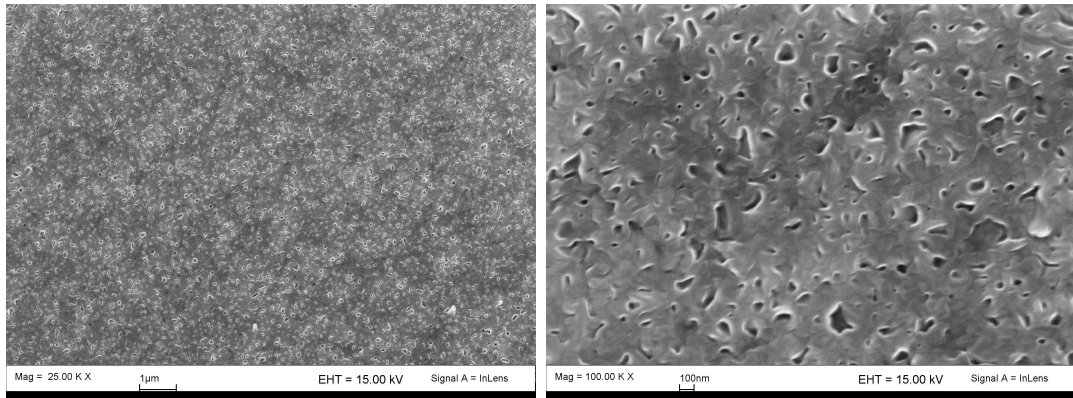


Abbildung 5.81: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-1\%H_2-122$ vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

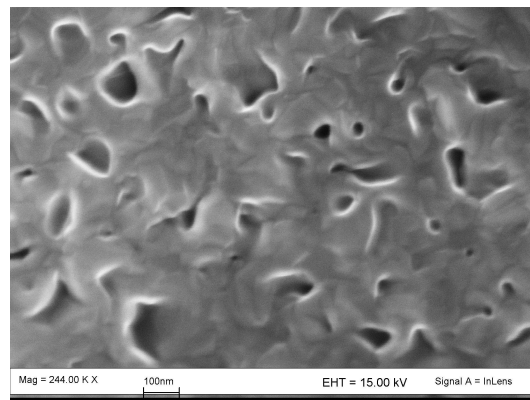


Abbildung 5.82: REM-Aufnahme wie Abb. 5.81 bei 244.000-facher Vergrößerung

die auf Fe–15Cr(111) einen etwas größeren Kontrast zeigt. Bei kleiner Vergrößerung zeigen sich auf Fe–15Cr(100) über die gesamte Oberfläche verteilt dunklere Punkte mit einer Größe von $1\ \mu\text{m}$ und Abständen von etwa $10 - 30\ \mu\text{m}$, die bei hoher Vergrößerung die selbe Struktur wie die übrige Oberfläche zeigen. Beides kann nur mittels ‚in lens‘-Detektor festgestellt werden, der auch kleinste topographische Unregelmäßigkeiten sehr kontrastreich darstellt; das Sekundärelektronenbild des ‚MPSE‘-Detektors zeigt nahezu keinen Kontrast. Optisch zeigen alle Proben deutlich blaue Anlauffarben.

$\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2\text{-}122\ \text{vppm}\ \text{H}_2\text{O}$

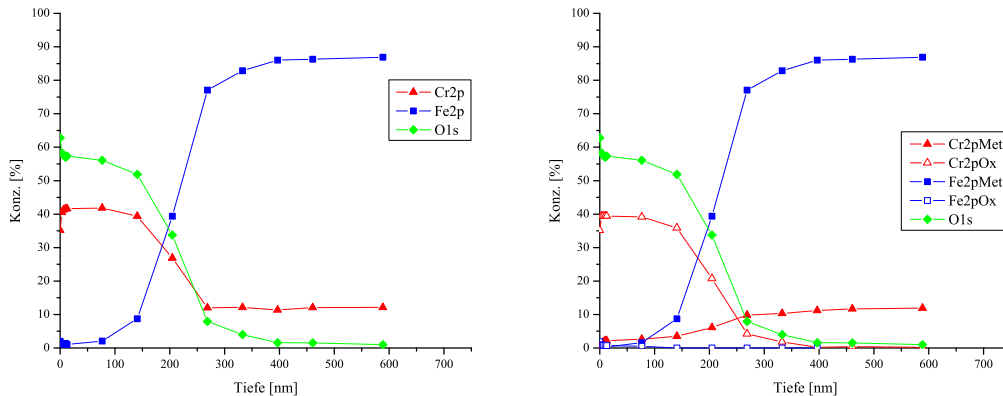


Abbildung 5.83: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2\text{-}122\ \text{vppm}\ \text{H}_2\text{O}$ (entsprechend Taupunkt -40°C)

Mit Variation der Gasmischung hin zu größeren Wasserstoffgehalten wird der Sauerstoff-Partialdruck (im Reaktionsgas) entsprechend Tab. 4.3, S. 62 abgesenkt. Die daraus resultierenden Schichtdicken sind in den Tiefenprofilen (Abb. 5.83, 5.86 und 5.89) abgebildet: auf (110) werden etwa 300 nm, auf (100) 400 nm und auf (111) 440 nm und somit nicht die in 1% H_2 erhaltenen Schichtdicken erreicht. Deren Reihenfolge $(110) < (100) < (111)$ bleibt aber erhalten. Das Plateau vor Beginn des Übergangsbereichs zwischen Oxidschicht und Matrix fällt deutlich geringer aus. Dessen Tiefe ist ähnlich groß, was bei der hier gewählten, recht großen Schrittweite des Probenabtrags nur mäßig gut aufgelöst wird. Sowohl

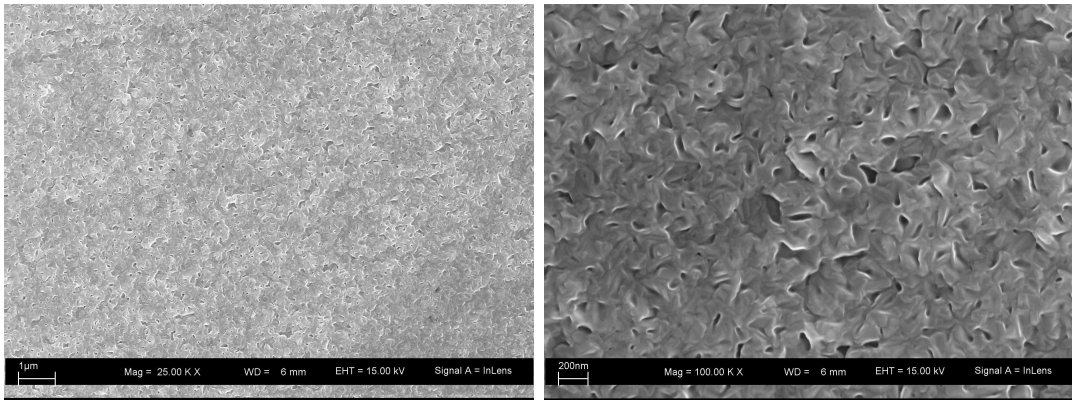


Abbildung 5.84: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

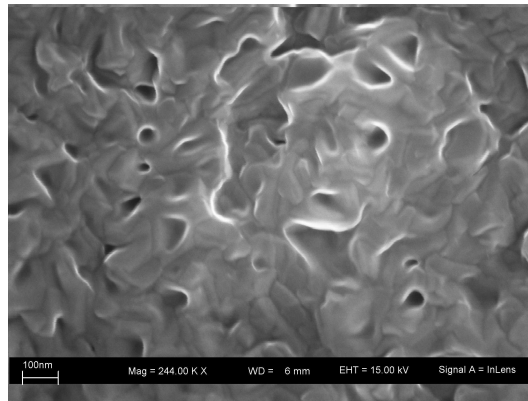


Abbildung 5.85: REM-Aufnahme wie Abb. 5.84 bei 244.000-facher Vergrößerung

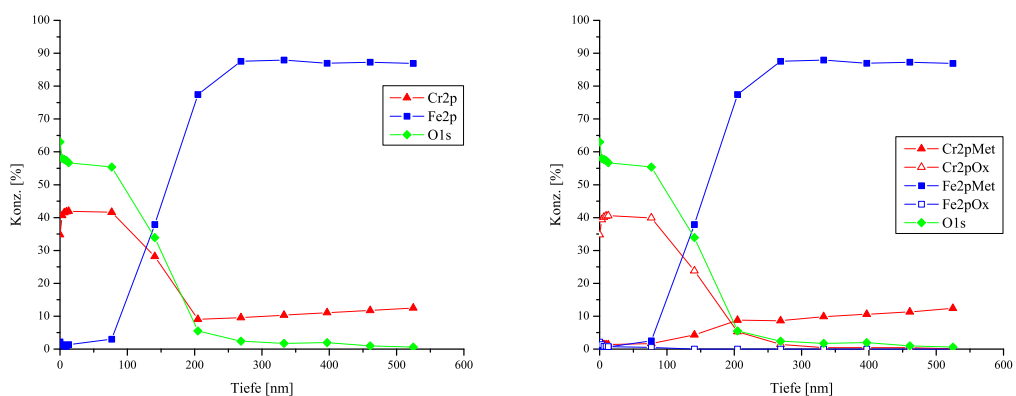


Abbildung 5.86: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

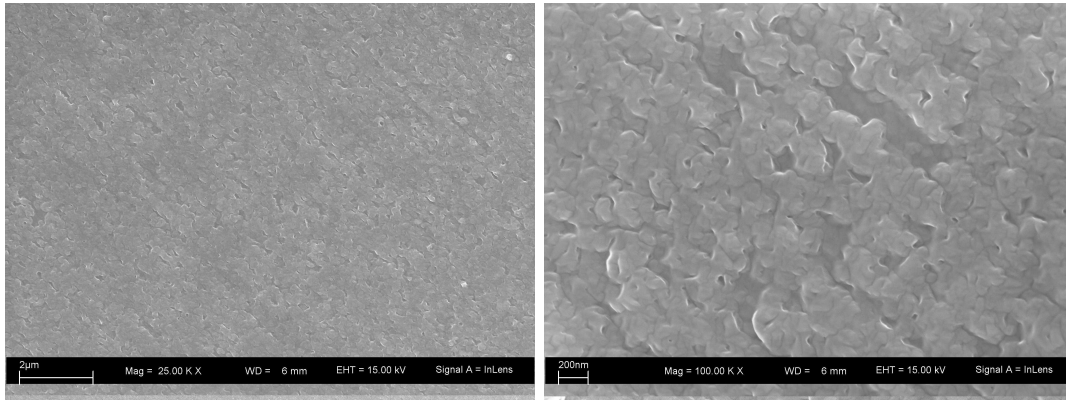


Abbildung 5.87: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

Chrom als auch Eisen werden in der gesamten Oxidschicht auch in ihrer metallischen Form gefunden. Eisen kann als Oxid nur nahe der äußeren Oberfläche nachgewiesen und seiner Oxidationsstufe Fe^{3+} zugeordnet werden. Sämtliche ra-

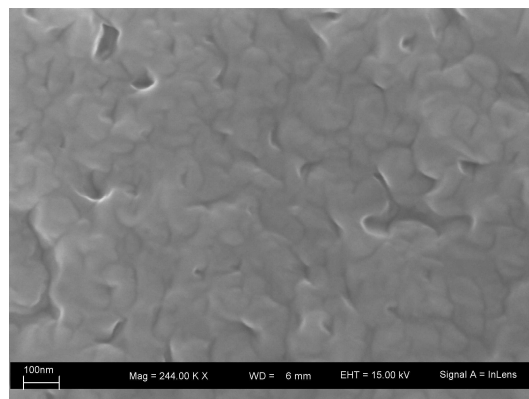


Abbildung 5.88: REM-Aufnahme wie Abb. 5.87 bei 244.000-facher Vergrößerung

sterelektronischen Aufnahmen zeigen eine kompakte Oberfläche mit blättriger Struktur; der Kontrast fällt – analog zu den verschiedenen dicken Schichten – auf (110) deutlich geringer aus als auf (100) und (111). Dies liegt eher an größerem Höhenversatz der glatten, zusammenhängenden Bereiche gegeneinander; deren laterale Ausdehnung mit 200 - 300 nm auf den verschiedenen Orientierten Matrixes etwa gleich ist. Die Struktur der Oberfläche ist der nach Behandlung bei kleinerem Wasserstoffgehalt sehr ähnlich und auch der optische Eindruck ändert

sich kaum: alle Proben zeigen deutliche Anlaufschichten von grünblauer Färbung; auf Fe–15Cr(110) weniger intensiv als auf den beiden anderen Orientierungen.

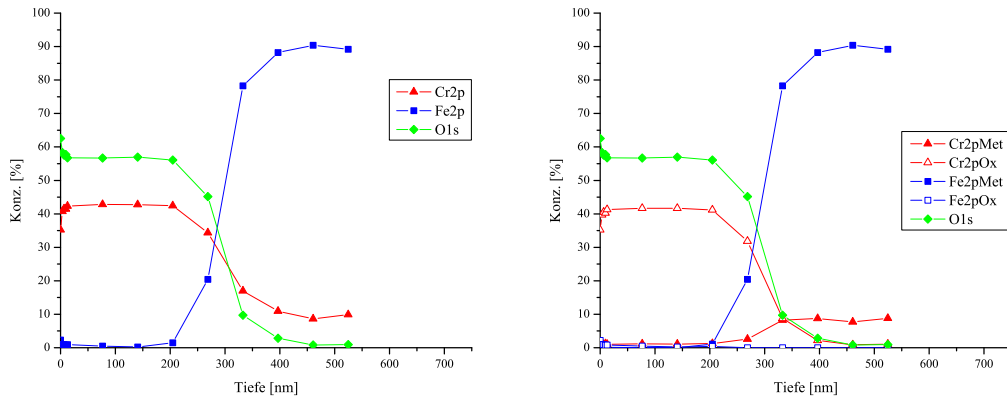


Abbildung 5.89: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

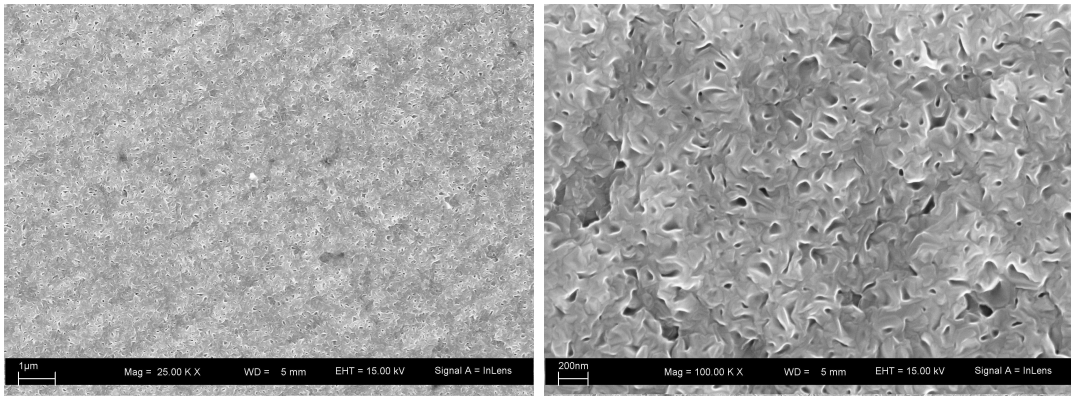


Abbildung 5.90: REM-Aufnahmen von Fe–15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O bei 25.000- und 100.000-facher Vergrößerung

$N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O

Einkristallproben wurden bei Taupunkt $-40^\circ C$ ebenfalls in $N_2-10\%H_2$ oxidiert. Der Einfluß des H_2 -Anteils des Reaktionsgases, der sich durch Anhebung von 1% auf 5% bereits in verringerten Oxidschichtdicken angedeutet hat, soll mit Experimenten in hier 10% Wasserstoff unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen

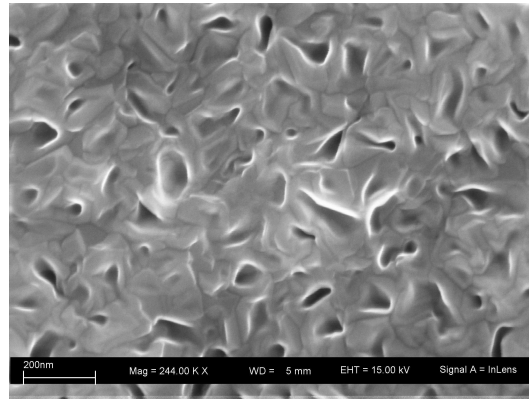
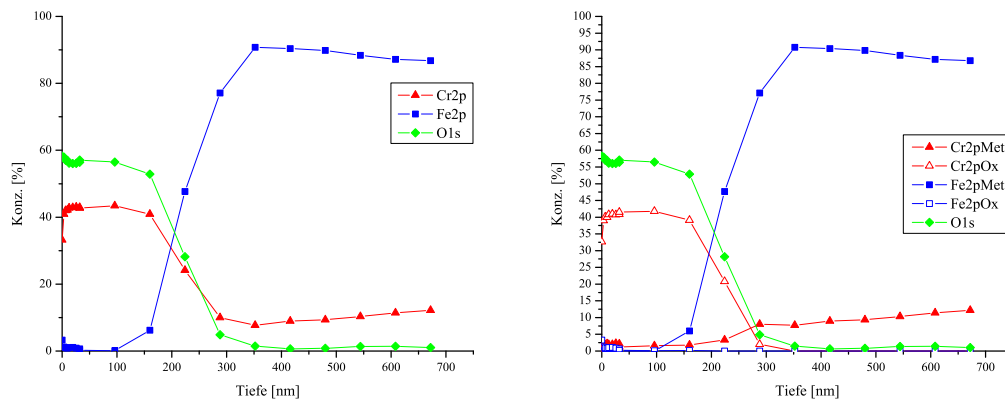


Abbildung 5.91: REM-Aufnahme wie Abb. 5.90 bei 244.000-facher Vergrößerung

Abbildung 5.92: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

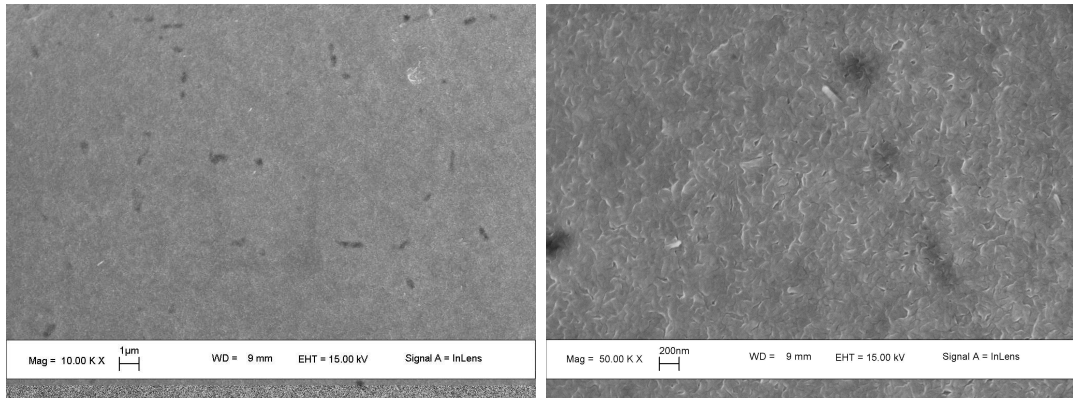


Abbildung 5.93: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

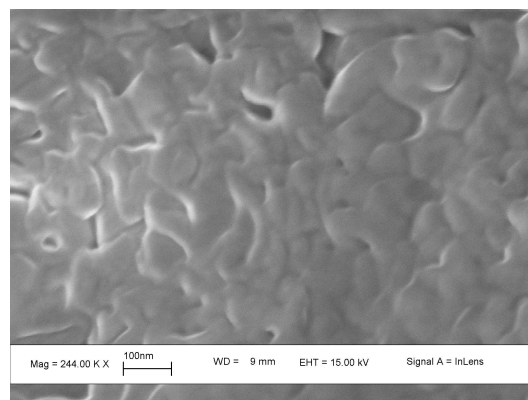


Abbildung 5.94: REM-Aufnahme wie Abb. 5.93 bei 244.000-facher Vergrößerung

genauer ermittelt werden. Die Tiefenprofile in Abb. 5.92, 5.95 und 5.98 zeigen mit 350 nm auf Fe-15Cr(100) und 390 nm Fe-15Cr(111) abermals verringerte Oxidschichtdicken. Mit etwa 300 nm liegt diese auf Fe-15Cr(110) bei nahezu gleicher Größe wie die in $N_2-5\%H_2-122$ vppm H_2O erhaltene. Die bei kleineren Wasserstoffgehalten ermittelte Reihenfolge der Schichtdicken bleibt mit $(111) > (100) > (110)$ auch in 10% H_2 erhalten. Wie zuvor sind im XPS lediglich Fe,

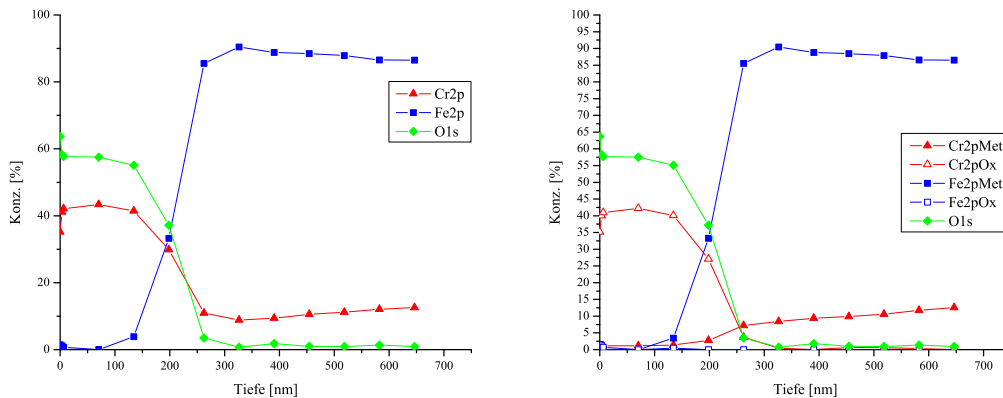


Abbildung 5.95: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

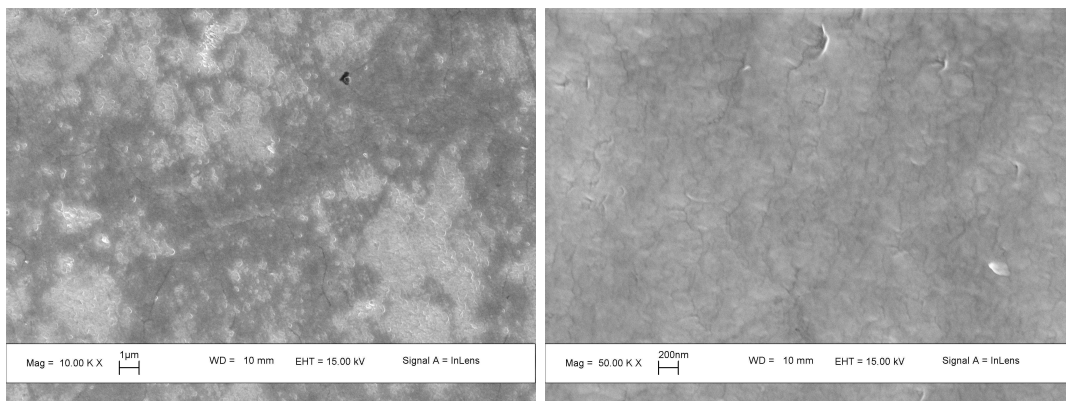


Abbildung 5.96: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

Cr und O nachweisbar, ein Signal von oxidiertem Eisen Fe_{ox} nur in den äußeren Lagen. Zwar zeigt der verringerte p_{O_2} Auswirkungen auf die Dicke der erhalte-

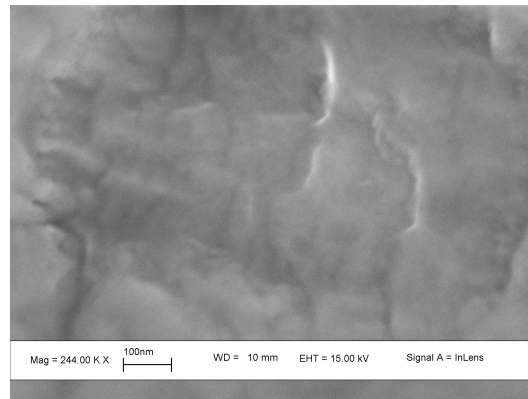


Abbildung 5.97: REM-Aufnahme wie Abb. 5.96 bei 244.000-facher Vergrößerung

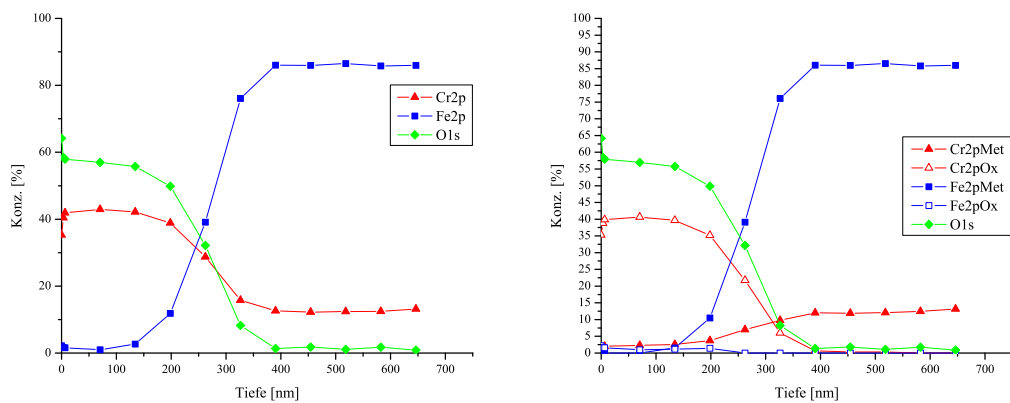


Abbildung 5.98: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$)

nen Oxidschichten, aber in REM-Abbildungen (Abb. 5.93 ff.) sieht die blättrige Struktur der Oberfläche unverändert aus; sowohl die lateralen Abmessungen sind mit 200 - 300 nm von gleicher Größe als auch der auf Orientierung (110) geringere Kontrast zeigt sich bei dem Wasserstoffgehalt von 10% genau wie bei den niedrigeren. Fe-15Cr(110) zeigt bei geringen Vergrößerungen von 10.000:1 ausgedehnte, teils zusammenhängende Bereiche hellerer Farbe, die bei höheren Vergrößerungen ab 50.000:1 bereits in der übrigen Oberfläche verschwinden, da sie identische Feinstrukturen aufweisen.

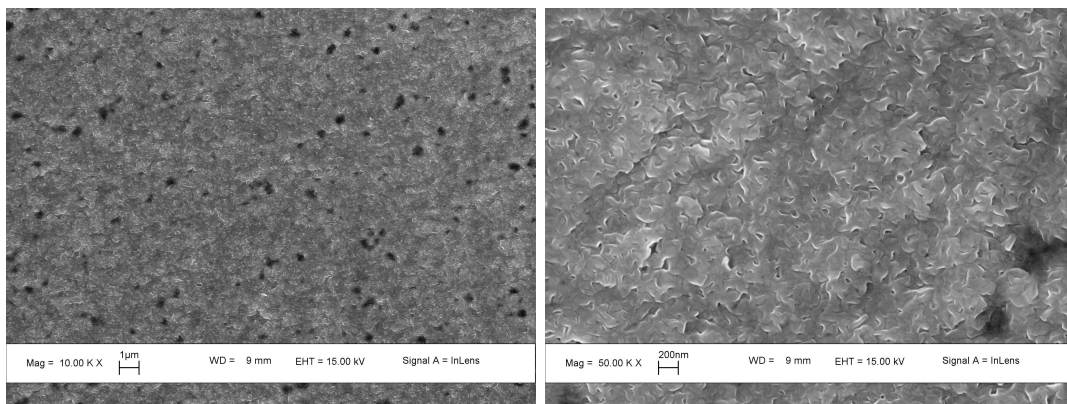


Abbildung 5.99: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-122$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

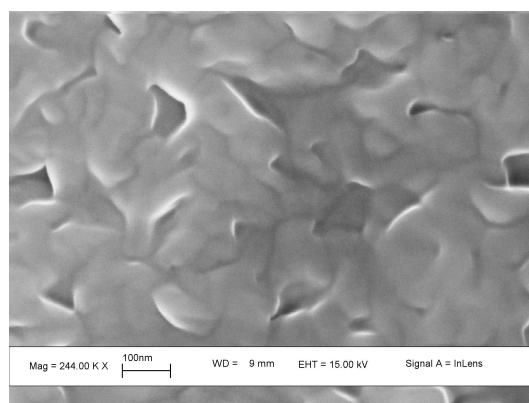


Abbildung 5.100: REM-Aufnahme wie Abb. 5.99 bei 244.000-facher Vergrößerung

N₂-10%H₂-38,2 vppm H₂O

Ausgehend von N₂-10%H₂ wurde in weiteren Experimenten im Hochtemperaturreaktor der Wassergehalt der Gasphase abgesenkt. Statt – wie es mit den daraus resultierenden kleineren Sauerstoffpartialdrücken gedacht war – lediglich Einfluß auf die Oxidation der Proben zu nehmen, verhält sich Stickstoff unter diesen Bedingungen nicht mehr inert und die Proben wurden nicht unerheblich nitriert/aufgestickt (Abb. 5.101, 5.104 und 5.107). Dabei lag der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsgas über dem zur Bildung von Chromoxid nötigen (Tab. 2.1, S. 8 bzw. Tab. 4.3, S. 62). Bei der Zerlegung der Signale von Chrom und Eisen

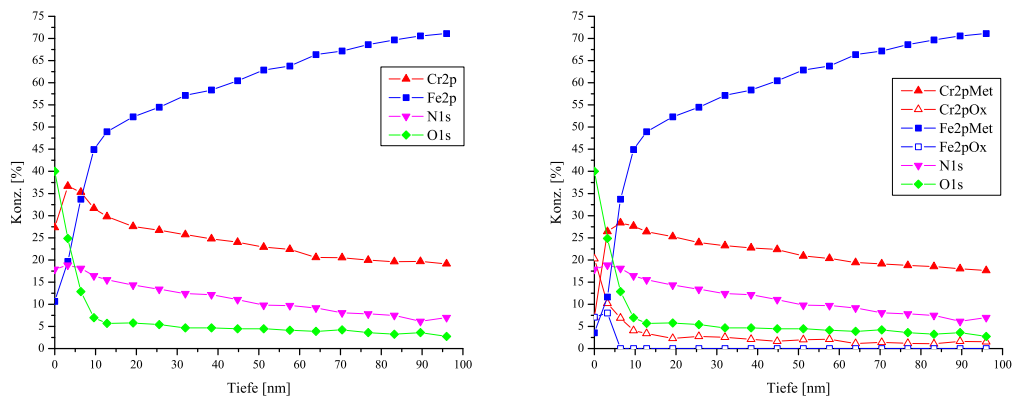


Abbildung 5.101: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in N₂-10%H₂-38,2 vppm H₂O (entsprechend Taupunkt -50°C)

in einen metallischen und einen oxidischen Anteil soll hier nicht zwischen einer Bindung an Stickstoff oder Sauerstoff unterschieden werden; selbst theoretisch liegen die 2p-Signale kaum weit genug auseinander, um sie unter den hier vorliegenden Bedingungen innerhalb überschaubarer Analysezeiten eindeutig voneinander trennen zu können: $E_{\text{Lit.}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 576,9 \text{ eV}$, $E_{\text{Lit.}}(\text{Cr}_2\text{N}) = 576,1 \text{ eV}$, $E_{\text{Lit.}}(\text{CrN}) = 575,8 \text{ eV}$.

Hier dargestellt sind Tiefenprofile und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 5.102 ff.) nach einminütiger Auslagerung der drei Einkristallproben in Wassergehalt 38,2 vppm, entsprechend Taupunkt -50°C . Die Verläufe der Tiefenprofile von Fe-15Cr(100) und Fe-15Cr(110) ähneln sich: beide sind oberflächlich oxidiert, wobei die Signale von Chrom und Eisen im Bereich Null bis

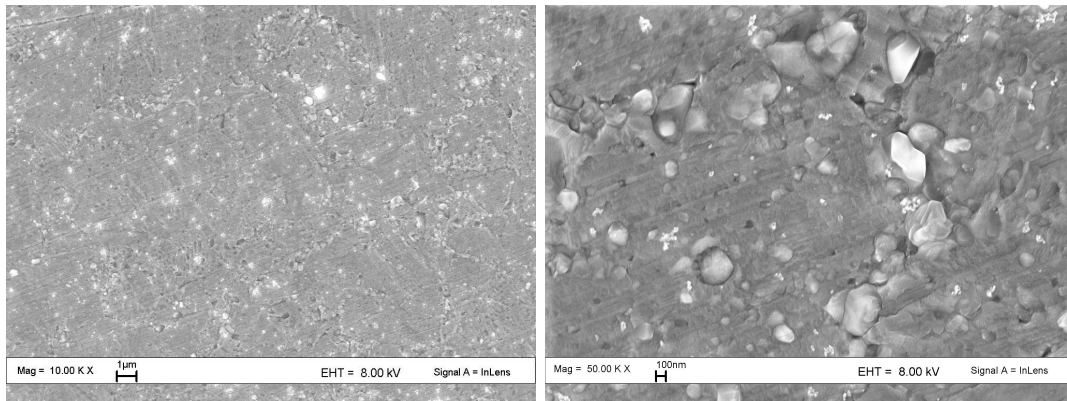


Abbildung 5.102: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in N_2 -10% H_2 -38,2 vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

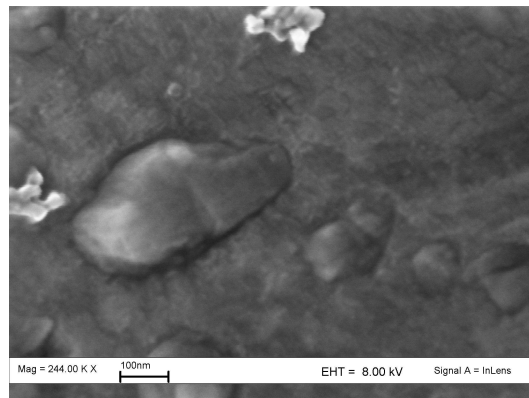


Abbildung 5.103: REM-Aufnahme wie Abb. 5.102 bei 244.000-facher Vergrößerung

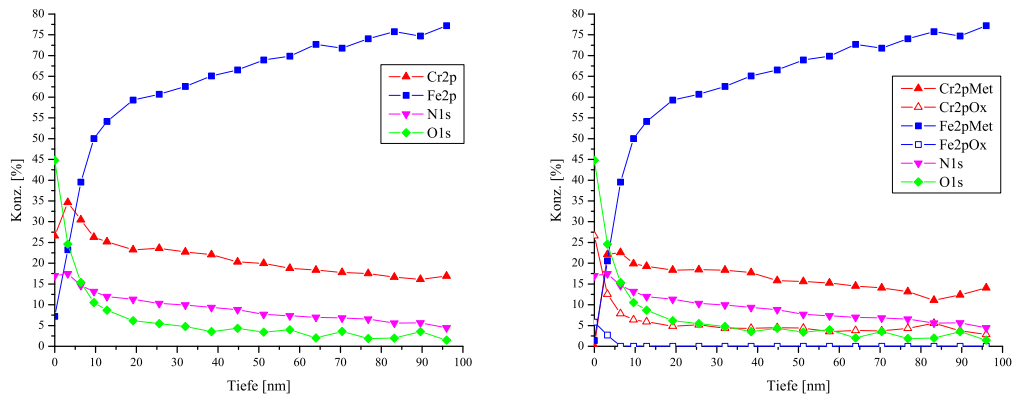


Abbildung 5.104: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-38,2$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-50^\circ C$)

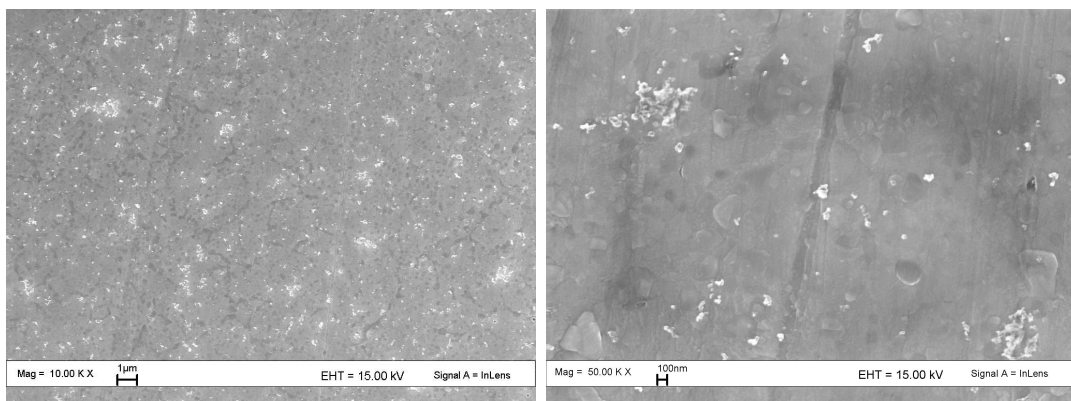


Abbildung 5.105: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-38,2$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

etwa 5 nm Tiefe zwar stark zurückgehen aber weder der metallische Anteil von Chrom noch der von Eisen (zur Oberfläche hin) auf Null absinken. Demnach liegen keine geschlossenen Schichten vor. Der Anteil von Stickstoff erreicht bei 5 nm

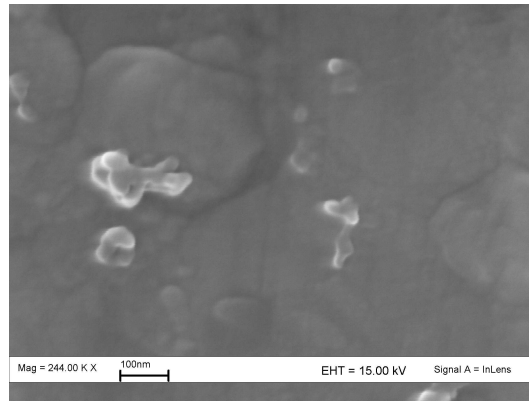


Abbildung 5.106: REM-Aufnahme wie Abb. 5.105 bei 244.000-facher Vergrößerung

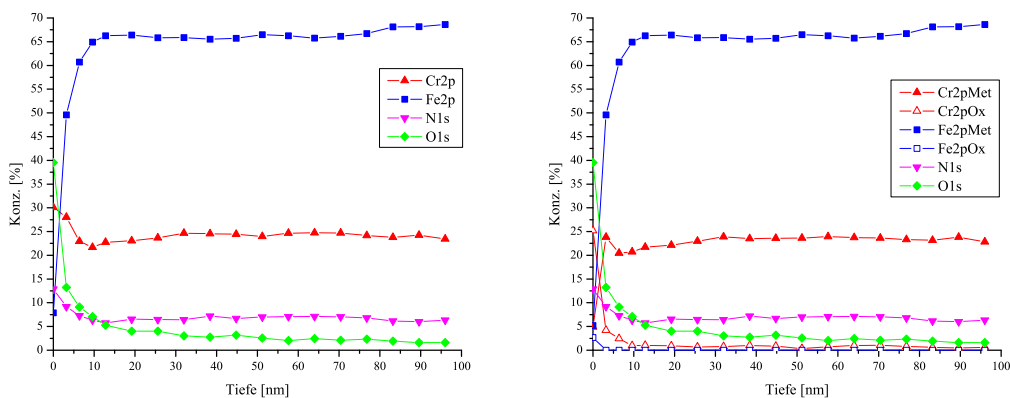


Abbildung 5.107: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-38,2$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-50^\circ C$)

Tiefe sein Maximum von etwa 18% und geht innerhalb der analysierten Tiefe von 100 nm stetig auf 5 - 10% zurück. Innerhalb der gesamten Abtragstiefe liegt das Sauerstoffsignal deutlich über dem Rauschen und die Matrixzusammensetzung wird auf keiner der beiden Orientierungen erreicht. Eisen liegt im Bereich bis etwa 7 nm Tiefe neben seinem metallischen Signal auch oxidiert vor. Bei Chrom ist

auffällig, daß die Verläufe der beiden Signale Cr_{met} bzw. Cr_{ox} nicht wie bei den vorherigen Experimenten ‚gegenläufig‘ sind und sich das Cr_{ox} mit zunehmender Tiefe auf die Volumenkonzentration zu bewegt: während Cr_{met} nach einem Maximum bei etwa 7 nm Tiefe von 28% auf (100) bzw. 23% auf (110) mit größerer Tiefe langsam abnimmt, bleibt Cr_{ox} ab 20 nm Tiefe nahezu auf einem Plateau von 4% auf (100) bzw. 6% auf (110). Bei einer Tiefe von 95 nm liegt die Chrom-Gesamtkonzentration noch bei über 20%.

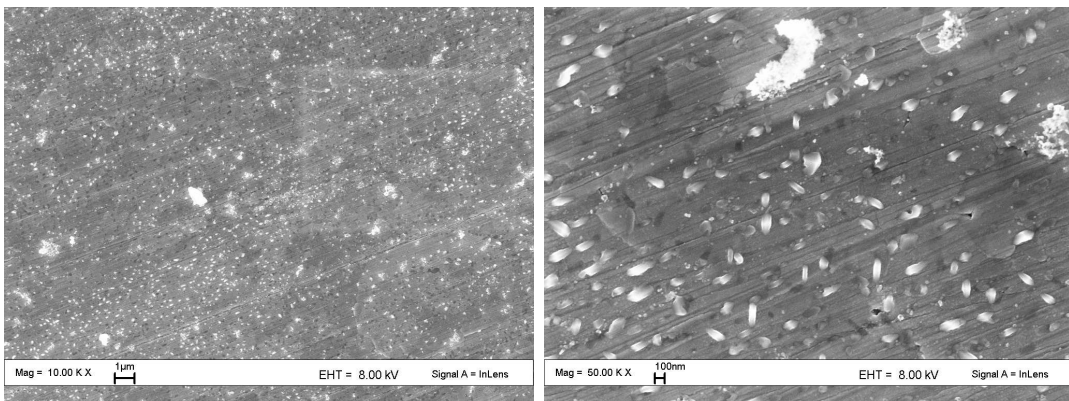


Abbildung 5.108: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in N_2 -10% H_2 -38,2 vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

Eine Schichtdicke läßt sich auch für die (111) orientierte Probe nicht angeben: hier verlaufen alle Signale im gesamten analysierten Tiefenbereich ab etwa 30 nm Tiefe nahezu parallel in der Reihenfolge Fe (> 65%), Cr (23%), N (8%), O (< 3%); das oxidische Signal Cr_{ox} geht bei 15 nm Tiefe auf sein Minimum, Fe_{ox} bei 5 nm auf Null zurück.

In den hier gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, die nach Vakuumtransfer zum Gerät aufgenommen wurden, sind zwei verschiedene Arten von Keimen zu erkennen: ein dunkler erscheinender Typ, der rundlicher aussieht und der darunter liegenden Schicht besser angepaßt zu sein scheint, und zusätzlich ein hellerer, der kantiger aussieht, eher auf der Fläche liegt und deutlich eine feinere Struktur zeigt als der andere Typ. Die (100) und (110)-orientierte Probe unterscheiden sich in REM-Abbildungen dadurch, daß deutlich weniger beider Keime – insbesondere des hellen Typs – auf Fe-15Cr(110) zu finden sind. Die (111) orientierte Probe weicht auch hier stark von den beiden anderen ab und es

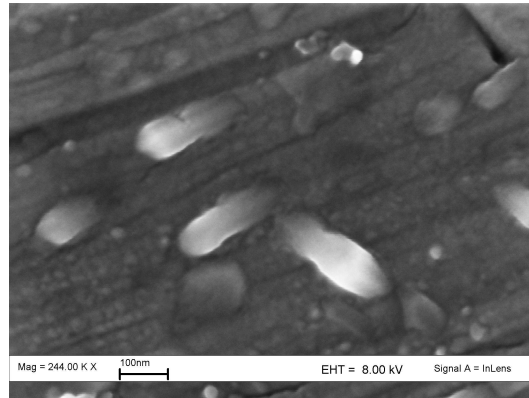


Abbildung 5.109: REM-Aufnahme wie Abb. 5.108 bei 244.000-facher Vergrößerung

lassen sich viele helle Keime finden – die meisten von etwa 100 nm mit Abständen von 100 – 600 nm, weniger in Mikrometergröße mit ebenso großem Abstand. Um diese großen Keime findet sich ein Ring, in dem weniger der kleineren Keime zu finden sind. Die bei höheren Wassergehalten der Gasatmosphäre auffallende, blättrige Oxidstruktur ist hier auf keiner der drei Orientierungen zu erkennen.

N_2 –10% H_2 –2,57 vppm H_2O

In diesem Experiment wurde der Wasseranteil des Gasgemisches weiter gesenkt: in N_2 –10% H_2 –2,57 vppm H_2O , entsprechend Taupunkt $-70^\circ C$, ergibt sich bei $800^\circ C$ mit $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-28}$ bar rechnerisch ein Sauerstoffpartialdruck unterhalb des zur Cr_2O_3 -Bildung nötigen.

In den Tiefenprofilen (Abb. 5.110, 5.113 und 5.116) wird dennoch eindeutig ein Signal Cr_{ox} bis zu einer Tiefe von über 30 nm auf Fe–15Cr(100) und (110) nachgewiesen, auf (111) über die gesamte Analysentiefe mit einem Anteil von über 6%. Wie im vorherigen Abschnitt auch sind darin zwar beide Formen der Bindung, die an Sauerstoff und die an Stickstoff, zusammengefaßt, es besteht aber auch die Möglichkeit, Stickstoff im Material zu lösen. Dafür spricht der große Anteil des N-Signals in allen drei Tiefenprofilen, dessen Vorkommen bis in recht große Tiefen bei vergleichsweise glatter Oberfläche reicht, und der ‚parallele‘ Verlauf der Signale von Cr_{ox} und O, die von ähnlicher Größe sind. Der Stickstoffanteil nimmt auf allen drei Orientierungen langsam zum Materialinne-

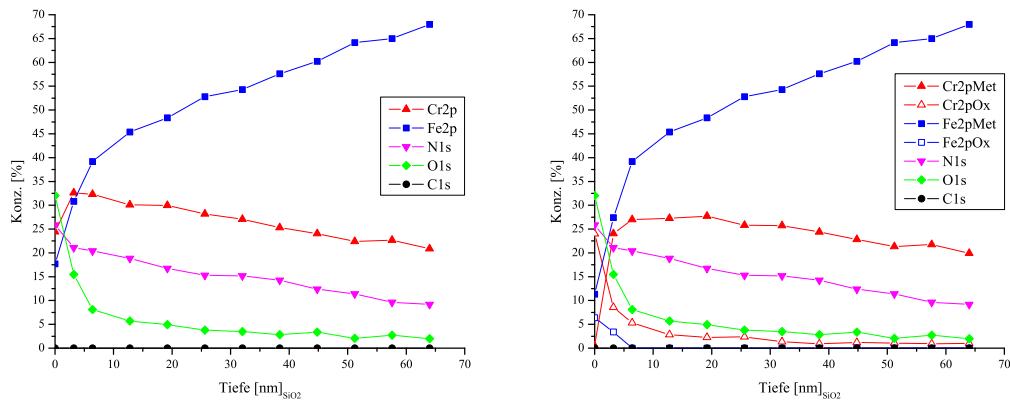


Abbildung 5.110: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-2,57$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-70^\circ C$)

ren hin ab. Während er seinen größten Wert an der Oberfläche von Fe-15Cr(100) zeigt, durchläuft die Kurve auf (110) ein Maximum bei 5 nm Tiefe und erreicht mit etwa 25% einen ähnlichen Wert. Auf (111) liegt dieser bei 30% in gleicher Entfernung zur Oberfläche. Bei 65 nm Tiefe liegen alle Konzentrationen zwischen 10% und 70%.

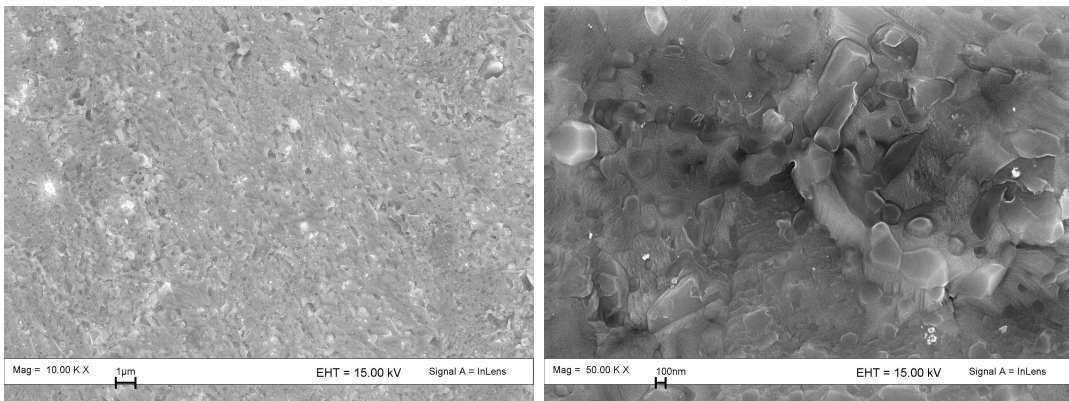


Abbildung 5.111: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-2,57$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

Wie in der zuvor beschriebenen Serie kann auch hier – bei weiter verringertem p_{O_2} – nicht von einer zusammenhängenden oder sogar deckenden Oxidschicht ausgegangen werden, denn an allen Oberflächen werden Chrom und Eisen auch

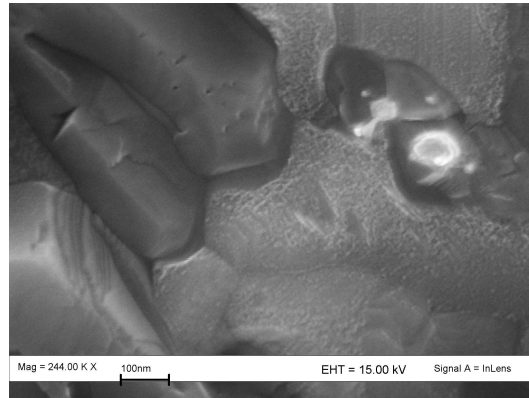


Abbildung 5.112: REM-Aufnahme wie Abb. 5.111 bei 244.000-facher Vergrößerung

metallisch nachgewiesen. Es liegen keine gemessenen Werte der Rauigkeit vor. Starke Zerklüftung ließe auch lediglich oberflächlich adsorbierten Stickstoff bis in große Tiefen erkennen, da diese durch Ionenätzen noch verstärkt wird. Keime auf der Probenoberfläche erreichen durchaus Größen von mehreren 100 nm (Abb. 5.111, 5.111 und 5.118) und können daher durchaus ebensolche Höhen aufweisen. In keinem der drei Tiefenprofile wird die Matrixzusammensetzung erreicht.

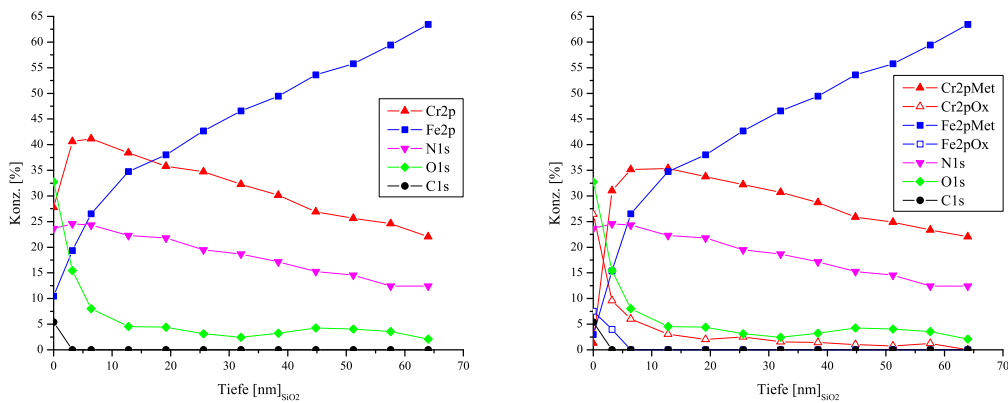


Abbildung 5.113: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-2,57$ vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-70^\circ C$)

REM-Aufnahmen zeigen stark zerklüftete, inhomogene Oberflächen. Im Gegensatz zu den Tiefenprofilen weicht darin insbesondere bei hoher Vergrößerung

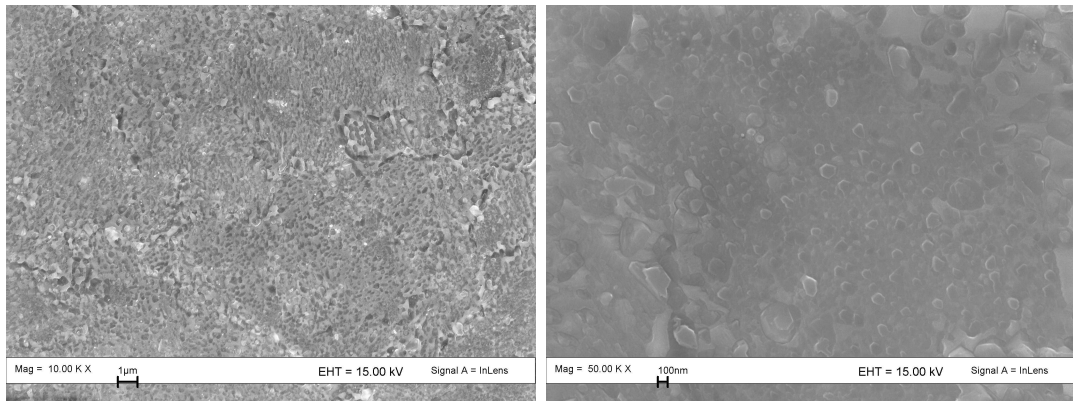


Abbildung 5.114: REM-Aufnahmen von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in $N_2-10\%H_2-2,57$ vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

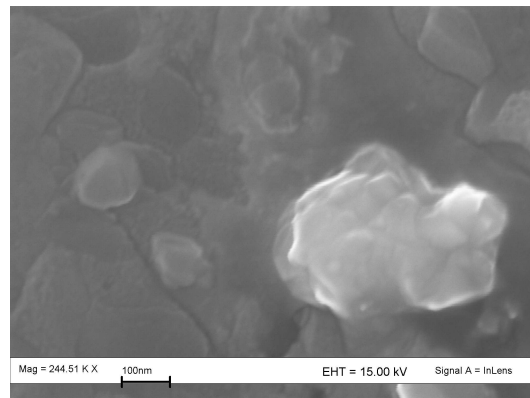


Abbildung 5.115: REM-Aufnahme wie Abb. 5.114 bei 244.000-facher Vergrößerung

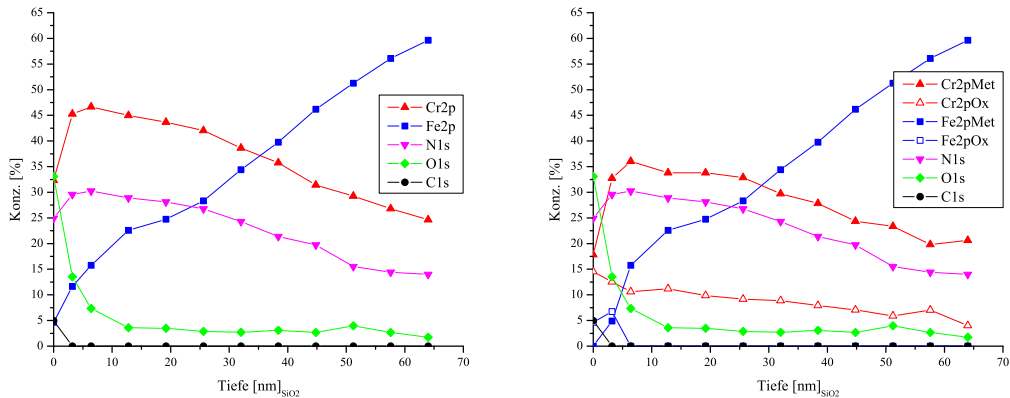


Abbildung 5.116: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in N_2 –10% H_2 –2,57 vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-70^\circ C$)

Fe–15Cr(110) (Abb. 5.115) von den beiden anderen Orientierungen ab (Abb. 5.112 bzw. 5.118), die neben schuppigen, fein strukturierten Flächen Partikel von bis zu 300 nm) Größe zeigen. Diese reicht nicht für eine exakte EDX–Analyse (ohne umgebendes Material) aus, weist aber eindeutig auf Chromnitrid hin. Die hier erhaltenen REM–Abbildungen sind vergleichbar mit denen nach Auslagerung in N_2 –10% H_2 –38,2 vppm H_2O – die Größe der Keime ist jedoch geringer. Insbesondere sind Keime des hellen Typs kleiner und auch in geringerer Anzahl vorhanden.

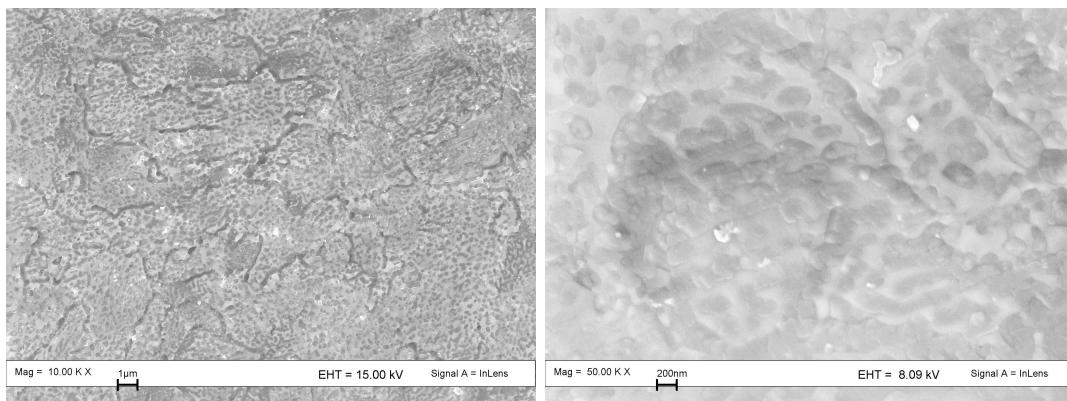


Abbildung 5.117: REM-Aufnahmen von Fe–15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in N_2 –10% H_2 –2,57 vppm H_2O bei 10.000- und 50.000-facher Vergrößerung

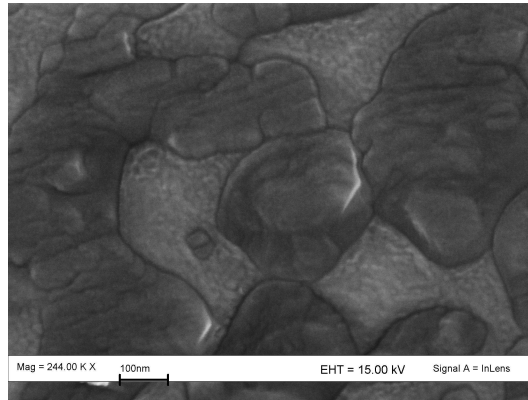


Abbildung 5.118: REM-Aufnahme wie Abb. 5.117 bei 244.000-facher Vergrößerung

$N_2-5\%H_2-0,1$ vppm H_2O

Mit diesem Experiment sollte geklärt werden, ob Stickstoff im Tiefenprofil auch unabhängig vom Signal Cr_{ox} vorkommen kann. Die drei Einkristalle wurden dazu mit dem üblichen Temperaturverlauf in einer Atmosphäre $N_2-5\%H_2-0,01$ vppm H_2O ausgelagert und anschließend im XPS Profile angefertigt.

Entsprechend des abermals abgesenkten p_{O_2} fallen die Kurven der oxidierten Metalle bei geringeren Abtragstiefen als in den vorherigen Experimenten auf kleinere Werte ab: Cr_{ox} wird auf Fe-15Cr(100) und (110) bis in eine Tiefe von etwa 35 nm nachgewiesen. In einer Tiefe von über 80 nm liegt der N-Anteil auf (100) noch immer bei annähernd 3% und auf (110) mit 4,5% noch darüber. Desweiteren werden lediglich Chrom- und Eisen-Metall detektiert, was bedeutet, daß Stickstoff in der Matrix gelöst vorliegt.

Auf (111) liegt bei einer Tiefe von 80 nm neben Fe_{met} , Cr_{met} und 14% N noch immer ein Anteil von 2% Cr_{ox} vor. Neben vorhandenen Chromnitriden ist der Anteil des in der Matrix gelösten Stickstoffs deutlich größer als auf den beiden anderen Orientierungen.

5.3.2 Ar- H_2 - H_2O bei $800^\circ C$

Da bei Experimenten in $N_2-H_2-H_2O$ -Gemischen im Hochtemperaturreaktor bei kleinem p_{O_2} offenbar Stickstoff mit der Probe reagiert, wurden ebenfalls Experi-

mente in Ar–H₂ durchgeführt. Die gewünschten, äußerst niedrigen Werte von p_{O_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ wurden erst nach mehrstündigem Spülen des Reaktionsrohres erreicht.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Idee, die ‚Drucklücke‘ zwischen ex- und in-situ Experimenten zu schließen, erfordert neben der Absenkung des Sauerstoff-Partialdrucks die Anpassung der Oberflächenpräparation als weiterem möglichen Parameter. Analog zur Präparation vor der Oxidation von Einkristallproben im Rastertunnelmikroskop sind die Proben auch hier in diversen Heiz- und Sputterzyklen über die mechanische Präparation hinaus im Vakuum geglättet und gereinigt worden.

Ar–5%H₂–2,57 vppm H₂O

Die Experimente wurden analog zu den vorher beschriebenen im Hochtemperaturreaktor durchgeführt. Der Heizzyklus wurde automatisiert und ist dadurch noch besser reproduzierbar. Abb. 5.119 zeigt die vorgegebene Temperaturrampe als T_{soil} und die Proben temperatur als T_{ist} .

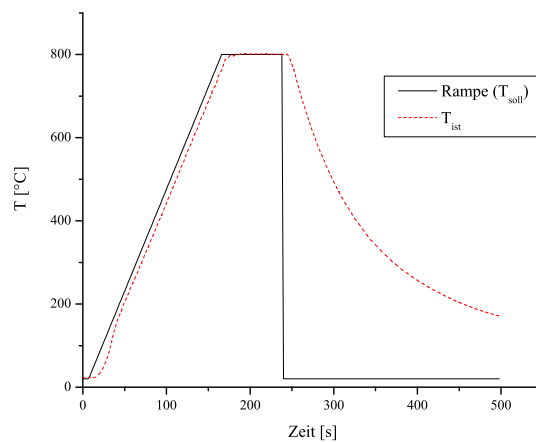


Abbildung 5.119: Rampe und tats. Temperaturverlauf im HTR

Einkristallproben wurden in Ar–5%H₂–2,57 vppm H₂O oxidiert und anschließend im XPS analysiert. Die dabei erhaltenen Tiefenprofile sind in Abb. 5.120, 5.122 und 5.124 dargestellt. Das Wachstum der Oxidschicht erfolgt auch hier in verschiedenen Geschwindigkeiten entsprechend der in vorherigen Experimenten

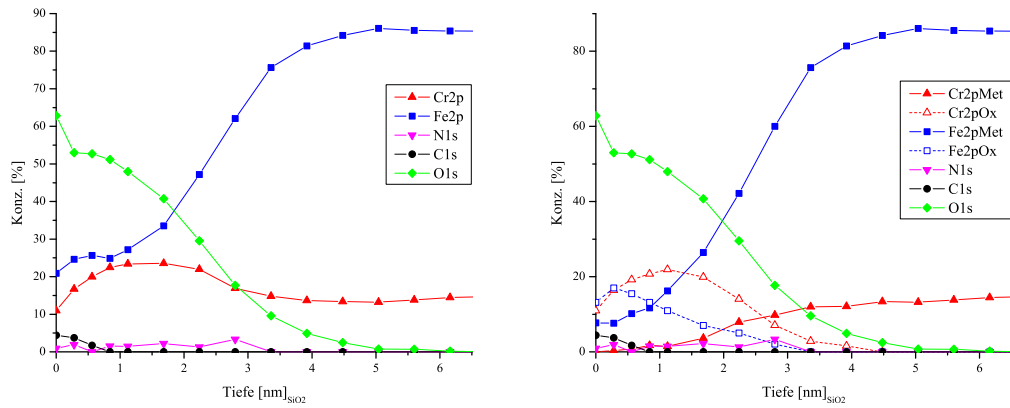


Abbildung 5.120: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in Ar-5% H_2 -2,57 vppm H_2O

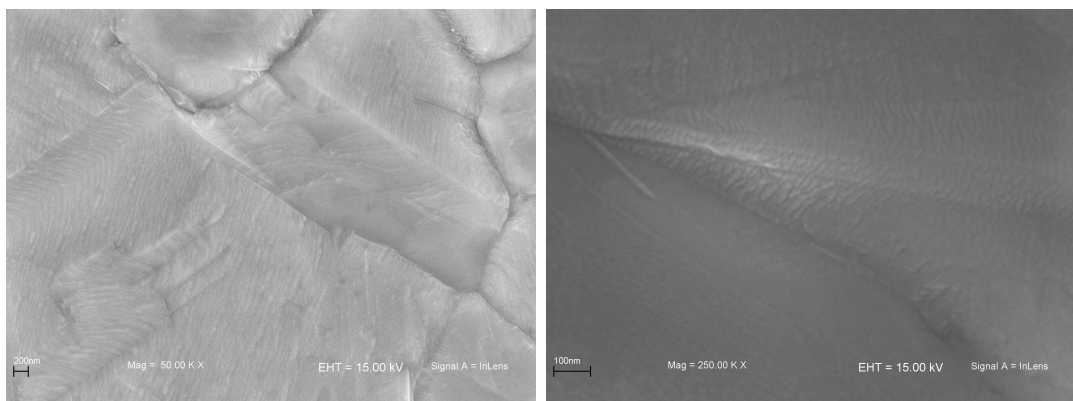


Abbildung 5.121: REM-Aufnahmen zu Abb. 5.120 bei 50.000- und 250.000-facher Vergrößerung

ermittelten Reihenfolge: (111) > (100) > (110). Anhand des auf Null zurückgehenden Signals Cr_{ox} ergeben sich etwa 6 nm auf (111), 5 nm auf (100) und 4,5 nm auf (110). Sein Maximum erreicht auf (100) und (110) jeweils 21%, auf (111) mit 18% einen geringfügig geringeren Wert. Die maximale Chromkonzentration

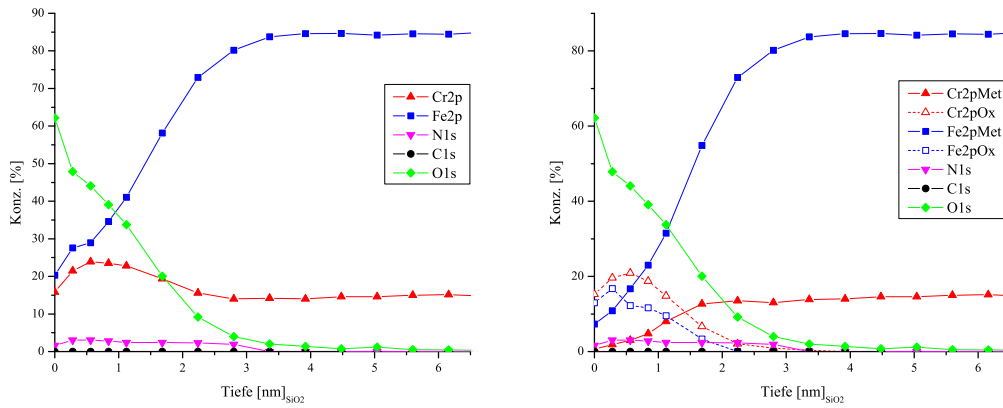


Abbildung 5.122: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in Ar-5% H_2 -2,57 vppm H_2O

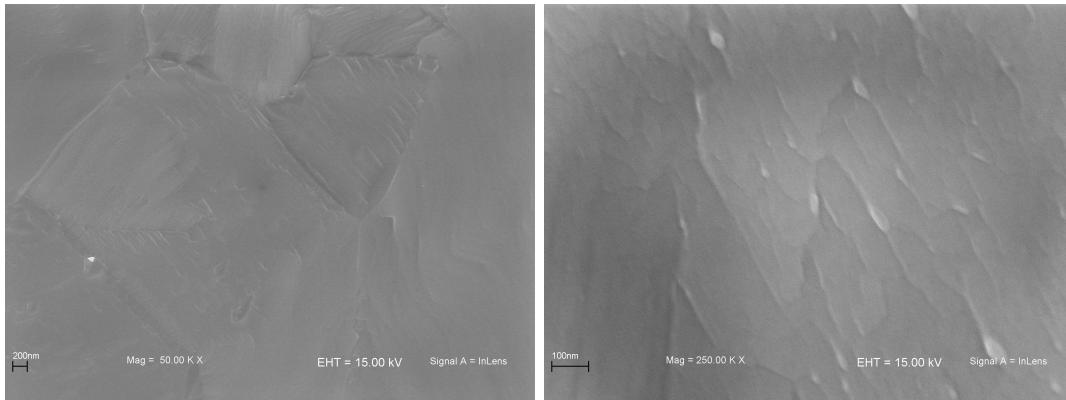


Abbildung 5.123: REM-Aufnahmen zu Abb. 5.122 bei 50.000- und 250.000-facher Vergrößerung

on liegt mit etwa 24% auf auf allen Proben gleich hoch mit einem entsprechend der Schichtdicken verschobenen Maximum bei 0,6 nm (110), 1,4 nm (100) und 3,3 nm (111) Tiefe.

Der Verlauf des Signals Fe_{ox} ist deutlich unsymmetrischer mit steilerem Anstieg zu seinem Maximum und seichtem Abfall zum Materialinneren hin; in der XPS-Analyse zeigen sich hier deutlich Signale von Fe^{2+} neben Fe^{3+} , die sich parallel zueinander ändern und auf keine ‚Schichtenfolge‘ schließen lassen. Nur auf $\text{Fe-15Cr}(111)$ geht das Signal Fe^{met} auf Null zurück; hier erreicht das Maximum von Fe^{ox} mit 32% deutlich höhere Werte als auf den beiden anderen Orientierungen (18%). Das Gesamtsignal von Eisen durchläuft auf (111) ein deutliches Minimum, das auf (100) gerade sichtbar und auf (110) nur angedeutet ist.

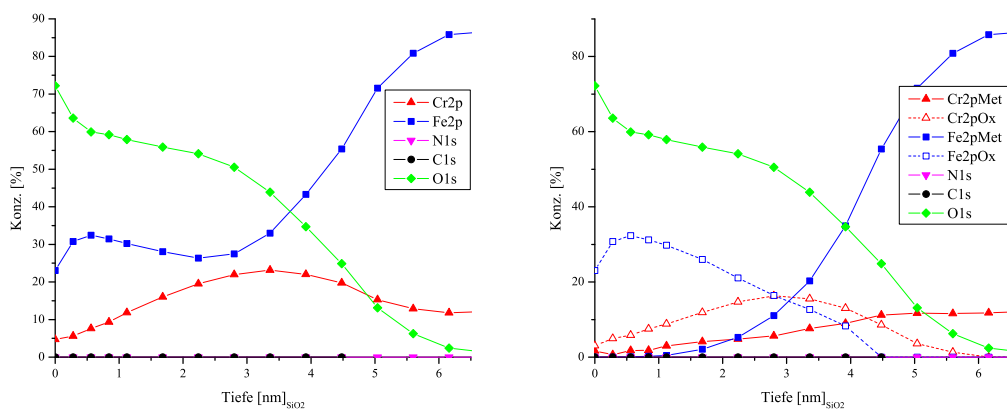


Abbildung 5.124: XPS-Tiefenprofil von $\text{Fe-15Cr}(111)$ nach einminütiger Oxidation in $\text{Ar-5\%H}_2\text{-2,57 vppm H}_2\text{O}$

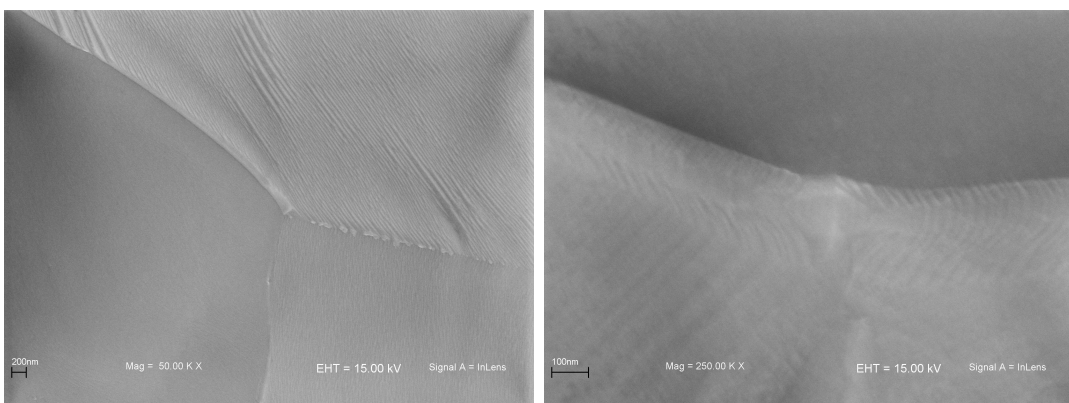


Abbildung 5.125: REM-Aufnahmen zu Abb. 5.124 bei 50.000- und 250.000-facher Vergrößerung

Ar–5% H_2 –0,54 vppm H_2O

Die hier gezeigten Tiefenprofile (Abb. 5.126 – 5.128) entstanden nach Auslagerung in Ar–5% H_2 –0,54 vppm H_2O , entsprechend Taupunkt $-80^\circ C$. Die unterschiedli-

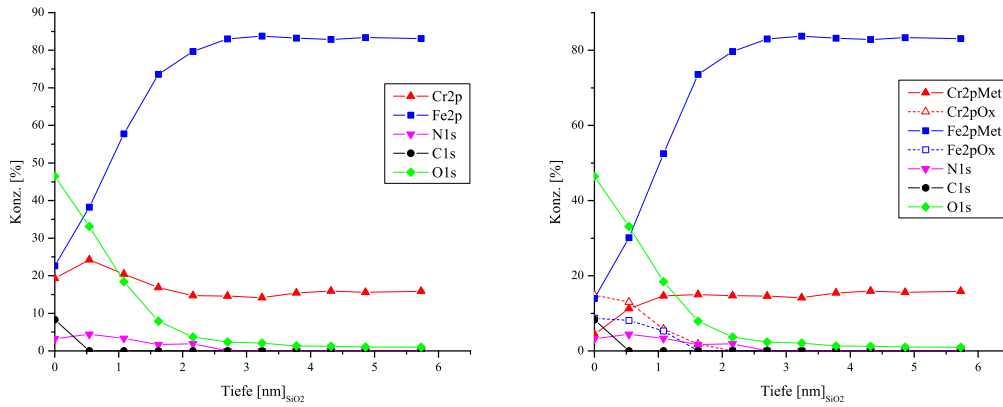


Abbildung 5.126: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(100) nach einminütiger Oxidation in Ar–5% H_2 –0,54 vppm H_2O

chen Schichtdicken der Probenorientierungen untereinander und im Vergleich zur vorherigen Auslagerung in 2,57 vppm H_2O sind gut zu erkennen: bei erhaltener Reihenfolge (111) > (100) > (110) sind die Schichten insgesamt dünner. Wie zu-

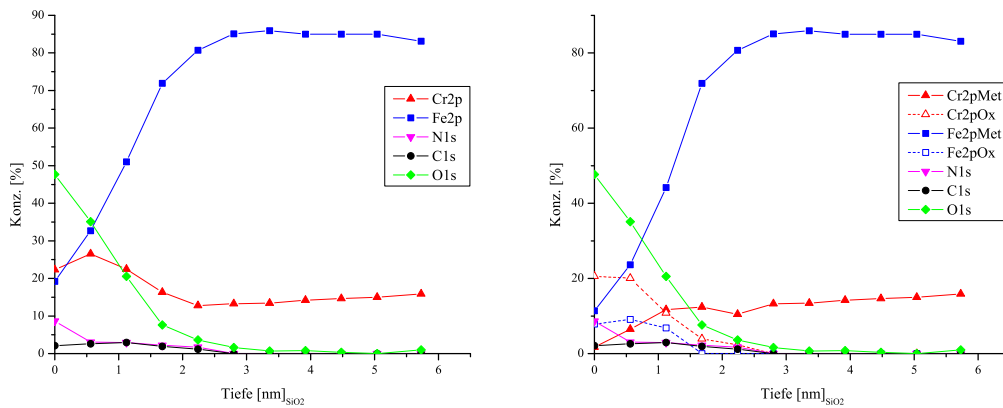


Abbildung 5.127: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(110) nach einminütiger Oxidation in Ar–5% H_2 –0,54 vppm H_2O

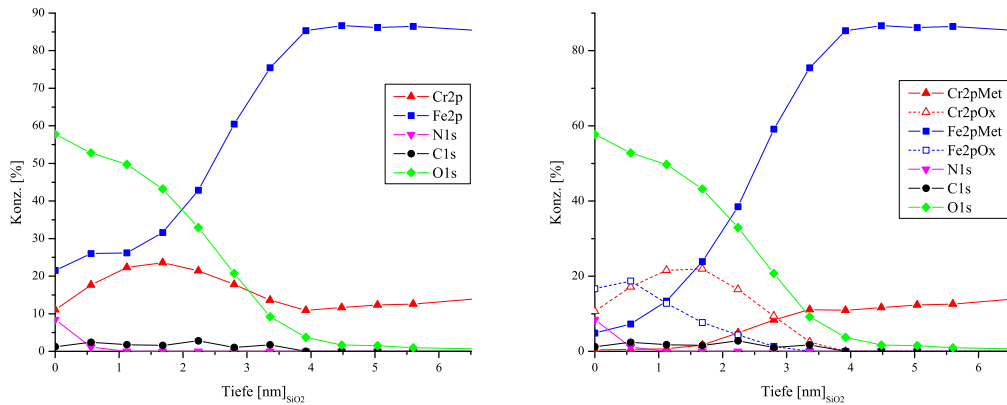


Abbildung 5.128: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(111) nach einminütiger Oxidation in Ar-5% H_2 -0,54 vppm H_2O

vor auch verläuft die Flanke des Signals Fe_{met} auf Fe-15Cr(111) mit der flachsten Steigung, auf (110) mit der steilsten.

Hier sei das Augenmerk auf die Begeleitelemente N und C gelegt, die nur aus dem Probeninneren kommen können. Die oberflächliche Verunreinigung durch Stickstoff ist auf (100) wesentlich geringer als auf den anderen Orientierungen, hingegen die Bedeckung mit Kohlenstoff stärker. Die oberflächennahe Konzentration insbesondere von Kohlenstoff ist auf (110) und (111) größer als auf (100).

5.4 Oxidationsexperimente im Infrarotofen

5.4.1 Einkristalle bei 400 °C in N_2 -5% H_2 -122 vppm H_2O

Die maximal erreichbare Temperatur im STM beträgt mit der hier verwendeten indirekten Heizung etwa 400-450 °C. Um das dort beobachtete Oxidationsverhalten der verschieden orientierten Fe-15Cr-Einkristallproben näher an industrieller Anwendung zu untersuchen, wurden auch Oxidationsexperimente nach mechanischer Probenpräparation im IR-Ofen bei dieser Temperatur durchgeführt und die dabei entstandene Schicht untersucht. Dazu wurde analog zu Auslagerungen im Hochtemperaturreaktor der kurze Zyklus von einer Minute Dauer gewählt und Atmosphären von N_2 - H_2 - H_2O mit verschiedenen Taupunkten eingestellt. Hier

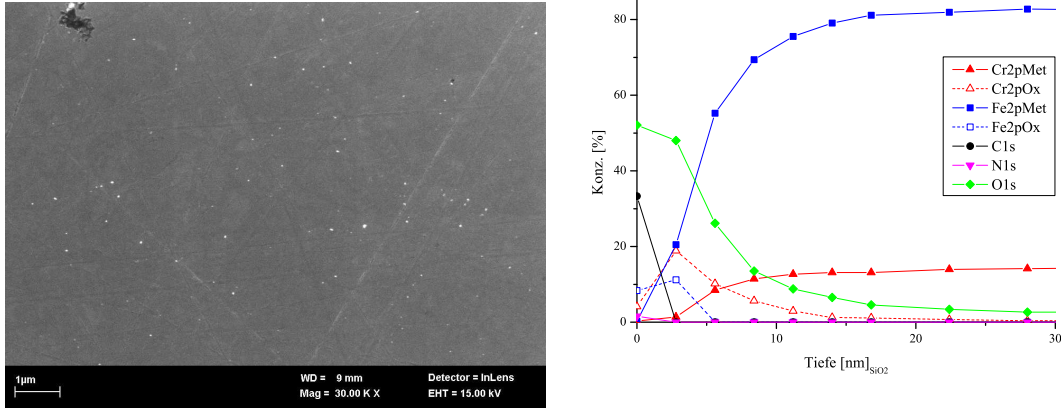


Abbildung 5.129: Fe-15Cr(100) nach Oxidation bei 400°C in N₂-5%H₂-122 vppm H₂O: Oberfläche in 30.000-facher Vergrößerung im REM (l) und XPS-Tiefenprofil (r).

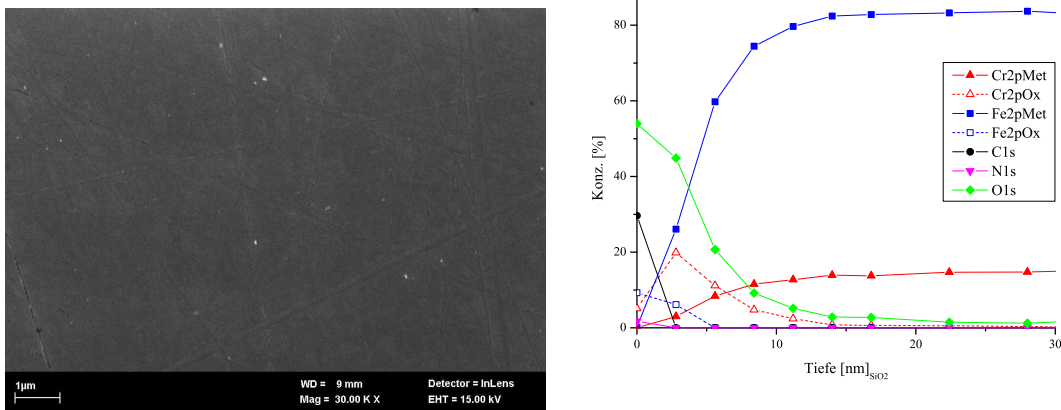


Abbildung 5.130: Fe-15Cr(110) nach Oxidation bei 400°C in N₂-5%H₂-122 vppm H₂O: Oberfläche in 30.000-facher Vergrößerung im REM (l) und XPS-Tiefenprofil (r).

sind die Ergebnisse der Oxidation in N_2 -5% H_2 -122 vppm H_2O (entsprechend Taupunkt $-40^\circ C$) dargestellt. Die so erhaltenen Proben wurden im XPS nachuntersucht; Tiefenprofile sind rechts in den Abb. 5.129 - 5.131 dargestellt, in denen die Signale von Eisen und Chrom jeweils in ihren metallischen und oxidischen Bestandteil zerlegt aufgetragen sind; mittels des zurückgehenden oxidischen Signals Cr_{ox} wurden die Schichtdicken ermittelt. In den dazugehörigen rasterelektronen-

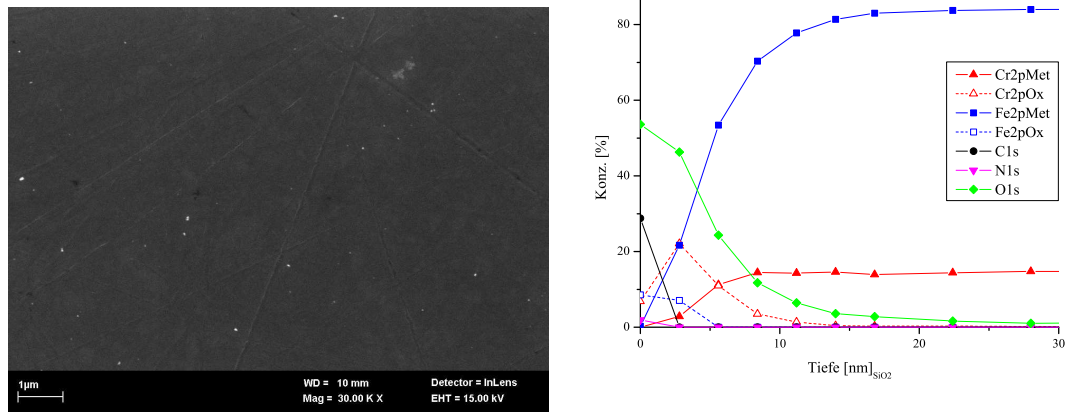


Abbildung 5.131: Fe-15Cr(111) nach Oxidation bei $400^\circ C$ in N_2 -5% H_2 -122 vppm H_2O : Oberfläche in 30.000-facher Vergrößerung im REM (l) und XPS-Tiefenprofil (r).

mikroskopischen Aufnahmen (jeweils links) sehen die Proben abgesehen von sehr vereinzelt Keimen gegenüber dem Ausgangszustand nahezu unverändert aus, was auch dem optischen Eindruck entspricht: die Proben sind blank und ohne sichtbaren Grauschleier.

Gut zu erkennen ist, daß an allen Oberflächen die metallischen Signale auf Null zurückgegangen sind und der auf annähernd gleiche Tiefen eindringende Sauerstoff bei dieser Temperatur ausschließlich von einer Abnahme des oxidischen Chromsignals begleitet wird. Bei gleicher Atmosphäre und $800^\circ C$ entstandene Schichten sind wesentlich dicker und wurden nicht gänzlich abgetragen. Oxidschichtdicken liegen hier auf (100) bei über 20 nm, auf (110) und (111) bei unter 20 nm, was nicht der ansonsten beobachteten Reihenfolge entspricht. Hier sei auf einen möglichen Einfluß von Stickstoff hingewiesen, der auch nach Oxidation in Formiergas mit sehr kleinen Wassergehalten im Hochtemperaturreaktor

auf allen Probenorientierungen nachgewiesen wird. Oxidisches Eisen ist hier nur oberflächennah vorhanden und das Signal sinkt unabhängig von der Orientierung sehr schnell auf Null; beide Maxima Cr_{ox} und Fe_{ox} liegen in oder sehr nahe der Probenoberfläche und erreichen ähnliche Werte:

Orientierung	Cr_{ox}	Fe_{ox}	Σ
(100)	19%	12%	31%
(110)	20%	9%	29%
(111)	22%	8%	30%

Bereits mit Beginn des Abtragens der Probe nehmen beide metallischen Signale innerhalb weniger Nanometer deutlich zu und durchlaufen weder ein Plateau noch ein Minimum. Beide Oxide kommen bis in eine Tiefe von etwa 5 nm parallel vor, im deutlich größeren Teil der Schichtdicke ist lediglich Chromoxid gegeben.

5.4.2 Einkristalle bei 800°C in $\text{N}_2\text{-5\%H}_2\text{-2,57 vppm H}_2\text{O}$

Da der Anteil von Stickstoff an der Oberfläche in allen Tiefenprofilen mit bis zu annähernd 5% nicht unerheblich ist und dieser möglicherweise seinerseits orientierungsabhängig auf den verschiedenen Probenoberflächen adsorbiert, soll hier auf das Dickenverhältnis der Oxidschichten auf den verschiedenen Probenorientierungen nicht vertieft eingegangen sondern lediglich ihr Unterschied im Vergleich festgehalten werden: auf (111) entsteht mit 50 nm die deutlich dickste ‚Schicht‘, gefolgt von (110) mit etwa 30 nm und (100) mit etwa 25 nm, also wesentlich kleinerem Unterschied. Während auf allen Flächen Chrom bis zur Oberfläche metallisch vorliegt, bleibt es auf (100) fast konstant und geht an der Oberfläche auf (110) weniger stark zurück als auf (111). Oxidisches Eisen kommt auf allen Orientierungen in etwa gleichem Anteil vor. Stickstoff ist auf allen Orientierungen bis in die abgetragenen Tiefen von über 50 nm nachweisbar.

5.4.3 Einkristalle bei 800°C in $\text{N}_2\text{-5\%H}_2\text{-122 vppm H}_2\text{O}$

Unter diesen Bedingungen ergeben sich schon innerhalb einer Minute (wie auch im Hochtemperaturreaktor) Schichtdicken von über 250 nm, die hier nicht gänz-

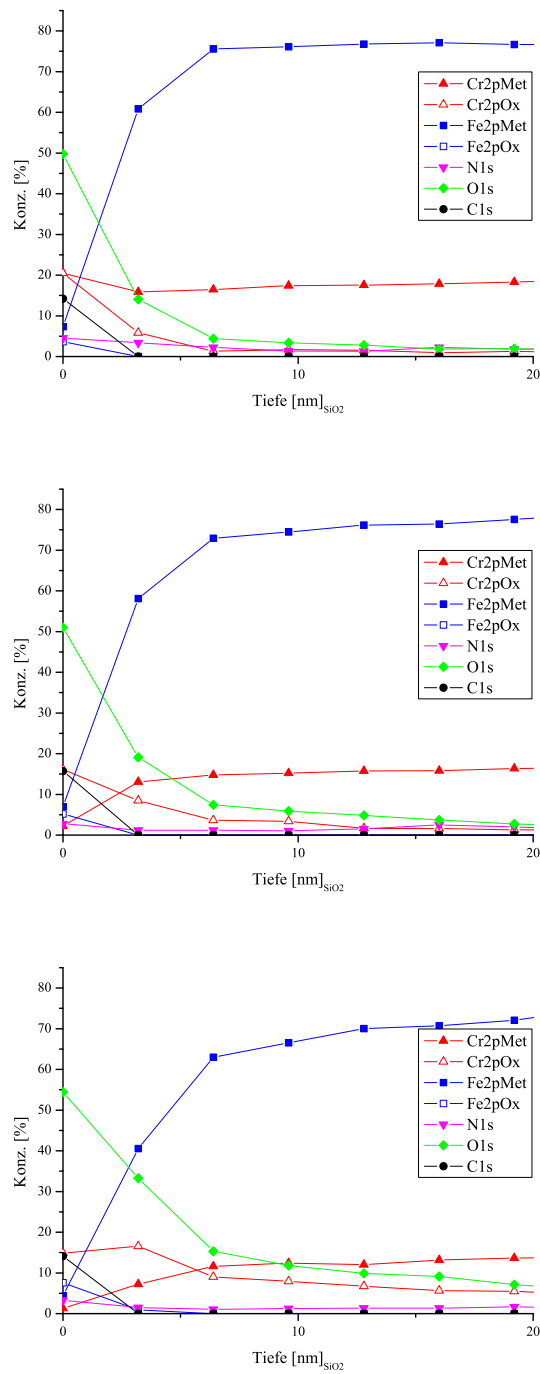


Abbildung 5.132: XPS-Tiefenprofile von Fe-15Cr(100), (110) und (111) nach einminütiger Oxidation bei 800°C in N₂-5%^oH₂-2,57 vppm H₂O

lich abgetragen sondern im XRD eingehender untersucht wurden. Im XPS konnte Stickstoff bei den hier vorliegenden hohen Wassergehalten auf keiner der Proben nachgewiesen werden, Kohlenstoff lediglich als oberflächliche Verunreinigung und oxidiertes Eisen als Fe^{3+} an der Oberfläche mit 3 - 4% auf den verschiedenen Orientierungen zwar nahezu gleich aber in Tiefen von etwa 40 nm in unterschiedlich großen Konzentrationen ($(111) > (100) > (110)$). Im Widerspruch dazu ist im Röntgenspektrum Chromnitrid CrN – allerdings lediglich in größeren Tiefen und nach Auslagerungszeiten von fünf Minuten – nachgewiesen; an der Oberfläche aller drei Orientierungen sind ausschließlich Signale von Cr_2O_3 vorhanden (Abb. 5.133).

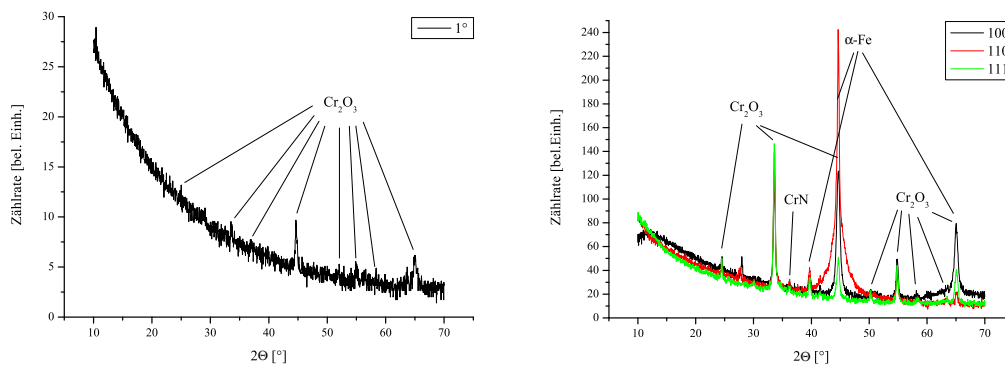


Abbildung 5.133: Röntgenspektren der drei Einkristallproben von Fe-15Cr nach 5 min bei 800°C in $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2\text{-}122$ vppm H_2O . Bei streifendem Einfall (l) und in Bragg-Brentano-Reflektion (r)

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen scheint die (110)-orientierte Oberfläche nach einer Minute am wenigsten angegriffen zu sein und es sind neben zusammenhängenden hellen Bereichen nur einzelne Keime in dunkleren Bereichen vorhanden. Auf der (100)-orientierten Probe sind die großflächigen Bereiche in sich inhomogener und scheinen deutlich rauher zu sein. Ebenfalls sind mehr Keime in den dunkleren Bereichen dazwischen zu finden, die hier einen größeren Anteil an der Gesamtfläche haben. Die einzelnen Keime haben eine Größe von etwa $0,2 \mu\text{m}$ und sind nach fünfminütiger Oxidation nicht mehr zu finden. Hier erscheint die (110)-orientierte Probe im Vergleich noch immer homogener als (100). Auf Fe-15Cr(111) ist der Kontrast nach Oxidation von einer

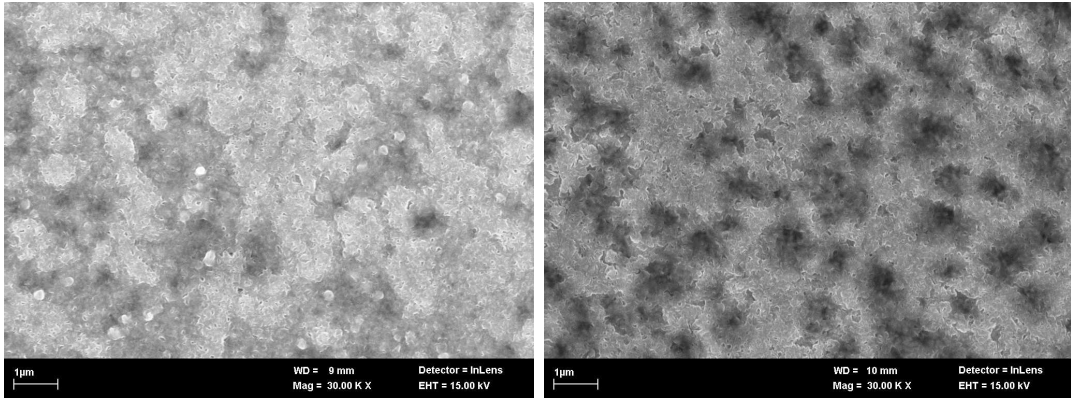


Abbildung 5.134: SEM-Abb. der Probenoberfläche von Fe-15Cr(100) bei 30k-facher Vergrößerung nach ein- (l) und fünfminütiger (r) Oxidation bei 800°C und Taupunkt -40°C

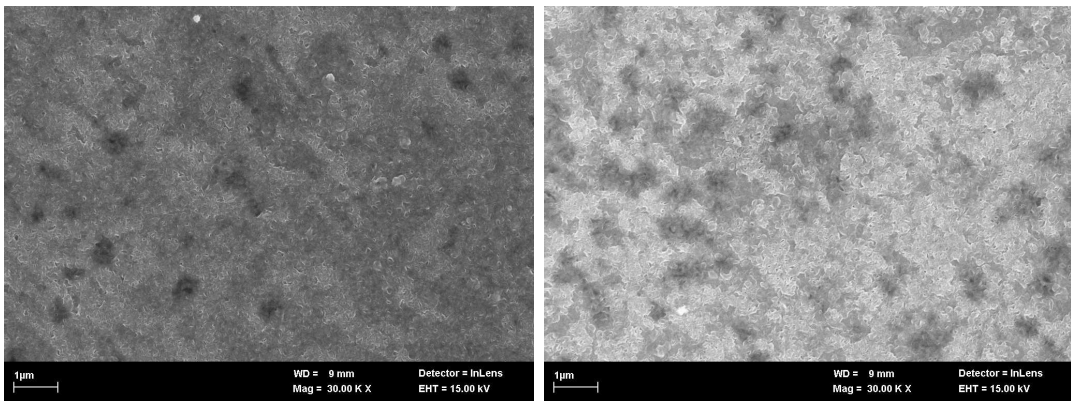


Abbildung 5.135: SEM-Abb. der Probenoberfläche von Fe-15Cr(110) bei 30k-facher Vergrößerung nach ein- (l) und fünfminütiger (r) Oxidation bei 800°C und Taupunkt -40°C

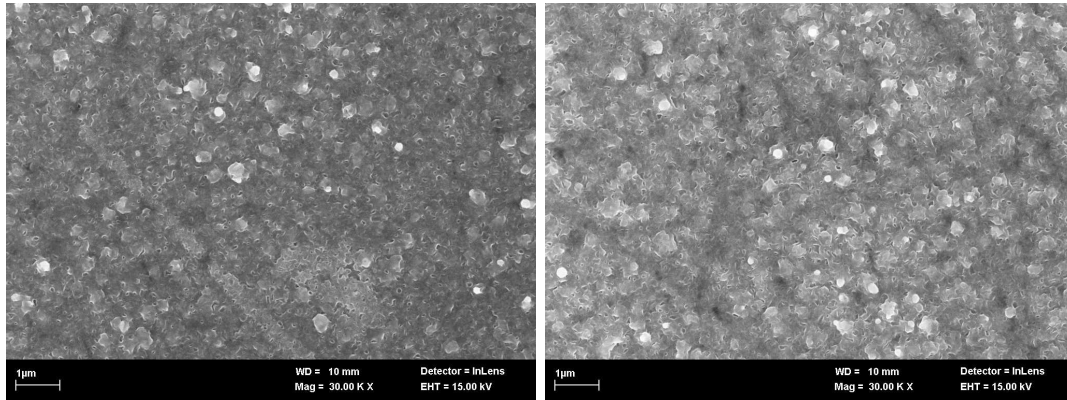


Abbildung 5.136: SEM-Abb. der Probenoberfläche von Fe-15Cr(111) bei 30k-facher Vergrößerung nach ein- (l) und fünfminütiger (r) Oxidation bei 800°C und Taupunkt -40°C

Minute Dauer hauptsächlich durch einzelne helle Keime gegeben, die aus dem stärker strukturierten dunkleren Untergrund herausragen. Die Dichte der größeren helleren Keime ist auf (100) geringer als auf (111), allerdings zeigen sich hier ausgedehnte zusammenhängende Bereiche kleiner Keime, die das Bild der Probe bei kleinen Vergrößerungen bestimmen. Nach fünf Minuten Oxidation erscheint die Oberfläche kaum anders als nach einer Minute.

5.5 Oxidation von Cl-bedeckten Einkristallen

Es wurden ebenfalls Versuche unter den oben beschriebenen Bedingungen (800°C , 1 min) an Cl-bedeckten Einkristallen durchgeführt. Dazu wurden diese nach mechanischer Präparation (Polieren bis auf $1\ \mu\text{m}$) für zehn Minuten bei Raumtemperatur einem Gasstrom von trockener synthetischer Luft (80% N_2 , 20% O_2), angereichert mit 20 vppm HCl, von 5 l/min ausgesetzt. Anschließend wurden sie im Infrarotofen in $\text{N}_2-5\%\text{H}_2-2,57\ \text{vppm}\ \text{H}_2\text{O}$ bzw. im Hochtemperaturreaktor in $\text{Ar}-5\%\text{H}_2-2,57\ \text{vppm}\ \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ar}-5\%\text{H}_2-122\ \text{vppm}\ \text{H}_2\text{O}$ oxidiert. Diese Vorbehandlung hat – im Vergleich mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen – sowohl andere Schichtdicken als auch anderes Aussehen der Oxide im Elektronenmikroskop zur Folge.

Nach der Vorbehandlung gemessene XPS-Spektren zeigen deutliche Belegung

der Oberfläche mit Chlor; optisch sehen die Proben mattgrau bis -grün verfärbt aus. Neben C und O ist keine weitere Kontamination (etwa durch N oder S) vor-

Orientierung	Cr _{ox.} [%]	Fe _{ox.} [%]	O [%]	C [%]	Cl [%]
Fe-15Cr(100)	2,3	14,8	41,1	24,5	17,3
Fe-15Cr(110)	3,7	14,6	37,1	21,4	23,15
Fe-15Cr(111)	5,6	13,2	37,1	15,9	28,3

handen, das Sauerstoff-Signal besteht allerdings neben O zu einem wesentlichen Teil aus H₂O. Zuvor wurde diese Aufspaltung nach mechanischer Präparation nicht beobachtet.

5.5.1 Oxidation im Infrarotofen

bei 800° C in N₂-5%H₂-2,57 vppm H₂O

Wie auch bei zuvor oxidierten Proben ohne Cl-Bedeckung zeigt sich bei kleinen Taupunkten ein deutliches Stickstoffprofil in der XPS-Analyse, das auf den verschiedenen Orientierungen unterschiedliche Verläufe zeigt (Abb. 5.138, 5.140 und 5.142, im Vergleich dazu Abb. 5.132, S. 142 ohne HCl). Stickstoff wird auf Fe-15Cr(100) bis in eine Tiefe von etwa 6 nm nachgewiesen, auf (110) mit deutlich

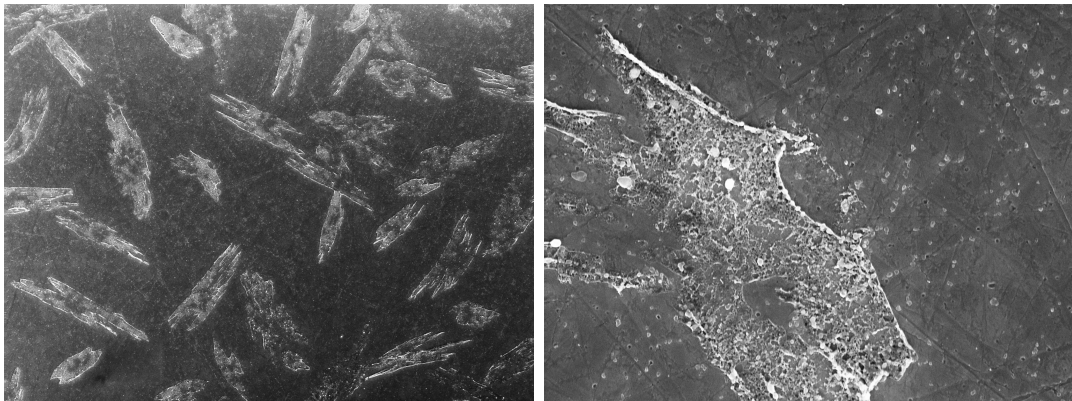


Abbildung 5.137: REM-Abb. der Probenoberfläche in 5.000- und 50.000-facher Vergrößerung zeigt Fe-15Cr(100) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im IR-Ofen bei 800° C in N₂-5%H₂-2,57 vppm H₂O

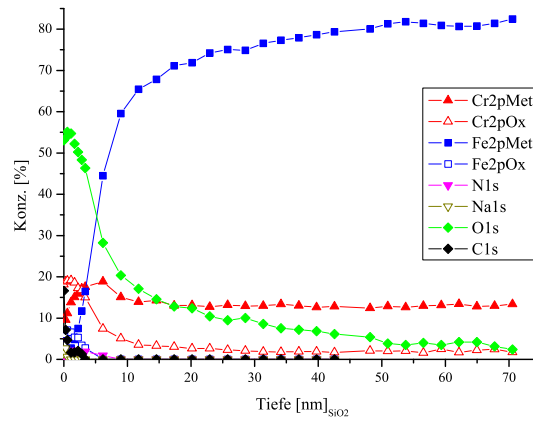


Abbildung 5.138: XPS-Tiefenprofil zu Abb. 5.137

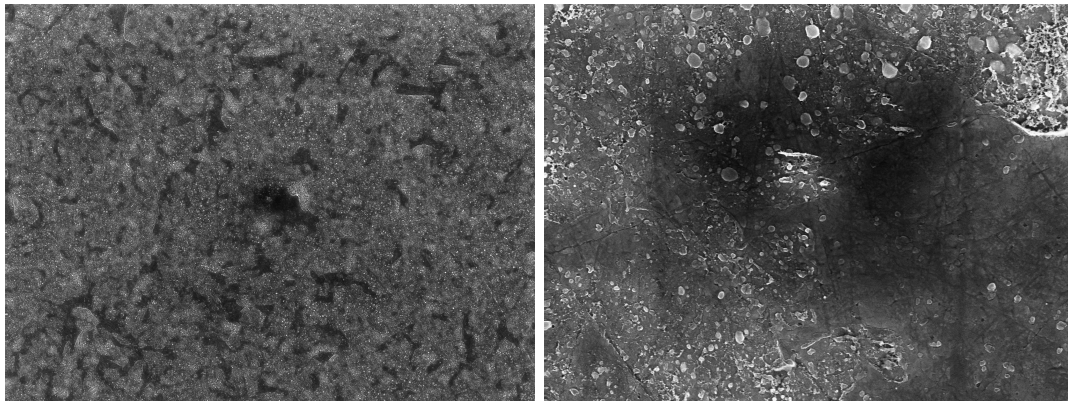


Abbildung 5.139: REM-Abb. der Probenoberfläche in 5.000- und 50.000-facher Vergrößerung zeigt Fe-15Cr(110) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im IR-Ofen bei 800°C in N₂-5%H₂-2,57 vppm H₂O

flacherem Verlauf bis 20 nm und auf (111) bis etwa 17 nm. Maxima liegen jeweils bei 3-4%. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde das Signal Cr_{ox} verwendet;

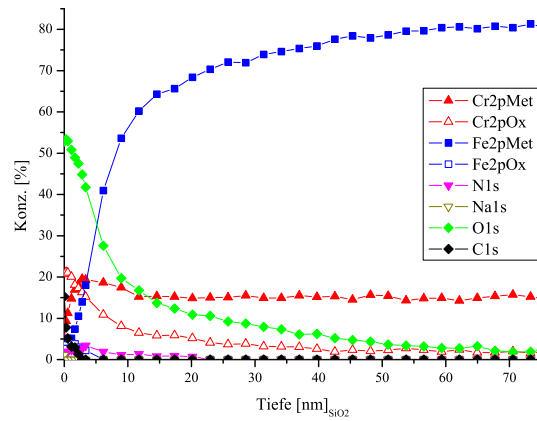


Abbildung 5.140: XPS-Tiefenprofil zu Abb. 5.139

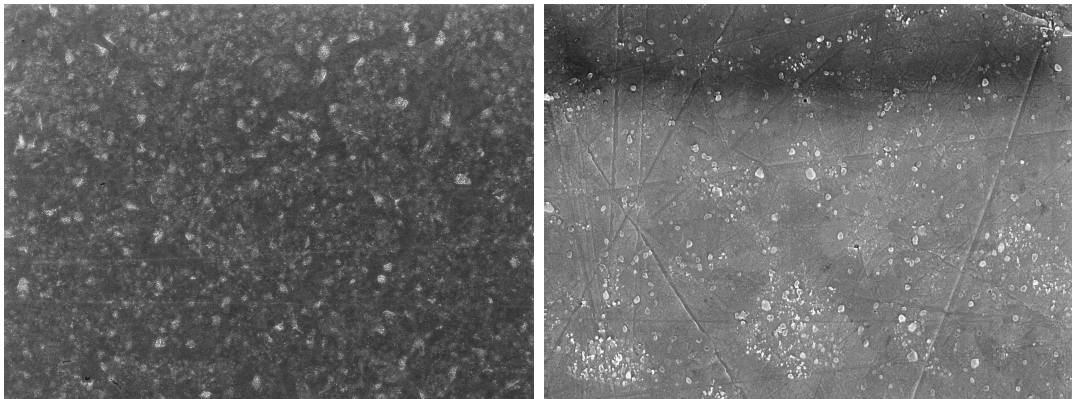


Abbildung 5.141: REM-Abb. der Probenoberfläche in 5.000- und 50.000-facher Vergrößerung zeigt Fe-15Cr(111) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im IR-Ofen bei 800°C in N_2 -5% H_2 -2,57 vppm H_2O

auffällig ist, daß dieses auf den HCl-präparierten Proben für die gesamte Analysetiefe nie ganz im Rauschen verschwindet, und daß hier die (110)-orientierte Probe höhere Gehalte zeigt als beide anderen.

Sowohl der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der verschieden orientierten Proben als auch der mit und ohne HCl-Vorbehandlung

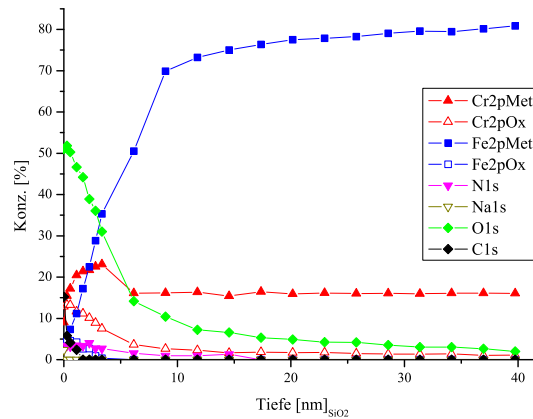


Abbildung 5.142: XPS-Tiefenprofil zu Abb. 5.141

zeigen deutliche Unterschiede. Alle Proben weisen neben vereinzelt runden Oxidkeimen Bereiche auf, in denen Keime deutlich gehäuft gewachsen sind; dies ist auf der Orientierung (100) am deutlichsten ausgeprägt, wo diese zu einem Gespinst verdichtet sind, was sich insbesondere bei kleinen Vergrößerungen zeigt. Auf (110) sind nach derselben Zeit viele feine, über große Bereiche gleich verteilte Keime mit einzelnen, weniger angegriffenen Bereichen zu finden. Auf (111) im Vergleich zu (110) sind etwas weniger, größere Keime zu finden.

5.5.2 Oxidation im Hochtemperaturreaktor

Im Hochtemperaturreaktor wurden die Experimente in gleicher Weise in Ar-H₂-H₂O durchgeführt, um die zuvor beschriebene Reaktion mit Stickstoff zu vermeiden und den Einfluß des Taupunkts beobachten zu können.

bei 800°C in Ar-5%H₂-2,57 vppm H₂O

Auch die in dieser Serie erzeugten Schichtdicken entsprechen nicht der zuvor erhaltenen Reihenfolge auf den drei Orientierungen der Matrix; zwar findet sich auf (111) die dickste Oxidschicht, auf diese folgen aber (110) und (100). Hier wird allerdings eine unerwartete Beobachtung gemacht: Begleitelemente aus dem Probenvolumen segregieren an die Oberfläche. Dies erfolgt unterschiedlich auf den verschiedenen Orientierungen und wurde bei den Experimenten ohne HCl im

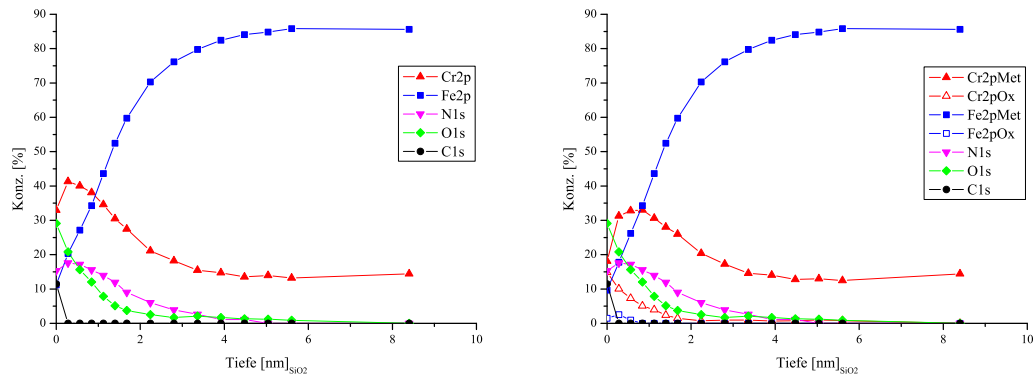


Abbildung 5.143: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(100) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800° C in Ar-5% H_2 –2,57 vppm H_2O

Hochtemperaturreaktor zuvor nicht beobachtet. Die Segregation ist vergleichbar mit der während der Präparation der STM-Proben beobachteten auf (100) am wenigsten ausgeprägt im wesentlichen Stickstoff, auf (110) ebenfalls Kohlenstoff begleitet von Stickstoff und auf (111) Stickstoff begleitet von Kohlenstoff. Auf letzterer ist Eisen in den Lagen nahe der Oberfläche ganz wesentlich oxidiert, was auf den beiden anderen Orientierungen deutlich weniger stark ausgeprägt beobachtet wird. Alle Proben sind optisch blank und zeigen keine Spuren von Oxidation, erscheinen also nach der anschließenden Auslagerung bei 800° C deutlich sauberer als nach der Vorbehandlung.

bei 800° C in Ar-5% H_2 –122 vppm H_2O

Unter diesen Bedingungen sind auf Proben mit HCl-Vorbehandlung deutlich dickere Schichten in der zuvor beobachteten Reihenfolge (110) < (100) < (111) aufgewachsen als ohne HCl-Vorbehandlung (Abb. 5.146-5.151). Die erhaltenen Schichtdicken liegen bei über 400 nm auf Fe–15Cr(110), über 550 nm auf (100) und bei weit über 650 nm auf (111) und damit bei über 50% mehr im Vergleich mit den nicht vorbehandelten Proben (Abb. 5.83, 5.86 und 5.89, S. 113 ff.). Die Übergänge von der Oxidschicht zur Matrix verlaufen in unterschiedlich dicken Bereichen, auf Fe–15Cr(100) in 250 nm, auf Fe–15Cr(110) in 130 nm und auf Fe–

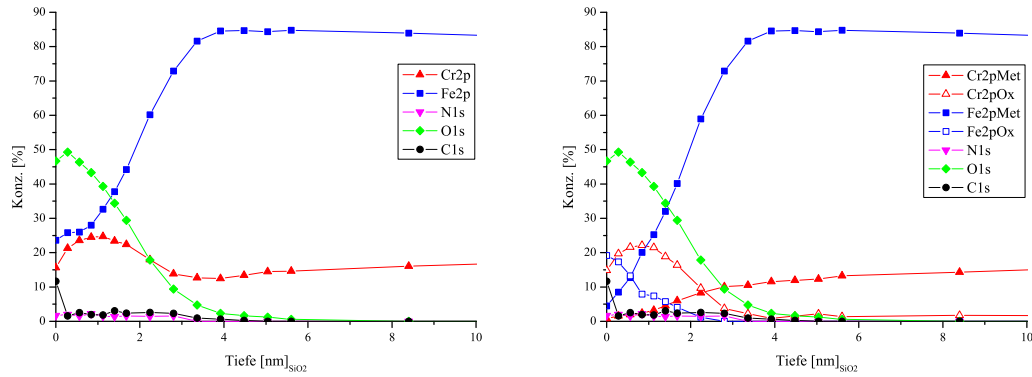


Abbildung 5.144: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(110) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -2,57 vppm H_2O

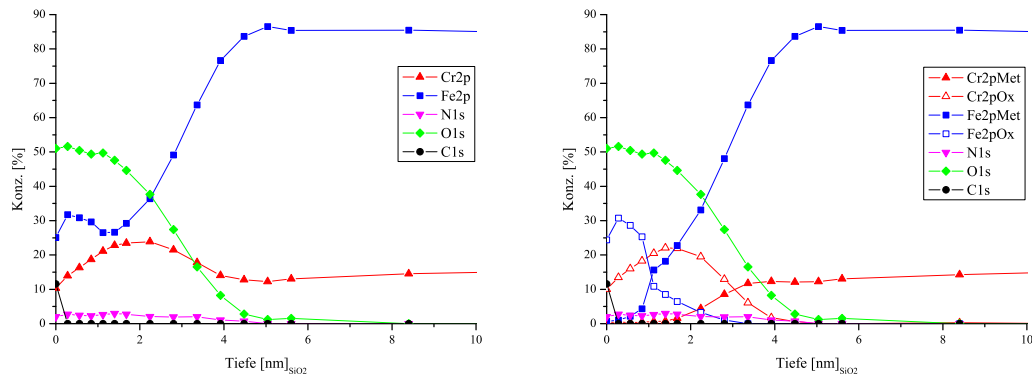


Abbildung 5.145: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(111) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -2,57 vppm H_2O

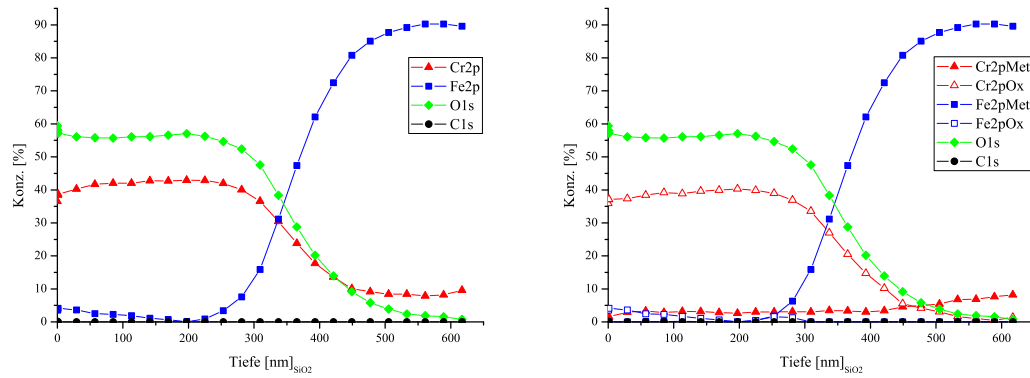


Abbildung 5.146: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(100) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800 °C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

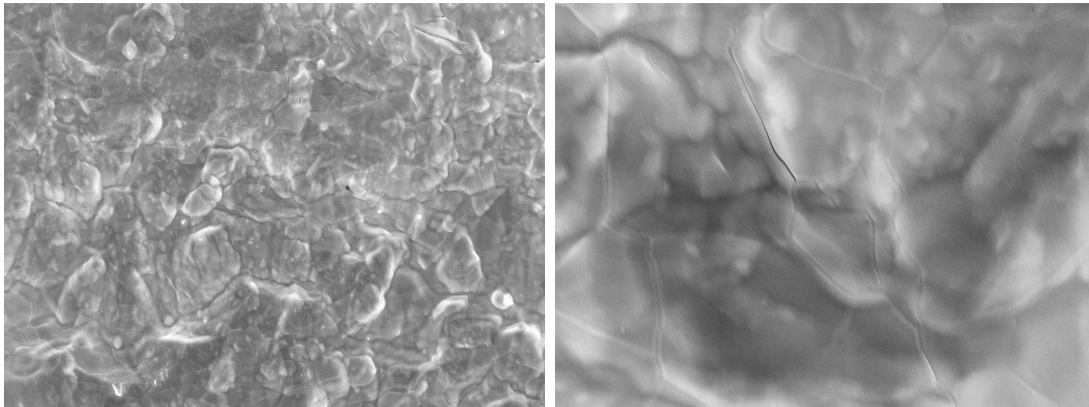


Abbildung 5.147: REM-Abb. der Probenoberfläche in 5.000- und 50.000-facher Vergrößerung zeigt Fe-15Cr(100) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800 °C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

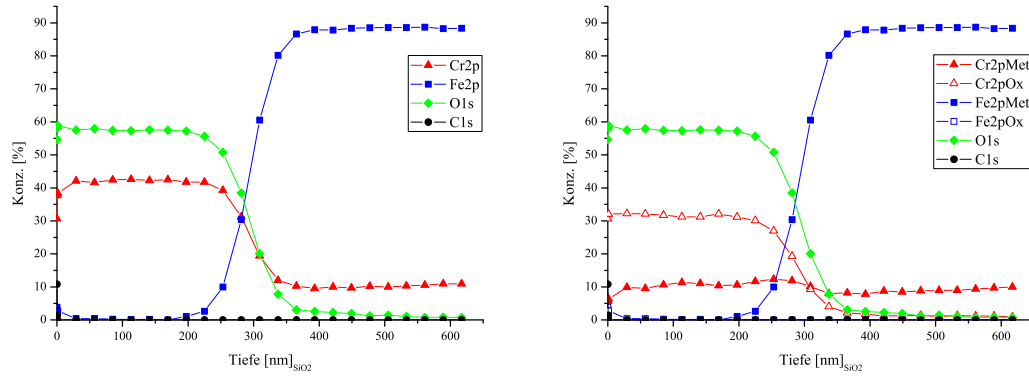


Abbildung 5.148: XPS-Tiefenprofil von Fe–15Cr(110) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

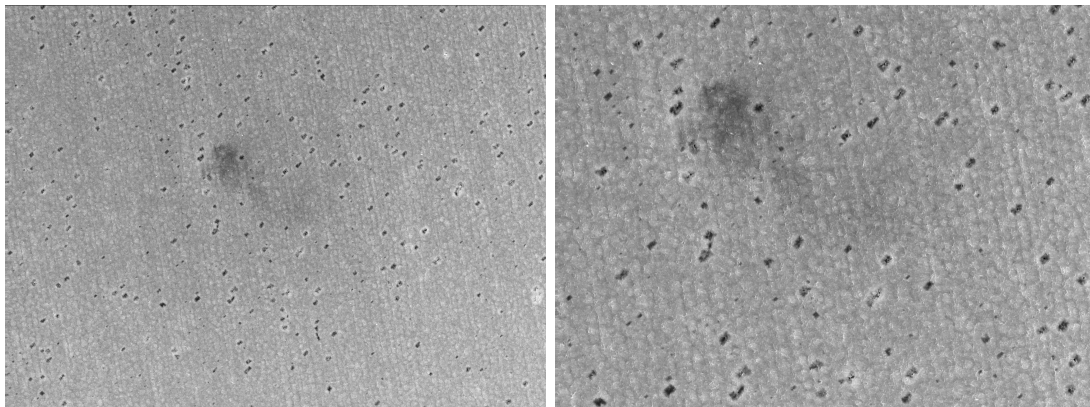


Abbildung 5.149: REM-Abb. der Probenoberfläche in 5.000- und 10.000-facher Vergrößerung zeigt Fe–15Cr(110) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

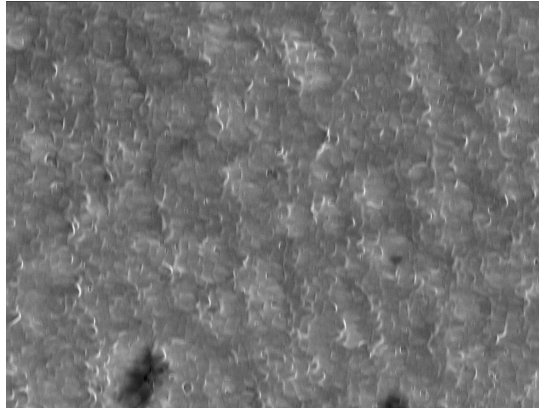


Abbildung 5.150: REM-Aufnahme wie Abb. 5.149 in 50.000-facher Vergrößerung

15Cr(111) in etwa 260 nm. Damit sind die Übergänge auf (110) etwa gleich, auf (100) und (111) jeweils 25% erhöht und ebenfalls größer als die der Vergleichsproben.

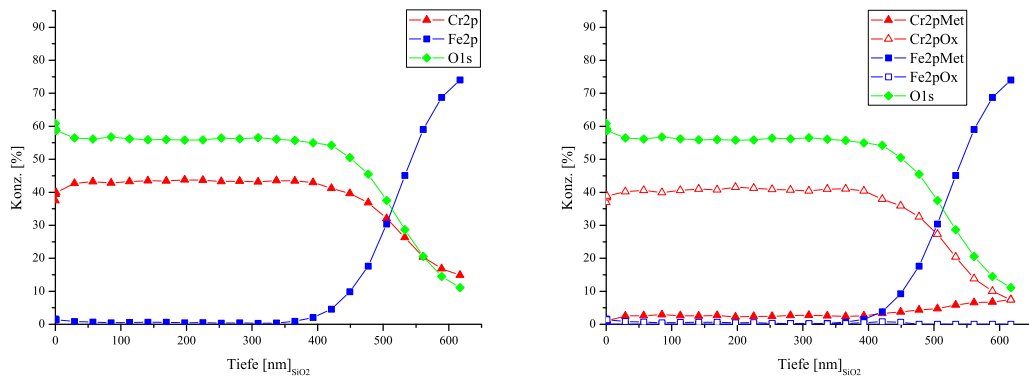


Abbildung 5.151: XPS-Tiefenprofil von Fe-15Cr(111) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

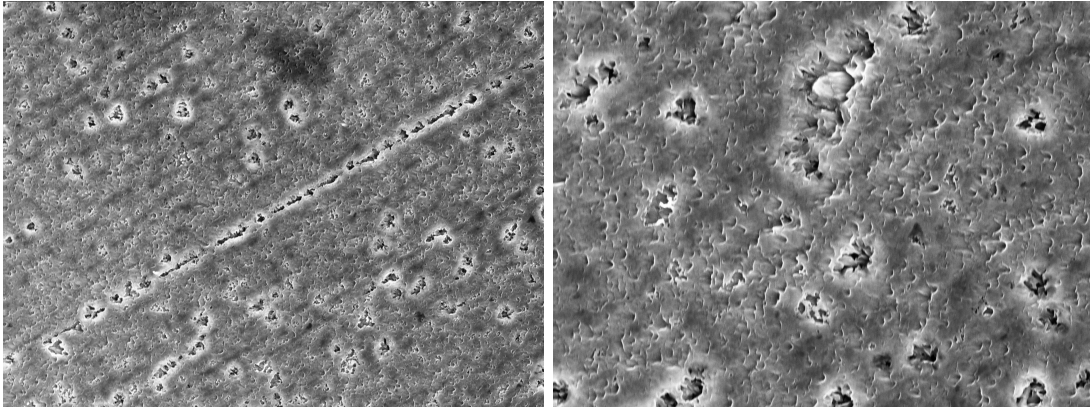


Abbildung 5.152: REM-Abb. der Probenoberfläche in 10.000- und 25.000-facher Vergrößerung zeigt Fe-15Cr(100) nach HCl-Vorbehandlung und einminütiger Oxidation im Hochtemperaturreaktor bei 800°C in Ar-5% H_2 -122 vppm H_2O

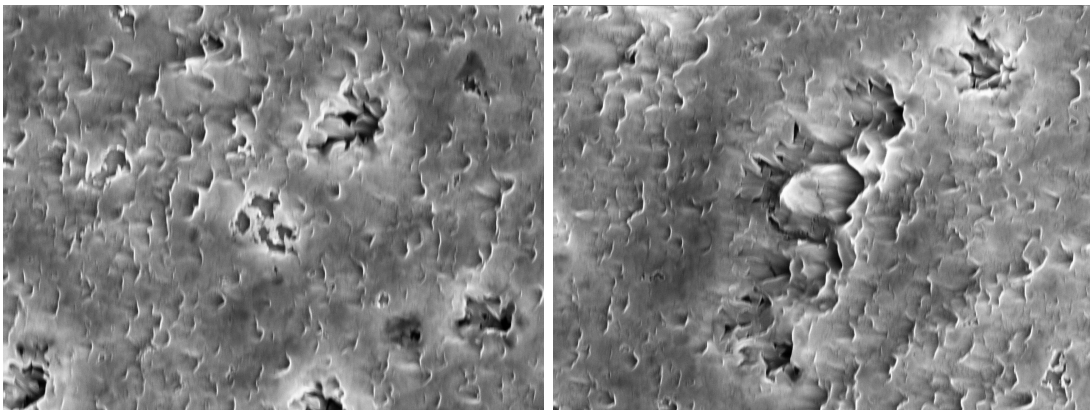


Abbildung 5.153: REM-Aufnahme wie Abb. 5.152 in 50.000-facher Vergrößerung

5.6 Simulation von Fe–15Cr(111)

An einem kleinen System mit 40 Atomen (34 Fe, 6 Cr entspr. 15 at.%) wurde in einer atomistischen Simulation das Verhalten der Legierungsoberfläche (111) untersucht. Dazu wurden die Atome in sechs Lagen angeordnet und deren Beweglichkeit in x,y- gegenüber der in z-Richtung eingeschränkt, um den Symmetriebrech durch die Oberfläche zu betonen. Auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie wurde über Umordnung der Atomrümpfe und Variation ihrer elektronischen Bindungen die Gesamtenergie des Systems minimiert (Abb. 5.154).¹ Zu Beginn der

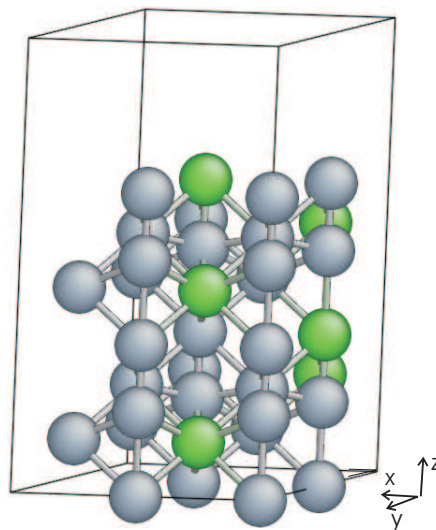


Abbildung 5.154: Fe₈₅Cr₁₅, einfaches System für ab-initio Simulation; zufällige Verteilung von Cr im Fe-Gitter

Simulation sind die Cr-Atome auf Plätzen im Fe-Gitter ($a_{\text{Fe}} = 2,866 \text{ nm}$) verteilt, das weder an der Oberfläche (111) in z-Richtung noch an den Orten der Fremdatome relaxiert ist (Abb. 5.155). Nach über 21 Iterationsschritten (mehr als zwei Wochen Rechenzeit auf PC) ändert sich die Gesamtenergie des Systems nahezu nicht mehr, die Positionen der Cr-Atome haben sich kaum, das Gitter selbst (einzelne Bindungslängen) hingegen wesentlich geändert (Abb. 5.156): nur zwei der Cr-Atome haben benachbarte Gitterpositionen eingenommen; in der Regel ist Cr von Fe umgeben und verzerrt das Gitter in Form verkürzter Bindungslängen. Die Materialoberfläche ist links in den Abbildungen 5.155, 5.156 und 5.157 nach oben

¹Software: VASP, G. Kresse Arbeitsgruppe „Theoretical and Computational Materials Science“, Universität Wien

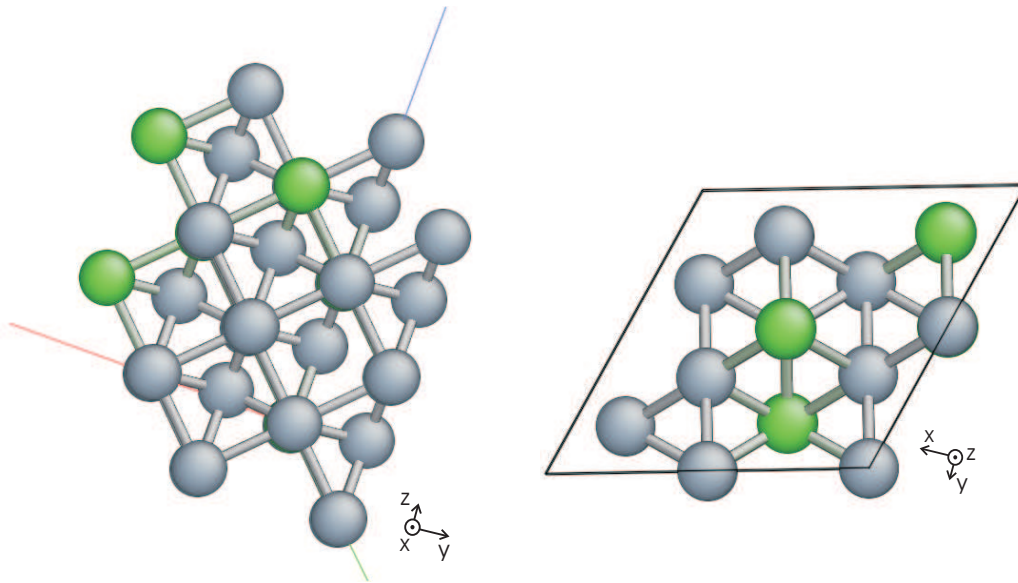


Abbildung 5.155: $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$, Anordnung zu Beginn der Simulation in Blickrichtung $\langle 100 \rangle$ mit der Oberfläche oben im Bild (links) und $\langle 111 \rangle$ Blick ‚von oben‘ auf die Oberfläche (rechts)

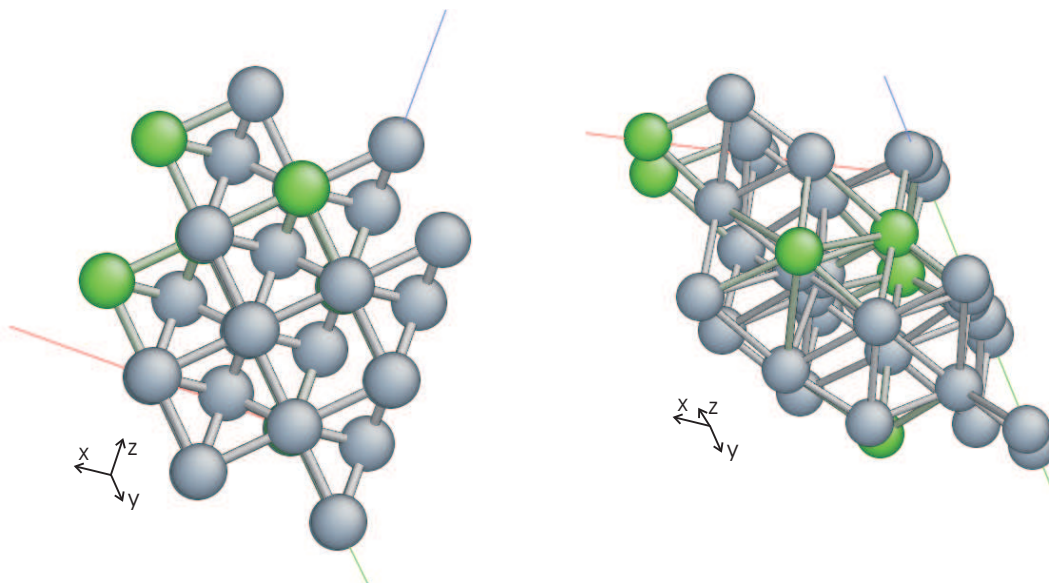


Abbildung 5.156: $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$, Anordnung zum Ende der Simulation in Blickrichtung $\langle 100 \rangle$ (links) und annähernd $\langle 111 \rangle$ (rechts) läßt Gitterverzerrungen auch inmitten der ‚Zelle‘ erkennen

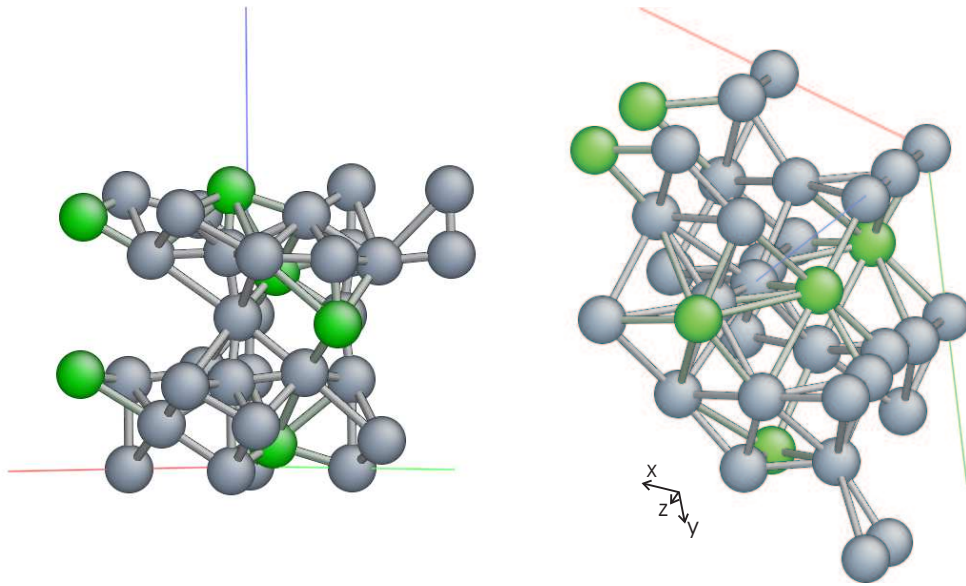


Abbildung 5.157: $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$, Anordnung zum Ende der Simulation mit deutlich aufgerauhter Oberfläche und kürzeren Bindungslängen als im Materialinneren (links) und in Blickrichtung annähernd $\langle 111 \rangle$ (rechts, wie Abb. 5.156)

weisend und auf der rechten Seite jeweils in der Aufsicht dargestellt. Im direkten Vergleich von Abb. 5.156 mit 5.155 (links) fällt die Verschiebung einzelner Atome innerhalb ihrer vorherigen Gitterpositionen auf (sowohl Cr als auch Fe); in den Abb. 5.156 und 5.157 (rechts) ist gut zu erkennen, daß die Symmetrie gestört ist und die Atome in z-Richtung nicht mehr auf einer Geraden liegen. In Abb.

Tabelle 5.2: Bindungslängen (wenn möglich gemittelt) nahe der Oberfläche und im Materialinneren

Bindungslänge	Cr–Cr	Cr–Fe	Fe–Fe
oberflächennah		1,933 Å	2,030 Å
im Volumen	2,869 Å	2,701 Å	2,760 Å

5.157 (links) ist die stark aufgerauhte Materialoberfläche zu erkennen, wo in x-y benachbarte Atome in z-Richtung bis zu drei Lagen weit auseinander liegen. Hier ist weder eine flächige Facettierung der Oberfläche noch eine Chromanreicherung im oberflächennahen Bereich zu erkennen; nur zwei der sechs Chromatome haben

Positionen als nächste Nachbarn eingenommen (Ebene 3-4, Abb. 5.157 (links)).

In Tab. 5.2 angegebene Bindungslängen stellen nur einen Anhaltspunkt dar und dienen dazu, den Unterschied zwischen Oberfläche und Materialinnerem zu zeigen. Aufgrund der Asymmetrie von x,y- bzw. z-Richtung sind sie räumlich verzerrt und entsprechen nicht den ‚wahren‘ chemischen/geometrischen Verhältnissen; für eine Bindung parallel zu $\langle 001 \rangle$ gälte dies, sie kommt aber nicht vor.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Diskussion

6.1 Probenpräparation

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Einkristallproben wurden in mechanischer Präparation auf SiC Papier bis 2500er Körnung geschliffen und mit Diamantsuspension auf $1\ \mu\text{m}$ poliert. Zum Teil wurden diese im Vakuum in einer Prozedur aus abwechselndem Aufheizen und Ionenätzen weiter geglättet und deren Oberfläche gesäubert. Dabei wurde darauf geachtet, daß der mit dem Aufheizen verbundene Druckanstieg sich auch bei längeren Haltezeiten im Bereich unter $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bewegte. Auf diese Weise wurden in der langwierigen Prozedur Temperaturen von über 800°C bei einem Kammerdruck im unteren Bereich 10^{-10} mbar erreicht und Proben mit atomar glatten Terrassen von bis zu einigen hundert Nanometern Größe erhalten.

Der technische Aufwand, das zu untersuchende System tatsächlich auf die gewünschten Parameter beschränken und andere Effekte vernachlässigen zu können, ist außerordentlich groß: einerseits auf der apparativen Seite – insbesondere bei der Probenheizung im Vakuum, wo das Ausgasen sich aufheizen-der Komponenten minimiert werden muß; andererseits bei der Präparation und Säuberung der hier verwendeten Fe–Cr Legierung. Das sehr reaktive Chrom ist nahezu nicht ausreichend sauber für die hier durchgeführten Untersuchungen zu präparieren, da Begleitelemente (P, S, C, N) während der intensiven Vorberei-

tung für STM-Experimente aus dem Probenvolumen der Legierung segregieren und sich je nach Chromgehalt bzw. Verschmutzungsgrad einer Legierung hochaufgelöste Abbildungen der Probenoberfläche nach Oxidation stark voneinander unterscheiden können [80].

6.1.1 Oberflächensegregation bei Tempern im Vakuum

Insbesondere für die zuerst untersuchte Fe-15Cr(100)-Probe konnte im Verlauf des immer sauberer werdenden Präparationsverfahrens beobachtet werden, daß sich mit besserem Kammervakuum weniger Chromoxid bildete und schließlich sowohl bei der Präparation als auch bei mehrstündigem Heizen auf 440°C im STM kein Chrom mehr nahe der Probenoberfläche anreicherte. Dieser Zusammenhang wird recht aktuell auch als Ergebnis von Simulationsexperimenten an Fe-Cr Legierungen berichtet, die auch nach ‚langen Zeiträumen‘ keine Chromanreicherungen zeigen. Erst im Verlauf einer Oxidation tritt diese sauerstoffinduziert an der Legierungsoberfläche auf und wird in der Simulation entsprechend der experimentell erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben [19, 22].

Die Oberfläche der (110) orientierten Fe-15Cr Legierung konnte für Experimente im STM nicht durchgängig ausreichend sauber präpariert und Kontamination durch segregierenden Stickstoff bzw. Kohlenstoff nicht immer gänzlich vermieden werden. Sowohl Oxidation als auch Verunreinigung werden von einer Chromanreicherung begleitet. Ohne segregierende Begleitelemente und ohne Oxidation ist auch auf Orientierung (110) keine Chromanreicherung festgestellt worden. Die Oberfläche Fe-15Cr(110) ist auch bei Temperatur $T = 700$ K und Druck $p \leq 3,8 \cdot 10^{-10}$ mbar stabil und zeigt keine Veränderungen. Erst nach mehreren Stunden bilden sich unter diesen Bedingungen allmählich feine, parallele Streifen aus, die von segregiertem Stickstoff herrühren und parallel zur Richtung $\langle -110 \rangle$ in der 110 Ebene verlaufen.

Bei Präparation der Orientierung (111) war Kontamination durch segregierenden Kohlenstoff und Chromanreicherung im oberflächennahen Bereich nicht zu vermeiden.

Glattheit der Oberfläche und ihre längerfristige Sauberkeit sind gegensätzliche Eigenschaften und nur schwer zu vereinbaren. Die verschiedenen Orientierungen

verhalten sich durchaus unterschiedlich, wobei (100) sich hier in Experimenten im STM als die unkritischste gezeigt hat. Diese Probe wurde allerdings bereits während des Aufbaus der Apparatur benutzt und dabei möglicherweise intensiver gereinigt als die anders orientierten Proben.

6.1.2 Facettierung der Oberfläche von Fe–15Cr(111) bei Raumtemperatur

Auf Fe–15Cr(111) wurde im STM schon bei Raumtemperatur und Druck im Bereich 10^{-11} mbar deutliche Neuorganisation der sauberen Oberfläche beobachtet. Dabei erfolgt eine Facettierung der instabilen (111) Oberfläche, bei der neben kleinen, rundlichen Strukturen einige Pyramiden von über 160 nm Größe und viele kleine Pyramiden mit 20 nm Kantenlänge entstehen. Beide Arten haben 120° -Symmetrie mit zentraler Spitze; die großen weisen gestufte, die kleinen glatte Flächen auf. Dieser Zustand ist nur nach sehr vorsichtiger Präparation mit kurzen Heiz- und Reinigungszyklen zu präparieren und im LEED nicht durch neue oder abweichende Beugungsreflexe nachweisbar.

6.1.3 Kohlenstoffsegregation und -terminierung der Oberfläche von Fe–15Cr(111)

In den hier durchgeführten Präparationsschritten ist die saubere Oberfläche von Fe–15Cr(111) kaum zu erhalten und schon eine Temperatur von $\geq 400^\circ\text{C}$ beim abschließenden, kurzzeitigen Heizen führt zu einer Bedeckung mit Kohlenstoff. Diese Monolage weist mit 1,64 nm recht großen Maschen in rechtwinkliger Symmetrie auf und bleibt auch bei Schleusen der Probe und Aufheizen erhalten. Die derart bedeckte Oberfläche ist offenbar stabilisiert, so daß die zuvor beschriebene Facettierung hier auch nach mehrstündigem Aufheizen im STM nicht auftritt.

6.2 Oxidation

6.2.1 Oxidwachstum auf Fe–15Cr bei 400°C

In Oxidationsexperimenten bei 400–440°C im STM zeigen die verschiedenen Oberflächen unterschiedliches Verhalten:

Auf Orientierung (100) zeigt Fe–15Cr Bildung von einzelnen, runden Oxidkeimen, die stärker senkrecht zur Oberfläche als lateral dazu wachsen. Das Oxidwachstum kann als säulenförmig beschrieben werden, da sich einmal gebildete Keime nicht wesentlich verändern: weder findet eine deutliche Vergrößerung noch eine Ostwald-Reifung statt, bei der sich kleinere Keime zugunsten größerer auflösen würden. Bedeckung der Fläche erfolgt hauptsächlich durch Bildung neuer Oxidkeime, die nur leicht verstärkt an Stufenkanten der Matrix gegenüber Terrassenflächen auftritt. Bei verschiedenen eingestellten Sauerstoffdrücken von $\leq 5 \cdot 10^{-8}$ mbar kommt es jeweils zum Stillstand der Oxidation und die Oberfläche ändert sich auch über längere Zeiträume von mehreren Stunden nicht mehr; erst mit Erhöhung des Sauerstoffdrucks setzt sich die Reaktion fort. Dies gilt für verschiedene Stadien gleichermaßen, sowohl bevor die gesamte Fläche mit Keimen bedeckt ist, als auch danach. In XPS-Analysen zeigt sich, daß bei kleinen O_2 Drücken im Bereich 10^{-9} mbar selektiv Chrom oxidiert wird und es erst bei Druckerhöhung auch zur Oxidation von Eisen kommt. Bei den hier vorliegenden Temperaturen von bis zu 440°C ist der Gehalt der Legierung an Chrom trotz der selektiven Oxidation nicht groß genug zur Ausbildung einer deckenden Schicht und die Legierungsoberfläche wird erst bei weiterer Erhöhung des p_{O_2} mit einer Mischung beider Oxide komplett bedeckt. Nach längerer Oxidationsdauer wird Chromoxid (vermutlich Cr_2O_3 , XPS-Analyse der nicht komplett bedeckten Oberfläche) überwachsen und schließlich die gesamte Oberfläche von Fe_2O_3 bedeckt.

Auf Orientierung (110) zeigt sich Keimbildung ebenfalls gleichmäßig über die Probenoberfläche verteilt – insbesondere ohne Bevorzugung von Stufenkanten. Die Keime sind nicht wie auf Orientierung (100) rund, sondern zeigen Ecken und in der Mehrzahl bereits nach Dosierung weniger Langmuir O_2 eine längliche Struktur. Damit entwickeln sich LEED-Reflexe in dieser Richtung von Punkten zu Streifen. Beides wird als epitaktische Verbindung der einzelnen Oxidkeime zur darunterliegenden Matrix bei gleichzeitigem Verlust der Fernordnung, also unter-

schiedlichem Wachstum der verschiedenen Keime in Vorzugsrichtung, gedeutet. Auswertung der LEED-Reflexe ergibt Keimwachstum parallel zu $\langle 110 \rangle$. Dieses erfolgt – im STM beobachtbar – verstärkt in Richtung der größeren Terrassenfläche als in Gegenrichtung, was wohl in der größeren Menge herandiffundierenden Sauerstoffs begründet liegt: das auf die Oberfläche treffende O_2 -Molekül zerfällt in seine Atome, die – bevor sie eine Bindung eingehen – zwar über eine Fläche diffundieren aber keine Stufenkante überwinden können. Auflösung kleiner Keime zugunsten größerer (Ostwald Reifung) wird auch hier nicht beobachtet, Keime wachsen zwar unterschiedlich schnell, lösen sich aber auch zugunsten größerer direkter Nachbarn nicht auf.

Das Oxidwachstum erfolgt nicht gemäß Stransky-Krastanov, wobei Stufenkanten und insbesondere Halbkristallagen der Matrix und eines bestehenden Keims bevorzugt wären. Dies würde zu Lagenwachstum führen, das sich bevorzugt an bestehende Stufen der Matrix anschließen würde. Keimwachstum beginnt hier meist mitten auf einer Ebene, was auf in der Messung nicht erfaßbare Heterogenitäten in der Legierung wie z.B. lokale Chromanreicherungen, segregierte Fremdatome oder Einschlüsse zurückgeführt wird. Diese könnten Keimbildung und -wachstum stärker begünstigen als bestehende Fehlstellen an Stufenkanten der Oberfläche eines in sich gleich beschaffenen Materials, wie z.B. eines reinen Metalls. Dieser mögliche Zusammenhang könnte mittels detaillierter Tunnelspektroskopie untersucht werden, erfordert aber stabilere Verhältnisse als hier erreicht wurden.

6.2.2 Oxidation der kohlenstoffterminierten (111)-Oberfläche bei 400°C

Da Fe–15Cr(111) wiederholt lediglich mit C-Bedeckung zu präparieren war, wurde diese Oberfläche ebenfalls oxidiert. Abstände im Maschengitter des Kohlenstoffs liegen mit 1,64 nm recht hoch und bieten Platz, der während der Oxidation dieser Oberfläche durch Sauerstoff eingenommen wird: rechnerisch ergeben sich im Innern dieses C-Rasters mit $(\frac{d}{a_{\text{Ferrit}}})^2 = (\frac{1,64 \text{ nm}}{0,2866 \text{ nm}})^2 = 5,72^2$ über 25 ‚freie‘ Metallatome, wovon aber wohl immer das zentrale – im Rahmen der hier erreichten Auflösung – als Bildungskeim dient. Dadurch ist hier (bei statistischer Verteilung

der beiden Legierungselemente) die Wahrscheinlichkeit einer Oxidationsreaktion des Eisens gegenüber der sauberen Fläche erhöht: Während sich O nach Dissoziation des O_2 Moleküls auf den sauberer präparierten (100)/(110)-Oberflächen vergleichsweise frei bewegen kann, bevor es zu einer Bindung an Chrom kommt, ist Oberflächendiffusion von O innerhalb des C-Rasters nicht möglich und es kommt zu einer Reaktion mit einem der beiden Legierungselemente. Dies wird durch XPS Tiefenprofile bestätigt, in denen auf der kohlenstoffterminierten (111)-Oberfläche Eisenoxid bis in größere Tiefen nachgewiesen wird als auf den anderen Orientierungen; sowohl auf (100) als auch (110) ist Eisenoxid nach Oxidation mit geringen Dosen O_2 nur in den äußersten (etwa drei) Atomlagen vorhanden und wird als Kontamination der Probe im mäßigen Vakuum des XPS angesehen. Auf (111)(C) wird Fe_{ox} bis zu einer Tiefe von über 40 \AA nachgewiesen.

Offen bleibt zum einen, warum hier – im Gegensatz zu den Beobachtungen der instabilen 111 Oberfläche bei Raumtemperatur – über längere Zeit eine stabile Struktur bei erhöhter Temperatur beobachtet werden kann und ob der Kohlenstoff zu deren Stabilisierung beiträgt. Zum anderen ist nicht klar, ob sich die bei Raumtemperatur beobachtete Facettierung zugunsten der bei 400°C beobachteten Terrassen auflöst – beide Strukturen sind bei ihrer jeweiligen Temperatur zu finden und sollten daher nicht nebeneinander vorliegen.

6.2.3 Oxidwachstum bei 800°C in O_2

Um in Richtung höherer Temperaturen an die Experimente im STM anzuknüpfen und die Lücke zur Oxidation in Gasgemischen zu schließen, wurden Einkristallproben in der Präpartionskammer in zwei Experimenten mit einem um Faktor 20 unterschiedlichen Druck oxidiert. Dabei wurden die Auswirkungen von jeweils $400 \text{ L } O_2$ direkt miteinander verglichen: (1) $1 \cdot 10^{-7}$ mbar für 50 min und (2) $2 \cdot 10^{-6}$ mbar für 150 s. Die erhaltenen Oxidschichten unterscheiden sich in Dicke und Zusammensetzung. Bei Druck $2 \cdot 10^{-6}$ mbar erhaltene Schichten sind etwa 50% dicker als bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Auf Orientierung Fe-15Cr(111) enthält die Oxidschicht mit bis zu 8% wesentlich mehr Eisenoxid als auf (100) und (110), wo dieses gerade nachgewiesen werden kann. Bei hohem Druck besteht das Signal Fe_{ox} auf (111) neben Fe^{3+} zum Teil aus Fe^{2+} .

Damit ist offenbar die Grenze einer sinnvollen Betrachtung der Oxidation der Eisen-Chrom-Legierung in Einheiten der Dosis, Langmuir, bei derartig ‚hohen‘ Drücken überschritten und das Ergebnis nicht mehr unabhängig vom eingestellten Druck selbst. Die verschieden orientierten Einkristalle können bei Oxidation unter gleichen Bedingungen dennoch miteinander verglichen werden und zeigen sowohl die bereits im Hochtemperaturreaktor erhaltene Abfolge der Schichtdicken $(111) > (100) > (110)$ als auch – in Experimenten bei ähnlichen Sauerstoffdrücken – mit zunehmender Dosis steigende Schichtdicken. Dabei ist Sauerstoff respektive Chromoxid auf Fe-15Cr(111) regelmäßig bis in die vergleichsweise größte Tiefe nachzuweisen, zeigt aber ebenfalls den seichtesten Übergang von Oxid zur Matrix; möglicherweise als Folge der facettierten, instabilen Oberfläche.

6.2.4 Oxidwachstum bei 800°C in N₂-H₂-H₂O

Entsprechend der Änderung des Sauerstoffdrucks/der Dauer der Oxidation im UHV wurde im Hochtemperaturreaktor der Sauerstoffpartialdruck mit dem Wasser/Wasserstoff-Verhältnis variiert. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den kleinen Sauerstoffdosen der Experimente im UHV wurde eine kurze Oxidationszeit von einer Minute im Hochtemperaturreaktor gewählt. Dadurch können Reaktionen der Probe während der im Verhältnis zur Haltezeit der Temperatur langen Abkühldauer einen großen Anteil an den insgesamt erhaltenen Veränderungen haben. Z.B. kann der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsgas bei Temperaturen um 200°C während der Abkühlung den Bildungsdruck des Eisenoxids erreichen. Ob das in XPS-Tiefenprofilen in den äußersten Lagen gefundene Eisenoxid hierher rührt, bleibt in weiteren Experimenten mit verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten zu untersuchen.

Auf allen drei Orientierungen nimmt mit fallendem p_{O_2} die nach einer Minute Oxidationsdauer erhaltene Dicke der Chromoxidschicht ab; bei kleinsten Werten ist diese nicht mehr geschlossen und auf der Matrix entstehende Inseln wachsen innerhalb der kurzen Dauer nicht zusammen. Sämtliche unter XPS-Analyse angefertigte Tiefenprofile zeigen im direkten Vergleich identisch präparierter Einkristallproben einen Einfluß der Oberflächenorientierung; unabhängig von der Art ihrer Präparation.

Bereits lediglich polierte und damit in den äußeren Atomlagen mindestens zum Teil amorphe Proben unterscheiden sich nach einminütiger Oxidation bei 800° C im Hochtemperaturreaktor deutlich in der Dicke der gebildeten Oxidschichten ((111) > (100) > (110)). Dies kann zum einen mit unterschiedlich schneller Diffusion (hauptsächlich von Cr) aus dem tieferen, unverformten Bereich zur Probenoberfläche begründet sein. Oder es liegt an ausreichend weit fortgeschrittener Ausheilung der Kristallstruktur vor Beginn der Oxidation während der zweiminütigen Aufheizphase, so daß sich die Oberflächen reproduzierbar unterschiedlich verhalten.

Für die Orientierung Fe–15Cr(111) mögen die größeren Schichtdicken in einer facettierten und damit größeren Oberfläche begründet liegen; die Oberflächen der Orientierungen (100) und (110) sind jedoch stabil und gleich groß – trotzdem liegt das Verhältnis der Schichtdicken nach einer Minute bei $\frac{d_{100}}{d_{110}} \approx 1,3$.

Bei kleinen Wassergehalten kommt es in N₂–H₂–H₂O zur Bildung von Chromnitrid, die in Konkurrenz zur Chromoxidbildung abläuft. Wegen um Faktor 10 kleinerer ΔG Werte findet diese bei höherem p_{O_2} nicht statt. Daher wurden für kleinste Wassergehalte Amosphären Ar–H₂–H₂O verwendet.

Die Schichtdicken der getemperten Proben zeigen nach einminütiger Oxidation in Ar–H₂–H₂O ebenfalls die oben beschriebene Reihenfolge $d_{111} > d_{100} > d_{110}$.

Segregation von Begleitelementen der Legierung (Verunreinigung durch C, N, S) tritt während der kurzen Versuchsdauer im Hochtemperaturreaktor nur eingeschränkt auf. Dies fällt – wie die Nitridbildung – erst bei kleinen Sauerstoffaktivitäten auf, da bei höherem p_{O_2} die Oxidationsreaktion abläuft und damit die größte Veränderung der Probenoberfläche darstellt.

Ein in den Hochtemperaturreaktor eingebauter Saphir-Kühlkontakt sorgte hier – vermutlich wegen schlechter thermischer Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur – nicht für eine schnellere Abkühlung der Probe; damit konnte ein möglicher Einfluß der Kühlrate auf die Nitridbildung nicht untersucht werden. Dieser wird vermutet, da die Löslichkeit des im Material gelösten Stickstoffs bei geringer werdender Temperatur überschritten wird und N direkt zur Nitridbildung zur Verfügung stünde.

6.2.5 Oxidwachstum bei 800°C in N₂-H₂-H₂O auf Cl-bedeckten Oberflächen

Oxid wächst auf chlorbedeckten Oberflächen im direkten Vergleich mit den jeweils gleich präparierten Proben ohne Chlorbedeckung verstärkt. Chlor läßt sich auf allen Orientierungen vor einem Oxidationsexperiment im XPS in deutlicher oberflächlicher Konzentration von bis zu 28% nachweisen, wird aber nach der Oxidation nicht mehr gefunden.

Nach Oxidation bei 800°C in N₂-5% H₂-122 vppm H₂O im Infrarotofen ergeben sich Oxidkeime, die örtlich verdichtet sind, was auf Orientierung (100) am stärksten ausgeprägt ist. Schichtdicken liegen etwa um einen Faktor 1,5 höher als ohne Cl.

Bei Experimenten im Hochtemperaturreaktor in Ar-5% H₂ fällt bei 2,57 vppm H₂O eine auf allen Orientierungen verstärkte Segregation der Begleitelemente, insbesondere von C, auf. Bei 122 vppm H₂O werden nach einer Minute um 25% größere Schichtdicken als ohne Cl erreicht, die eine blättrige Struktur zeigen. Es handelt sich dabei um Cr₂O₃. Wenn auch schwach, ist ebenfalls Fe_{ox} in Tiefen bis zu einigen hundert Nanometern nachweisbar.

Die Cl-Belegung der Oberfläche wirkt sich unter allen Bedingungen verstärkend auf die anschließende Oxidation aus. Im Infrarotofen zeigt sich ein verstärkt inhomogener Sauerstoffangriff der Oberfläche, der wohl auf laterale Konzentrationsunterschiede des Chlors zurückzuführen ist.

6.3 Simulation von Fe-15Cr(111)

Die durchgeführte Simulation an einem System mit 40 Atomen (Fe₈₅Cr₁₅) kann wegen seiner kleinen Abmessungen mit lediglich 6 Lagen nur als Anhaltspunkt gelten, ergibt aber schon mit diesem kleinen Volumen deutliche Rekonstruktion der (111) Oberfläche. Weitere Elemente sind hier nicht berücksichtigt; weder Verunreinigungen (S, N, C), die durch Segregation Oberflächenfacetten stabilisieren könnten, noch der Angriff durch Sauerstoff während der Oxidation, der ebenfalls eine Umstrukturierung der Oberfläche auslösen könnte.

Ziel ist es, die experimentell beobachtete Instabilität der (111) Oberfläche

von Fe-15Cr genauer zu fassen. In diesem atomistischen Modell wurden daher 34 Fe- und 6 Cr-Atomrümpfe auf Plätzen des krz-Eisengitters platziert, deren Orte und deren elektronische Wechselwirkung variiert und damit das gesamte System energetisch minimiert. Zur Gestaltung der Oberfläche wiederholt sich die ‚Zelle‘ in x- und y-Richtung mit in dieser Ebene etwas abgeschwächten Wechselwirkungen.

Der Ausgang dieser Simulation zeigt, daß Cr sich weder oberflächlich noch im Materialinneren anreichert und sämtliche Fe-Fe-Bindungen in seiner Nachbarschaft beeinflusst. Ebenfalls gut zu erkennen ist die ‚Kompression‘ an der Oberfläche und die auch im Inneren stark gestörte Symmetrie. Der in der Literatur gefundene Wert einer kleineren Gitterkonstante im System Fe-Cr wird damit unterstützt; wie auch die hier erhaltenen Ergebnisse der STM-Experimente an der instabilen (111) Oberfläche, die zwar symmetrische Strukturen aber kaum weiterreichende Ordnung zeigen. Hierin könnte auch ein Grund für die nicht gelungene Tunnelspektroskopie an einer sauberen Oberfläche liegen.

Zum Ende der hier durchgeführten Simulation hat sich lediglich eine Cr-Cr-Bindung im Materialinneren gebildet, die mit 2,86 Å etwa 0,1 Å länger als eine Fe-Fe-Bindung ist. Kürzer sind die Fe-Cr-Bindungen mit etwa 2,70 Å.

6.4 Ausblick

Trotz des bereits lang andauernden Interesses und vielfältiger Untersuchungen am Material Eisen-Chrom ergeben sich noch immer verschiedenste Fragestellungen daran.

Da Fe-Cr ein gutes Modell für Legierungen darstellt, bietet es sich für Simulationsexperimente an, die für die Zusammensetzung $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ bereits begonnen wurden. Diese könnten weitere Erkenntnisse z.B. zur Facettierung der Oberfläche, Stabilisierung durch segregierte Fremdatome, Epitaxie der Oxidschicht liefern.

Oxidation der sauberen (111) Oberfläche im STM könnte sich anschließen. Bestehende Heizkonzepte werden weiter verbessert und neue entwickelt: es wird mit einer Elektronenstoßheizung experimentiert. Dadurch könnten Proben im STM auch bei höheren Temperaturen oxidiert werden.

Oxidation Cl-belegter Oberflächen im Hochtemperaturreaktor könnte nach definierter Beladung durchgeführt und damit an aktuelle Fragestellungen der an-

wendungsorientierten Forschung angeknüpft werden.

Ebenfalls ist – wegen der schnelleren Sauerstoffübertragung – Oxidation verschieden orientierter Oberflächen in Wasserdampf von Interesse und in der Präparationskammer durchzuführen geplant.

Literaturverzeichnis

- [1] KNACKE, O. ; KUBASCHEWSKI, O. ; HESSELMANN, K.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, 1991
- [2] JANAF: *Thermochemical Tables*. 2nd Ed., Nat. Bureau of Standards, Washington, 1971
- [3] FACTSAGE. *Software*
- [4] CHEMISTRY, HSC. *Software*
- [5] BIRKS, N. ; MEIER, G. H.: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Edward Arnold, 1983
- [6] GRABKE, H.J.: *Habilitation*. Universität Stuttgart, 1971
- [7] SWANSON, et.al.: In: *Natl. Bureau of Standards (U.S.) Circ. 539, IV (1955)*, S. 3. – aus PCPDF Datenbank
- [8] SWANSON, et.al.: In: *Natl. Bureau of Standards (U.S.) Circ. 539, V (1955)*, S. 20. – aus PCPDF Datenbank
- [9] PFOERTSCH, et.al.: Penn State University, University Park, ICDD Grant-in-aid. 1983. – aus PCPDF Datenbank
- [10] M. NOVGORODOVA, et.al.: In: *Zap. Vses. Mineral Obschsch.* 115 (1986), S. 355. – aus PCPDF Datenbank
- [11] H. MCMURDIE, et.al.: In: *Powder Diffraction* 2 (1987), S. 45
- [12] RAHMEL, A. ; SCHWENK, W.: *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. 1. Aufl. Verlag Chemie, 1977

- [13] PALACIO, C. ; MATHIEU, H.J. ; STAMBOULI, V. ; LANDOLT, D.: XPS study of in-situ oxidation of an Fe-Cr alloy by low pressure oxygen in the presence of water vapor. In: *Surf. Sci.* 295 (1993), S. 251
- [14] LEE, Y.Y. ; KIM, Y.H. ; LEE, Y.D.: High temperature oxidation of Fe-17%Cr and Fe-18%Cr-8%Ni stainless steels in reheating environments. In: NEWCOMB, S.B. (Hrsg.) ; LITTLE, J.A. (Hrsg.): *Microscopy of Oxidation 3*, 1996 (Proc. 3rd Int. Conf. Microscopy of Oxidation), S. 526
- [15] SAEKI, I. ; KONNO, H. ; FURUICHI, R.: The initial oxidation of type 430 stainless steel in O₂ – H₂O – N₂ atmosphere at 1273K. In: *Corr. Sci.* 38 (1996), S. 19
- [16] SAEKI, I. ; KONNO, H. ; FURUICHI, R.: Initial oxidation of type 430 stainless steels with 0.09-0.9 Mn in O₂ – N₂ atmosphere at 1273K. In: *Corr. Sci.* 38 (1996), S. 1595
- [17] SAEKI, I. ; KONNO, H. ; FURUICHI, R. ; NAKAMURA, T. ; MABUCHI, K. ; ITOH, M.: The effect of the oxidation atmosphere on the initial oxidation of type 430 stainless steel at 1273K. In: *Corr. Sci.* 40 (1998), S. 191
- [18] ABRAHAM, F.F. ; BRUNDLE, C.R.: Surface segregation in binary solid solutions: A theoretical and experimental perspective. In: *J. Vac. Science and Technol.* 18 (1981), Nr. 2, S. 506–519
- [19] GENG, W.T.: Cr segregation at the Fe-Cr surface: A first principles GGA investigation. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 233–402
- [20] OLSSON, Pär ; ABRİKOSOV, Igor ; VITOS, Levente ; WALLENİUS, Jan: Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys. In: *Journal of Nuclear Materials* 321 (2003), S. 84. – Segregation in mehreren 10 Jahren nach INNEN
- [21] WALLENİUS, J. ; OLSSON, P. ; LAGERSTEDT, C. ; SANDBERG, N. ; CHAKAROVA, R. ; PONTIKIS, V.: Modelling of precipitation in Fe-Cr alloys. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 94103

- [22] VASILYUK, P. M.: Diffusion in High-Temperature Ferrochrome Alloy Oxidation. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 42 (2003), Nr. 3-4, S. 195–198
- [23] MCCAFFERTY, E.: Graph theory and the passivity of binary alloys. In: *Corrosion Science* 42 (2000), S. 1993–2011
- [24] OLSSON, Pär ; WALLENUS, Janne ; DOMAIN, Christophe ; NORDLUND, Kai ; MALERBA, Lorenzo: Two-band modeling of alpha-prime phase formation in Fe-Cr alloys. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 214119
- [25] ERTL, G. ; WANDEL, K.: Electron spectroscopic studies of clean and oxidized iron. In: *Surf. Sci.* 50 (1975), S. 479
- [26] EKELUND, S. ; LEYGRAF, C.: A LEED-AES study of the oxidation of Cr(110) and Cr(100). In: *Surf. Sci.* 40 (1973), S. 179
- [27] LEYGRAF, C. ; EKELUND, S.: A LEED-AES study of the oxidation of Fe(110) and Fe(100). In: *Surf. Sci.* 40 (1973), S. 609
- [28] LEYGRAF, C. ; HULTQUIST, G. ; EKELUND, S.: Surface composition studies of the (100) and (110) faces of monocrystalline $\text{Fe}_{0.84}\text{Cr}_{0.16}$. In: *Surf. Sci.* 46 (1974), S. 157
- [29] LEYGRAF, C. ; HULTQUIST, G.: A LEED/AES study of the oxidation of $\text{Fe}_{0.84}\text{Cr}_{0.16}$ (100) and (110). In: *Surf. Sci.* 51 (1975), S. 409
- [30] LEYGRAF, C. ; HULTQUIST, G.: Lateral lattice spacings of Fe-Cr(100) and Fe-Cr(110) surfaces. In: *Surf. Sci.* 61 (1976), S. 60
- [31] LEYGRAF, C. ; HULTQUIST, G.: Initial oxidation stages on Fe-Cr(100) and Fe-Cr(110) surfaces. In: *Surf. Sci.* 61 (1976), S. 69
- [32] DOWBEN, P.A. ; GRUNZE, M. ; WRIGHT, D.: Surface segregation of chromium in a Fe₇₂Cr₂₈(110) crystal. In: *Surf. Sci.* 134 (1983), S. L524
- [33] LINCE, J.R. ; DISZIULIS, S.V. ; SCHUH, D.K. ; DURBIN, T.D. ; YARMOFF, J.A.: Interaction of O₂ with the $\text{Fe}_{0.84}\text{Cr}_{0.16}$ (001) surface studied by photoelectron spectroscopy. In: *Surf. Sci.* 277 (1992), S. 43–63

- [34] WEISSENRIEDER, J. ; GÖTHELID, M. ; MÅNSSON, M. ; VON SCHENK, H. ; TJERNBERG, O. ; KARLSSON, U.O.: Oxygen structures on Fe(110). In: *Surf. Sci.* 527 (2003), S. 163–172
- [35] WOOD, G.C. ; HODGKIESS, T. ; WHITTLE, D.P.: In: *Corrosion Science* 6 (1966), S. 129
- [36] WOOD, G.C.: In: *Corrosion Science* 2 (1962), S. 173
- [37] MOREAU, J.: *L'Oxydation des Metaux*. Paris : Gauthiers-Villars, 1964 (Thome II Monographies), S. 141
- [38] MORTIMER, D. ; SHARP, W.B.A.: In: *Brit. Corr. Journal* 3 (1968), S. 61
- [39] CHUNG, Opti N. ; CHUNG, Sukmin: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of the oxide nanofilms on the stainless steel surface. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003), Nr. 4, S. 1297–1300
- [40] CHO, B. ; CHUNG, S. ; KIM, K. ; KANG, T. ; PARK, C. ; KIM, B.: Direct observation of oxygen-induced structural changes in stainless-steel surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000), S. 868–872
- [41] CHO, B. ; CHOI, E. ; CHUNG, S.: Oxidation-induced stoichiometric and morphological change of oxide films on stainless-steel surfaces. In: *Applied Physics A: Materials Science Processing* 69 (1999), Nr. 6, S. 625–630
- [42] ASTEMAN, H. ; NORLING, R. ; SVENSSON, J.-E. ; NYLUND, A. ; NYBORG, L.: Quantitative AES depth profiling of iron and chromium oxides in solid solution, $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$. In: *Surface and Interface Analysis* 34 (2002), S. 234–238
- [43] DOMENICHINI, B. ; AMLAIN-BASSET, K. ; BOURGEOIS, S.: Dynamic segregation during ferrite oxidation revealed by XPS. In: *Surf. and Interf. Analysis* 34 (2002), S. 527–530
- [44] ROOSENDAAL, S.J. ; GIEBELS, I.A.M.E. ; VREDENBERG, A.M. ; HABRAKEN, F.H.P.M.: Determination of Photoelectron Attenuation Lengths in

- Thin Oxide Films on Iron Surfaces using Quantitative XPS and Elastic Recoil Detection. In: *Surf. and Interf. Analysis* 26 (1998), S. 758–765
- [45] AUGER, P.: In: *J. Phys. Radium* 6 (1925), S. 205
- [46] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low energy electrons and surface chemistry, 2. Auflage*. VCH Verlagsgesellschaft, 1985
- [47] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, 1994
- [48] MOULDER, J.F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K.D. ; CHASTEVIN, J. (Hrsg.) ; JUN, R.C. K. (Hrsg.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., 1995
- [49] CNRS, Thermo Electron C. (Hrsg.). *www.lasurface.com*
- [50] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: In: *Surf. and Interface Anal.* 1 (1979), S. 2
- [51] FAIRLEY, Neal ; CARRICK, Alan: *The Casa Cookbook*. Accolyte Science, 2005
- [52] PENDRY, J.B. ; CONN, G.K.T. (Hrsg.) ; COLEMAN, K.R. (Hrsg.): *Low energy electron diffraction*. Academic Press, 1974
- [53] PENDRY, J.B.: LEED and the cristallography of surfaces. In: *Surface Science Reports* (1993), Nr. 19, S. 87–97
- [54] DEBROGLIE, L.: In: *Phil. Mag.* 47 (1924), S. 446
- [55] BRUKER: *D8 Advance Handbuch*. Bruker AXS, Karlsruhe, 1999
- [56] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a controlable vacuum gap. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982), S. 178
- [57] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 57
- [58] BINNIG, G. ; QUATE, C. F.: Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930

- [59] BINNIG, G. ; SMITH, D. P. E.: Single-tube three dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. In: *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986), S. 1688
- [60] BINNIG, G. ; ROHRER, H.: Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie, Nobel-Vortrag. In: *Physikalische Blätter* 43 (1987), S. 282
- [61] HAMANN, C. ; HIETSCHOLD, M.: *Raster-Tunnelmikroskopie*. Akademie Verlag, Berlin, 1991
- [62] BONNELL, D. A. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*. Verlag Chemie, New York, 1993
- [63] WIESENDANGER, R. (Hrsg.) ; GÜNTERODT, H.-J. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy I-III*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992
- [64] WIESENDANGER, R.: *Scanning Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994
- [65] GÖKEN, M.: *Untersuchungen belasteter Risse mit dem Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop*, TH Aachen, Diss., 1995
- [66] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [67] WILLIAMS, D. B.: *Practical analytical electron microscopy in materials science*. Verlag Chemie International, Weinheim, 1984
- [68] LORETTO, M. H.: *Electron beam analysis of materials*. Chapman and Hall, London, 1984
- [69] CAHN, R. W. ; HAASEN, P. (Hrsg.) ; KRAMER, E. J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment, Vol. 2A: Characterization of Materials, Part I*. VCH, Weinheim, 1992
- [70] WOODRUFF, D. P. ; DELCHAR, T.A.: *Modern techniques of surface science*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986
- [71] FLEGLER, Stanley L. ; HECKMAN, John W. ; KLOMPARENS, Karen L.: *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995

- [72] LUDWIG REIMER, Gerhard P.: *Raster - Elektronenmikroskopie*. Springer, 1999
- [73] BESOCKE, K.: In: *Surf. Sci.* 181 (1987), S. 145
- [74] FROHN, J. ; WOLF, J. F. ; BESOCKE, K. ; TESKE, M.: In: *Rev. Sci. Instrum.* 160 (1989), S. 1200
- [75] BAXTER, G.P. ; LANSING, J.E.: The aqueous pressure of some hydrated crystals. Oxalic acid, strontium chloride and sodium sulfate. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 42 (1920), S. 419–426
- [76] TRÄNKLER, H.-R. ; OBERMEIER, E.: *Sensortechnik*. Bd. 7. Auflage. Springer, 1998
- [77] BAUMGARTNER, Franz: *NTB Sensordatenbank*. Fachhochschule Buchs, 2000
- [78] POURBAIX, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. New York : Pergamon, 1966
- [79] MOULDER, John F. ; STICKLE, William F. ; SOBOL, Peter E. ; BOMBEN, Kenneth D. ; CHASTAIN, Jill (Hrsg.) ; JR., Roger C. K. (Hrsg.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc.
- [80] WALLS, M. G. ; PONTHEUX, A. ; RONDOT, B. ; OWEN, R. A.: *In situ* observation of the oxidation and reduction processes on Fe-Cr alloys. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 3, S. 1362–1367