

**Fachbereich Physik**

**Untersuchung ultradünner Schichten mit  
AUGER Spektroskopie**

**Diplomarbeit**

**Thomas Langer**

**14. März 2008**



Hiermit versichere ich, diese Diplomarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Osnabrück, den 14. März 2008

-----  
(Thomas Langer)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Der AUGER-Effekt . . . . .	3
2.2	Qualitative Spektrenanalyse . . . . .	7
2.3	Quantitative Spektrenanalyse . . . . .	9
2.4	Chemische Effekte . . . . .	14
2.5	Aufladungs-Effekte . . . . .	15
2.6	Experimenteller Aufbau . . . . .	17
2.6.1	Auger-Mess-System . . . . .	17
2.6.2	Ionenkanone . . . . .	20
2.6.3	Ultrahochvakuum-Pumpen . . . . .	22
2.7	Materialsystem . . . . .	23
2.7.1	Silizium . . . . .	23
2.7.2	Praseodymoxid auf Silizium(111) . . . . .	24
2.7.3	Yttriumoxid . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Mess-Software und Controller</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Messungen an Praseodymoxid-Proben an der Univ. Osnabrück</b>	<b>33</b>
4.1	Untersuchungen zur Oxidationsstufe . . . . .	33
4.2	Untersuchung und Minimierung von Aufladungseffekten . . . . .	36
4.3	Untersuchungen der Oxidationsstufe mit verkippter Probe . . . . .	41
4.4	Sputtermessungen an Praseodymoxid-Proben . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Messungen am IHP</b>	<b>51</b>
5.1	Sputtermessungen am IHP . . . . .	51
5.1.1	Unterscheidung von $\text{PrO}_2$ - und $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Strukturen . . . . .	51
5.2	Sputtermessungen zu den Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N . . . . .	53
5.2.1	Tiefenprofilanalyse der Probe Pr10-600-O/B . . . . .	56
5.2.2	Tiefenprofilanalyse der Probe Pr10-600-N . . . . .	59
5.2.3	Modellbildung zur quantitativen Messdatenanalyse . . . . .	62
5.2.4	Quantitative Auswertung der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Yttriumoxid/Praseodymoxid</b>	<b>69</b>
6.1	Tiefenauflösung in Bezug auf die Sputterzeit . . . . .	69

## INHALTSVERZEICHNIS

---

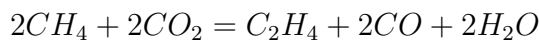
6.2	Messungen an der Probe Y10-625 . . . . .	70
6.3	Quantitative Auswertung zur Probe Y10-625 . . . . .	74
6.4	Messungen an der Probe Y10-400 . . . . .	76
6.5	Quantitative Auswertung zur Probe Y10-400 . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>85</b>
A.1	Probenbezeichnung . . . . .	85
A.2	Y10-625-XRR-Messung . . . . .	86
A.3	Y10-400-XRR-Messung . . . . .	87
	<b>Literatur</b>	<b>88</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>90</b>

# 1 Einleitung

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Seltenerdoxide (Lanthanoide) wie zum Beispiel Praseodymoxid ist die Verwendung als Katalysator bei chemischen Reaktionen. Aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität und Sauerstoffspeicherkapazität werden diese Elemente bei der heterogenen Katalyse eingesetzt.

Da ein Großteil aller chemischen Reaktion katalytisch ablaufen (ca. 90%), wird der heterogenen Katalyse großes Potential zugeschrieben [1]. Der Einsatz von Katalysatoren ermöglicht zudem die Synthetisierung von Produkten der Kunststoffindustrie, die ansonsten aus Erdöl produziert werden. Hierdurch können natürliche Ressourcen geschont werden.

Praseodymoxid kann zum Beispiel bei der Erzeugung von Polyethylen aus Methan und Kohlenstoffdioxid verwendet werden. Bei der Reaktion



ist das Praseodymoxid vor allem aufgrund seiner Selektivität für  $C_2$ -Verbindungen gut geeignet, um einen hohen Ethylenenertrag zu erzielen [2]. Die katalytischen Prozesse können jedoch bis jetzt noch nicht vollständig erklärt werden. Bekannt ist hierbei lediglich, dass die Katalyse im Wesentlichen durch die Instabilität der Sauerstoff-Gitteratome beeinflusst wird. Weitere Erklärungsansätze sind nur in Form von Modellsystemen gegeben, an denen der Sauerstofftransport heteroepitaktischer Oxidfilme theoretisch analysiert werden kann. Hieraus geht hervor, dass vor allem die Qualität der Filme entscheidend für den Ablauf der Prozesse ist. Dieses kann durch Aufbringen von Praseodymoxid auf Si(111) gewährleistet werden, da das Oxid auf diesem Substrat mit einer geringen Gitterfehlanpassung von 0,5% aufwächst. [3, 4]

Des Weiteren sind Seltenerdoxide im Bereich der Mikroelektronik, der Elektrooptik und der Sensorik gegenwärtig im Blickpunkt der Forschung [5, 6, 7]. Hier sind vor allem Isolatorschichten von Bedeutung, die eine geringe Defektdichte an der Grenzfläche zu Halbleitern aufweisen. Daher können Materialien wie Praseodymoxid als Seltenerdmetall, aber auch Oxide der Erdalkalimetalle sowie der 3. und 4. Nebengruppe der Elemente eingesetzt werden. Um eine geringere Gitterfehlanpassung und somit ein einkristallines, epitaktisches Wachstum dieser Oxide zu verbessern, können hierzu auch Schichten aus einem Gemisch verschiedener geeigneter Materialien aufgebracht werden. Dies könnte zum Beispiel durch das gleichzeitige Aufwachsen von Praseodymoxid und Yttriumoxid realisiert werden.

Bevor solche Oxide industriell eingesetzt werden können, ist es notwendig die Struktur und die Wachstumseigenschaften der Oxidschichten auf Silizium-Substraten genauer zu verstehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Praseodymoxid verschiedener Oxidstufen auf Silizium-Substraten der Orientierung (111) auf Eigenschaften wie Stabilität und Güte des Wachstums mittels AUGER-Spektroskopie zu untersuchen. Zudem werden grundlegende Untersuchungen zum Mischverhalten von Praseodymoxid und Yttriumoxid gemacht, die in Kombination aufgebracht eine geringe Gitterfehlpassung an Silizium gewährleisten könnten.

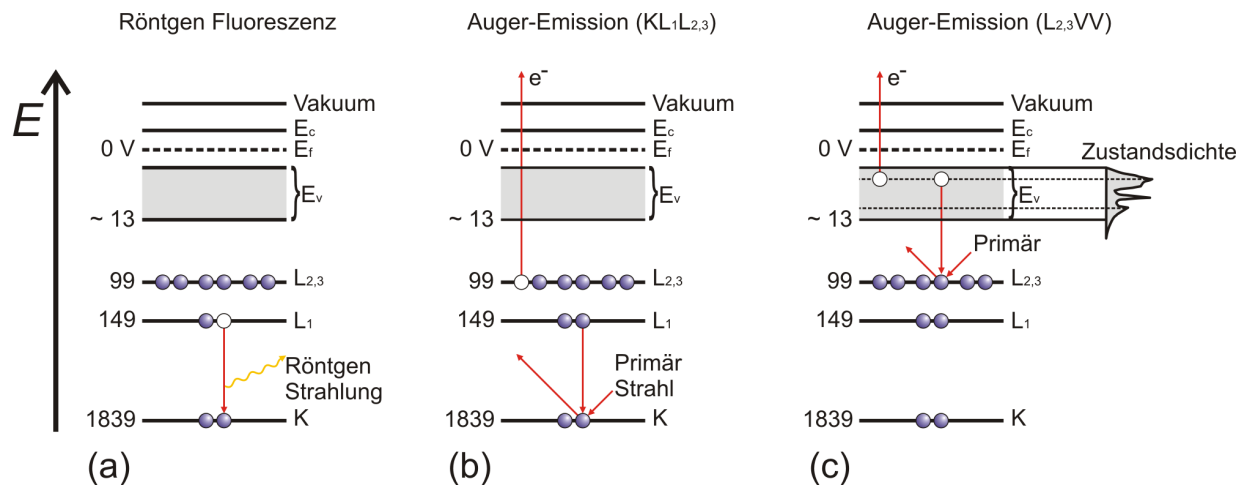
Zu Beginn dieser Arbeit werden in Kürze die notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert und der experimentelle Aufbau sowie die untersuchten Materialsysteme vorgestellt. In Kapitel 3 wird anschließend ein Messprogramm vorgestellt, das zur Steuerung der Spektroskopiekomponenten im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. In den darauf folgenden Abschnitten werden die gewonnenen experimentellen Ergebnisse präsentiert und diskutiert.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Der AUGER-Effekt

Im Allgemeinen wird bei allen Elektronen Spektroskopie Methoden die elektronische Struktur von Oberflächen untersucht. Hierzu wird die zu untersuchende Probe zum Beispiel mit Elektronen, Photonen oder Atomen beschossen. Durch diese Primärteilchen wird ein Elektron aus einem niedrigen Energieniveau eines Atoms herausgelöst. Das entstandene Loch wird durch ein höherenergetisches Elektron (höhere Schale) wieder aufgefüllt. Aufgrund der Energieerhaltung muss die Energie, die der Differenz zwischen höherem und niedrigerem Niveau entspricht, abgegeben werden. Für die Abgabe dieser Energie sind nun mehrere Prozesse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich. Zum einen kann ein Röntgenquant von charakteristischer Energie erzeugt werden. Zum anderen kann auch ein strahlungsfreier Energieübertrag an ein Elektron eines höheren Niveaus erfolgen (ähnlich dem inneren Photoeffekt, jedoch ohne virtuelles Zwischenquant). Dieses Elektron erhält dabei eine so große Energie, dass es das Atom verlassen kann, und wird mit einer für den Übergang charakteristischen kinetischen Energie emittiert. Die emittierten Elektronen werden allgemein als Sekundärelektronen beziehungsweise AUGER-Elektronen bezeichnet. Bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie werden die Energien der AUGER-Elektronen analysiert und die dabei entstehenden Sekundärelektronen-Spektren ausgewertet. Alle im Periodensystem höheren Elemente als Helium produzieren dabei Sekundärelektronen im Bereich von 0-2000 eV [8].



**Abbildung 1:** (a) Schematische Darstellung des Röntgen-Fluoreszenz-Prozesses. (b) AUGER-Emission für einen  $KL_1L_{2,3}$ -Übergang, (c) AUGER-Emission für einen  $L_{2,3}VV$ -Übergang.

Ein Vergleich mit den Vorgängen bei der Röntgenemission sowie zwei verschiedene AUGER-Prozesse sind in Abbildung 1 aufgezeigt. Dabei wird durch ein Primärelektron eine Lücke in einer inneren Atomschale erzeugt. Bei der Emission eines Röntgenquants wird diese

Lücke durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt, da das System einem Energieminimum entgegenstrebt. Bei diesem Vorgang wird die Energiedifferenz in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Um die in Abbildung 1 (b) und (c) dargestellten AUGER-Prozesse allgemeingültig beschreiben zu können, wird eine Nomenklatur aus drei Buchstaben gewählt, die die bei der Erzeugung des Sekundärelektrons beteiligten Übergänge charakterisiert. Dabei bezeichnet der erste Buchstabe die Schale, aus der ein einfallendes Primärelektron ein Elektron des Atoms herausschlägt und so eine Lücke erzeugt. Der Zweite steht für die Schale des Elektrons, das dieses Loch wieder auffüllt. Um den gesamten Prozess zu beschreiben, gibt es noch einen dritten Buchstaben, der die Herkunft-Schale des Sekundärelektrons darstellt (siehe hierzu Abb. 1). In dieser Nomenklatur beschreiben  $K$  und  $L_1$  die  $1s$ - bzw.  $2s$ -Elektronen,  $L_2$  und  $L_3$  die  $2p$ -Elektronen. Dies bedeutet, dass theoretisch neun verschiedene Formen des  $KLL$ -Übergangs existieren. Prinzipiell bilden alle Elektronenübergänge vom Typ  $KX_aY_b$  die Gruppe der  $K$ -AUGER-Elektronen, Übergänge vom Type  $LX_aY_b$  die der  $L$ -AUGER-Elektronen, usw.

Die Energie der AUGER-Elektronen lässt sich in einer ersten Näherung über den Energieerhaltungssatz abschätzen. Dabei ergibt sich für ein Elektron, das bei einem Übergang  $KL_1L_{2,3}$  erzeugt wird, die Energie  $E(KL_1L_{2,3})$  durch

$$E(KL_1L_{2,3}) = E(K) - E(L_1) - E'(L_{2,3}) \quad . \quad (1)$$

Hierbei ist  $E(K)$  die Bindungsenergie des angeregten Elektrons im Grundzustand eines Atoms und  $E(L_1)$  die Energie des Elektrons, welches anschließend den Übergang vom Niveau  $L_1$  nach  $K$  vollzieht. Der dritte Term  $E'(L_{2,3})$  beschreibt dabei die ursprüngliche Bindungsenergie des AUGER-Elektrons mit einer zusätzlichen Energiekorrektur. Dabei wird die Bindungsenergie um den Energiebetrag erhöht, der durch die Wechselwirkung mit dem entstanden Loch im  $L_1$ -Niveau entsteht, beziehungsweise dadurch, dass ein Elektron im Niveau  $L_1$  fehlt. Diese Korrekturen liegen im Bereich von wenigen Elektronenvolt. Anschaulich kann dies als die Bindungsenergie eines Elektrons in einem Atom der Ordnungszahl  $Z$  mit einer erhöhten Ordnungszahl um  $\Delta Z$  angesehen werden. Die Korrektur  $\Delta Z$  liegt dabei in Größenordnungen von 0,5 - 1. [9]

Berücksichtigt man zusätzlich noch die Coulomb-Abstoßung der beiden Löcher im Endzustand des Prozesses, ergibt sich noch eine weitere Korrektur, wodurch Gleichung (1) folgendermaßen modifiziert wird:

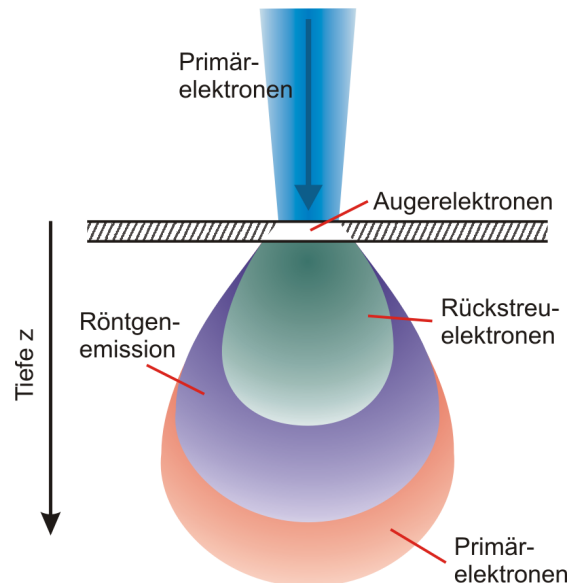
$$E(KL_1L_{2,3}) = E(K) - E(L_1) - E'(L_{2,3}) - U(KL_1L_{2,3}) \quad . \quad (2)$$

Die obigen Überlegungen zur Energiebetrachtung der AUGER-Elektronen gelten nur für isolierte Atome. Berücksichtigt man zusätzlich noch die Ausbildung von Bandstrukturen durch das  $M$ -Niveau innerhalb eines Festkörpers, so muss der Ausdruck für die Energie der Sekundärelektronen korrigiert werden. Hierbei ergibt sich das Valenzband als Band mit mehr oder weniger delokalisierten Elektronen-Zuständen endlicher Energie-Weite. Die Sekundärelektronen können somit aus dem Valenzband der Bandstruktur stammen, wodurch

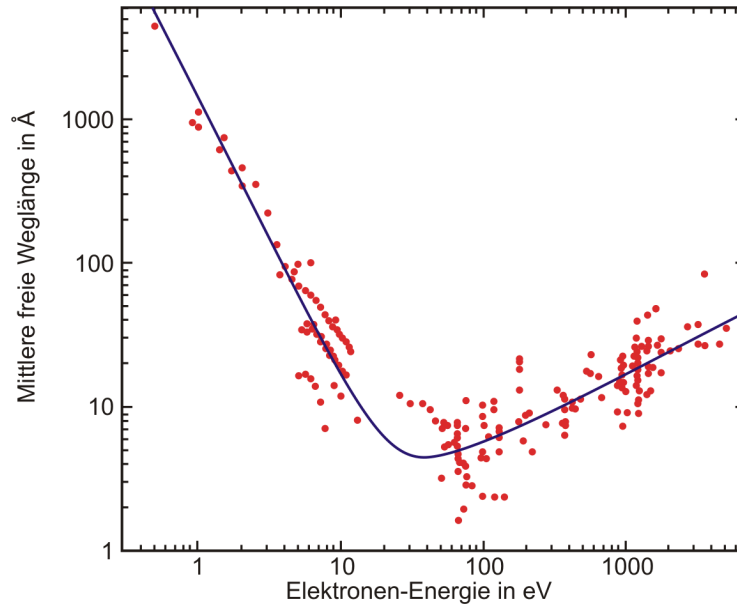
der  $LMM$ -Übergang zu einem  $LVV$ -Übergang korrigiert werden muss. Dies bedeutet eine Korrektur für die kinetische Energie der AUGER-Elektronen, die um die Austrittsarbeit des Festkörpers vermindert werden muss. In der Praxis wird, da die Probe und der Analysator auf gleichem Potential liegen in der Energiebilanz die Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  berücksichtigt, die als zusätzlicher Term in die Energieabschätzung einfließt und diese folgendermaßen modifiziert [10]:

$$E(KL_1L_{2,3}) = E(K) - E(L_1) - E'(L_{2,3}) - U(KL_1L_{2,3}) - \Phi_A . \quad (3)$$

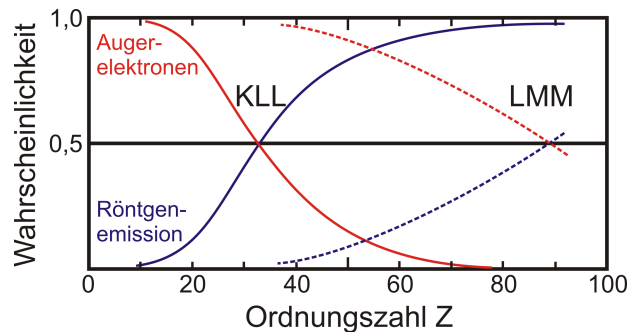
Jedes Sekundärelektronen-Spektrum besitzt einen scharfen elastischen Peak bei der Energie der Primärelektronen  $E_p$ . Im Bereich zwischen  $E = 0$  und  $E_p$  befinden sich eine Zahl kleiner Peaks, deren Position konstant ist. Diese sogenannten AUGER-Peaks sind unabhängig von der anregenden Primär-Energie. Aus diesem Grund ist die Oberflächensensitivität der AUGER-Spektroskopie nicht, wie bei anderen Methoden, abhängig von der Primärenergie der Elektronen. Dies ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Hieraus geht hervor, dass die Eindringtiefe der Primärelektronen größer ist als die Ausdringtiefe der AUGER-Elektronen. Die Attraktivität der AUGER-Spektroskopie für die Oberflächenanalyse ist somit durch die geringe mittlere freie Weglänge der AUGER-Elektronen bestimmt. Für die Sekundärelektronen im Bereich von 0-2000 eV ergibt sich lediglich eine Ausdringtiefe von ca. 1 - 100 Å (vergleiche Abbildung 3). Somit können die Sekundärelektronen für diesen Energiebereich nur aus den oberen 1 - 10 Monolagen stammen.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Ein-/ Ausdringtiefen verschiedener Strahlungsformen bei Elektronenbeschuss.



**Abbildung 3:** Experimentelle Daten der inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen als Funktion der Energie oberhalb des Fermi Niveaus, aufgenommen für verschiedene Materialien. Zusätzlich empirischer “least squares fit“ über den gesamten Energiebereich (nach [11]).



**Abbildung 4:** Darstellung der Wahrscheinlichkeit ein AUGER-Elektron in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  eines Elementes zu erzeugen und Vergleich mit der Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Röntgenquants.

Die Erzeugung von AUGER-Elektronen ist abhängig von der Ordnungszahl des angeregten Atoms (siehe Abbildung 4). Mit steigender Ordnungszahl sinkt dabei die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines AUGER-Elektrons. Im gleichen Maße steigt die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von elektromagnetischer Röntgenstrahlung. Dieser Effekt muss bei der quantitativen Auswertung von AUGER-Spektren berücksichtigt werden und wird in Abschnitt 2.3 genauer diskutiert. Aufgrund der Abhängigkeit von der Ordnungszahl können bei allen Elementen auch nur bestimmte Übergänge beobachtet werden. Dabei ist vor allem das Niveau entscheidend, das durch die einfallenden Primärelektronen zur Ionisation des Atoms führt. So lassen sich verschiedene Elemente den beobachteten Übergängen nach zu Gruppen zusammenfassen. Dies ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die hier gezeigten Gruppierungen

ergeben sich aus den Bindungsenergien der Elektronen und zeigen, dass die Art der interessanten Übergänge abhängig von den untersuchten Materialien ist. Zudem wird die AUGER-Elektronen-Ausbeute mit steigender Energie (zu Gunsten von Strahlungsübergängen) geringer. Ebenso wird die Wahrscheinlichkeit der Ionisation eines kernnahen Niveaus minimiert.

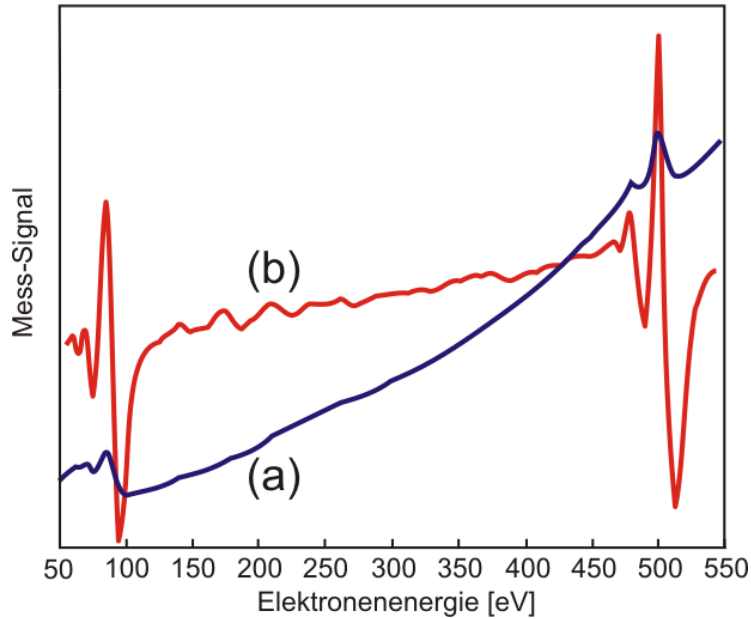
Angeregtes Niveau	Ordnungszahl $Z$
$K$	3 (Li) - 13 (Al)
$L$	11 (Na) - 35 (Br)
$M$	19 (K) - 70 (Yb)
$N$	39 (Y) - 94 (Pu)

**Tabelle 1:** Darstellung der durch Primärelektronen angeregten Schale in Abhängigkeit der Ordnungszahl  $Z$  des betrachteten Elements.

Im Vergleich zur Photoelektronen Spektroskopie ist die Bandbreite der anregenden Strahlung nicht bedeutend für die AUGER-Elektronen-Spektroskopie, da das Atom die Information der anregenden Primär-Energie nach der Ionisation verliert [12]. Daher ist es nicht erforderlich die Primärelektronen nach der Energie zu filtern. Der AUGER-Prozess wird im Gegensatz zur Röntgenemission nicht durch Übergangs-Auswahlregeln bestimmt. Hierfür sind lediglich die elektrostatischen Wechselwirkungen des unvollständigen Niveaus mit den umliegenden Elektronenwolken entscheidend.

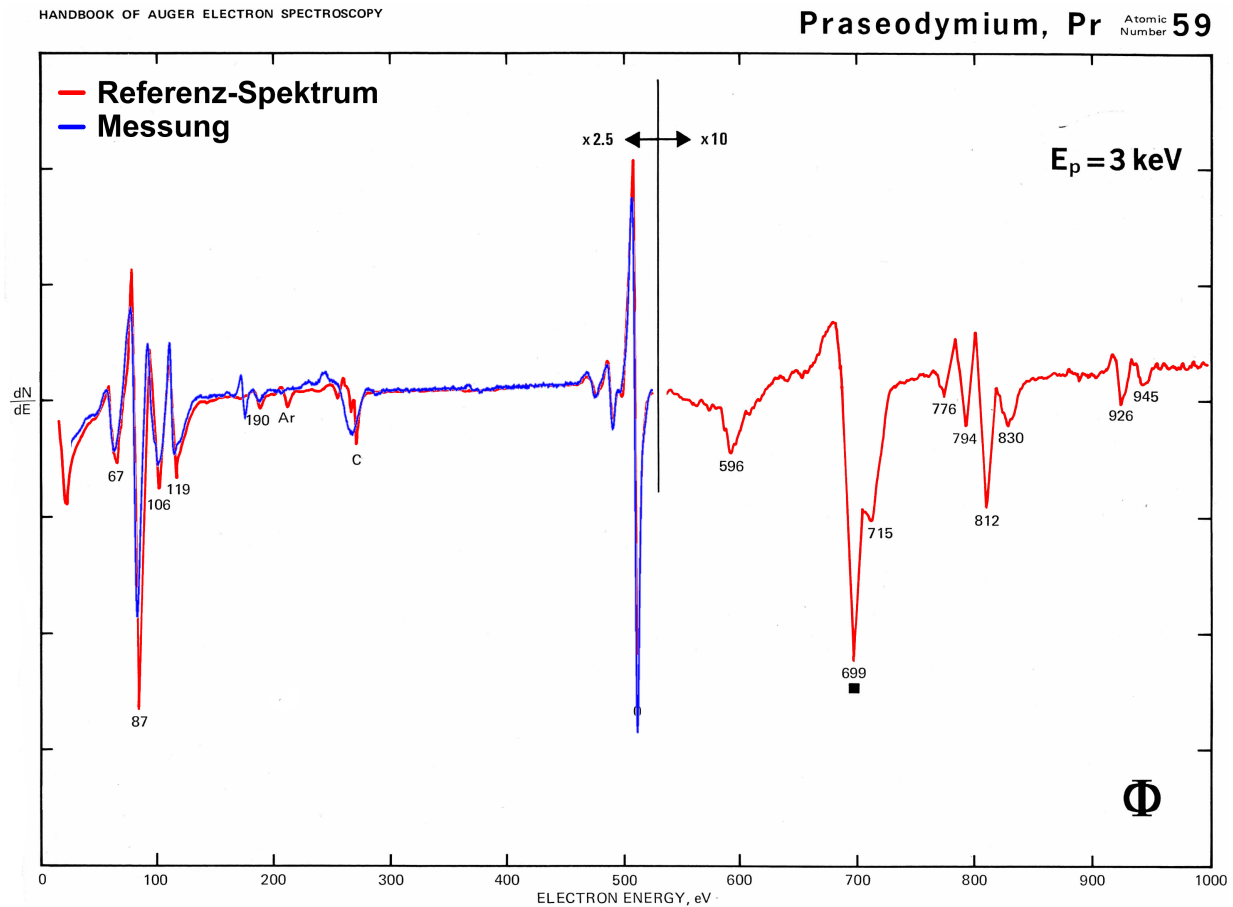
## 2.2 Qualitative Spektrenanalyse

Um Energie-Spektren der AUGER-Elektronen (AUGER-Spektren) aufzunehmen, gibt es zwei grundlegende Möglichkeiten. Zum einen kann direkt die Energieverteilung  $N(E)$  betrachtet werden. Hierbei besteht allerdings der Nachteil, dass die nur schwachen Signale der AUGER-Elektronen von einem großen Untergrund aus zurückgestreuten Primärelektronen dominiert überlagert werden. Um diese „kleinen“ Signale zu verstärken wird oft das differenzierte Spektrum  $dN(E)/dE$  betrachtet. Dies kann entweder durch numerische Differenziation einer vorhandenen Energieverteilung erstellt werden oder durch direkte Differenziation der Signale während der Messung. Zur besseren Auflösung der differenzierten Signale kann ein Messverstärker verwendet werden. Ein Vergleich zwischen einem differenzierten Spektrum und einer direkten Energieverteilung der AUGER-Elektronen ist am Beispiel eines Beryllium-Spektrums in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Vergleich eines nicht-differenzierten AUGER-Spektrums (a) mit einem differenzierten (b) am Beispiel von Beryllium.

Historisch bedingt werden die charakteristischen AUGER-Signale anhand des Peak-Minimums identifiziert. Geht man von der undifferenzierten Energieverteilung aus, müssten die AUGER-Peaks eigentlich durch ihr jeweiliges Maximum charakterisiert werden. Durch das Differenzieren geht dieser Punkt in eine Nullstelle über. Da es sich jedoch als kompliziert erweist diese Nullstelle zu bestimmen, werden anstelle der Nullstellen die lokalen Minima zur Bestimmung des charakteristischen Peaks herangezogen. Hierdurch wird eine qualitative Deutung der Messwerte möglich. Um die Signale Elementen zuzuordnen, bezieht man sich meist auf ein Referenzspektrum, welches an einer klar definierten Standardprobe aufgenommen wurde, da dieses Verfahren praktikabler ist, als die Energien für bestimmte Übergänge zu berechnen. Ein Vergleich zwischen einem solchen Referenzspektrum (nach [8]) und einem gemessenen differenzierten Spektrum für Praseodymoxid ist in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** Vergleich eines gemessenen differenzierten AUGER-Spektrums mit einem Standard-Spektrum.

## 2.3 Quantitative Spektrenanalyse

Wie an dem in Abbildung 6 dargestellten Spektrum zu erkennen ist, lassen sich die Mess-Signale leicht den betrachteten Elementen zuordnen. Soll nun noch eine quantitative Analyse der Spektren erfolgen, stößt man schnell an die Grenzen der AUGER-Spektroskopie. So können mit einigen Einschränkungen Aussagen über die relative Oberflächenkonzentration von Elementen gemacht werden. Eine solche Auswertung wird dadurch möglich, dass die Signalintensität im nicht-differenzierten Spektrum proportional zur Anzahl der angeregten Atome ist. Die Intensität ist somit abhängig von der Konzentration der Atome in dem Bereich des Festkörpers, in dem Atome durch die Primärelektronen angeregt werden können. Die Signalintensität  $I_X$  für angeregte Atome des Elementes  $X$  ergibt sich dabei nach [13]:

$$I_X = g \cdot \int_0^\infty n_A(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz . \quad (4)$$

Hierbei ist  $n_A(z)$  die Atomkonzentration des Stoffes  $X$ , welcher entlang der Oberfläche

näherungsweise als homogen angenommen wird.  $\lambda$  beschreibt die mittlere freie Weglänge der AUGER-Elektronen, die in einer Tiefe  $z$  erzeugt werden und unter einem Winkel  $\theta$  in den Analysator gelangen. Der Proportionalitätsfaktor  $g$  ergibt sich dabei zu

$$g = T I_p (1 + r) \sigma_A \gamma_A \quad , \quad (5)$$

mit  $T$  als Transmissionskoeffizienten des Analysators und  $I_p$  als Primärenergie der Elektronen.  $r$  beschreibt den Einfluss der rückgestreuten Elektronen.  $\sigma_A$  steht für den Wirkungsquerschnitt der Elektronen und  $\gamma_A$  für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom durch ein einfallendes Elektron anzuregen.

Für einen nicht nur lateral sondern auch in der Tiefe homogenen Festkörper, ergibt sich aus Gleichung (4) bei Integration über die gesamte Tiefe

$$I_X = g n_A \lambda (E_A) \cos \theta \quad . \quad (6)$$

Ein numerischer Wert für den Rückstreu-Faktor  $r$  in Gleichung (5) lässt sich aus der empirischen Formel

$$r = 2,8(1 - 0,9 E_c/E_p)\eta(Z) \quad (7)$$

$$\text{mit} \quad \eta(Z) = -0,0254 + 0,16Z - 0,000186Z^2 + \dots \quad (8)$$

berechnen. Durch  $E_c$  wird dabei die Energie einbezogen, die benötigt wird ein kernnahes Niveau zu ionisieren,  $E_c$  beschreibt die Energie der Primärelektronen.

Da im Rahmen dieser Arbeit sowohl nicht-differenzierte als auch differenzierte AUGER-Spektren aufgenommen werden, ist noch zu klären, wie sich die Signale in den unterschiedlichen Spektren-Typen verhalten, um eine Auswertung beider Typen möglich zu machen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Signalintensitäten im differenzierten und nicht-differenzierten Spektrum wie in Gleichung 9 gezeigt proportional zueinander sind [14]:

$$I_X(E) \propto N_X(E) \rightarrow \frac{\partial I_X(E)}{\partial E} \propto \frac{\partial N_X(E)}{\partial E} \propto \text{PPH} \quad . \quad (9)$$

In obiger Gleichung steht PPH für die Peak-to-Peak-Höhe, welche als Abstand zwischen Maximum und Minimum eines charakteristischen Signals im differenzierten Spektrum definiert ist.

Da die benötigten Parameter zur Berechnung der Signalintensitäten meist nicht vollständig bekannt sind, gibt es mehrere Möglichkeiten die Konzentrationen eines Elementes im



Festkörper zu analysieren. Zum einen kann man die Berechnung relativ zu einem Standard-Spektrum anstellen. Hierbei wird das Spektrum zum Beispiel mit dem Spektrum von reinem Silber verglichen. Da die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines AUGER-Elektrons unter anderem von der Ordnungszahl abhängt und der Wirkungsquerschnitt der Primärelektronen bei verschiedenen Elementen nicht gleich ist, müssen Sensitivitätsfaktoren zwischen einem Element X und dem Bezugsspektrum berücksichtigt werden. Diese Faktoren können mit der Gleichung (10) berechnet werden:

$$S_X = T(1 + r)\sigma_A\gamma_A \quad . \quad (10)$$

Da die zur Berechnung erforderlichen Parameter auch hier meist unbekannt sind, kann die Auswertung auch auf Basis von relativen Sensitivitätsfaktoren erfolgen. Diese Faktoren ergeben sich aus Messungen an Standard-Proben. Da sie unter anderem abhängig vom verwendeten Analysatortyp sind, können sie einem systembezogenen Standardwerk entnommen werden.<sup>1</sup> Eine Berechnung der relativen Sensitivitätsfaktoren erfolgt dann gemäß

$$S_X(E_p) = \left( \frac{A + B}{A} \right) \frac{I_X^H}{K_X I_{Ag}^H} \quad . \quad (11)$$

Hierbei sind  $I_X^H$  und  $I_{Ag}^H$  die Signalintensitäten (PPH) der charakteristischen Signale (vergleiche Abbildung 7) des untersuchten Elements X und die des Bezugs-Elements Silber.  $K_X$  ist ein weiterer Skalierungsfaktor, der ebenfalls dem Standardwerk entnommen werden kann. Für das Bezugselement, in diesem Fall Silber, gilt  $K_{Ag} = 1$ . A und B geben die Indizes der chemischen Formel  $X_A Y_B$  wieder und dienen der Korrektur erster Ordnung für die Dichte des Atoms X im untersuchten Volumen. Die relativen Sensitivitätsfaktoren für verschiedene Elemente sind in Abbildung 8 dargestellt.

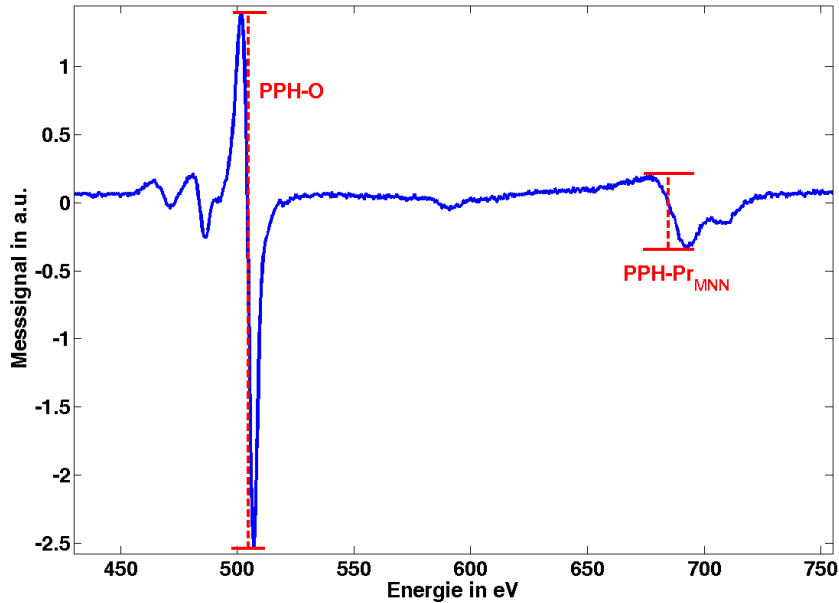
Unter Verwendung der relativen Sensitivitäten kann nun die Atom-Konzentration im betrachteten Volumen berechnet werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Systemparameter so gewählt werden, dass keine signifikanten Amplitudenverzerrungen zu Stande kommen (vergleiche Kapitel **2.6.1**). Für Messungen mit identischer Primärenergie ergibt sich die Konzentration  $C_X$  eines Elementes X nach

$$C_X = \frac{I_X^H}{I_{Ag}^H S_X d_X} \quad . \quad (12)$$

Hierbei sind  $I_X^H$  und  $I_{Ag}^H$  die PPH der charakteristischen Signale und  $S_X$  ein Skalierungsfaktor. In  $d_x$  werden systemspezifische Faktoren zusammengefasst, die jedoch meist unbekannt sind.

---

<sup>1</sup>Als Standardwerk kann zum Beispiel das „Handbook of Auger Electron Spektroskopie“ genutzt werden.



**Abbildung 7:** Berechnung von Peak-to-Peak-Höhen am Beispiel des Sauerstoff-(KLL)- und Praseodym-(MNN)-Signals aus einem gemessenen Spektrum an einer Probe mit kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Eine einfachere Möglichkeit, ist sich nicht auf eine Standardprobe zu beziehen. Dabei sind nur die relativen Skalierungs-Faktoren der einzelnen Elemente entscheidend. Diese können Tabellenwerken oder der Abbildung 8 entnommen werden. Hierbei ergibt sich die relative Konzentration eines gesuchten Elementes X als Quotient der stoffspezifischen Parameter für Element X und Summation über alles Vergleichsparameter. Dies kann folgendermaßen in einer Gleichung dargestellt werden:

$$C_X = \frac{I_X^H}{S_X d_X} \bigg/ \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}^H}{S_{\alpha} d_{\alpha}} \quad (13)$$

Die Berechnung der Konzentrationen nach Gleichung (13) lässt sich noch weiter vereinfachen für den Fall, dass nur das Verhältnis zweier Stoffe berechnet werden soll. Hierbei ergibt sich für das Konzentrationsverhältnis  $C_{Verh}$  der Stoffe X und Y

$$C_{Verh} = \frac{I_X^H}{I_Y^H} \cdot \frac{S_Y}{S_X} \quad (14)$$

$$\text{mit } \frac{S_Y}{S_X} \equiv S$$

Für den Sensitivitätsfaktor  $S$  ergibt sich nach Abbildung 8 beispielsweise für das Verhältnis des Pr(MNN)- zum O(KLL)-Signal ein Wert von 10. Da die relativen Sensitivitäten für

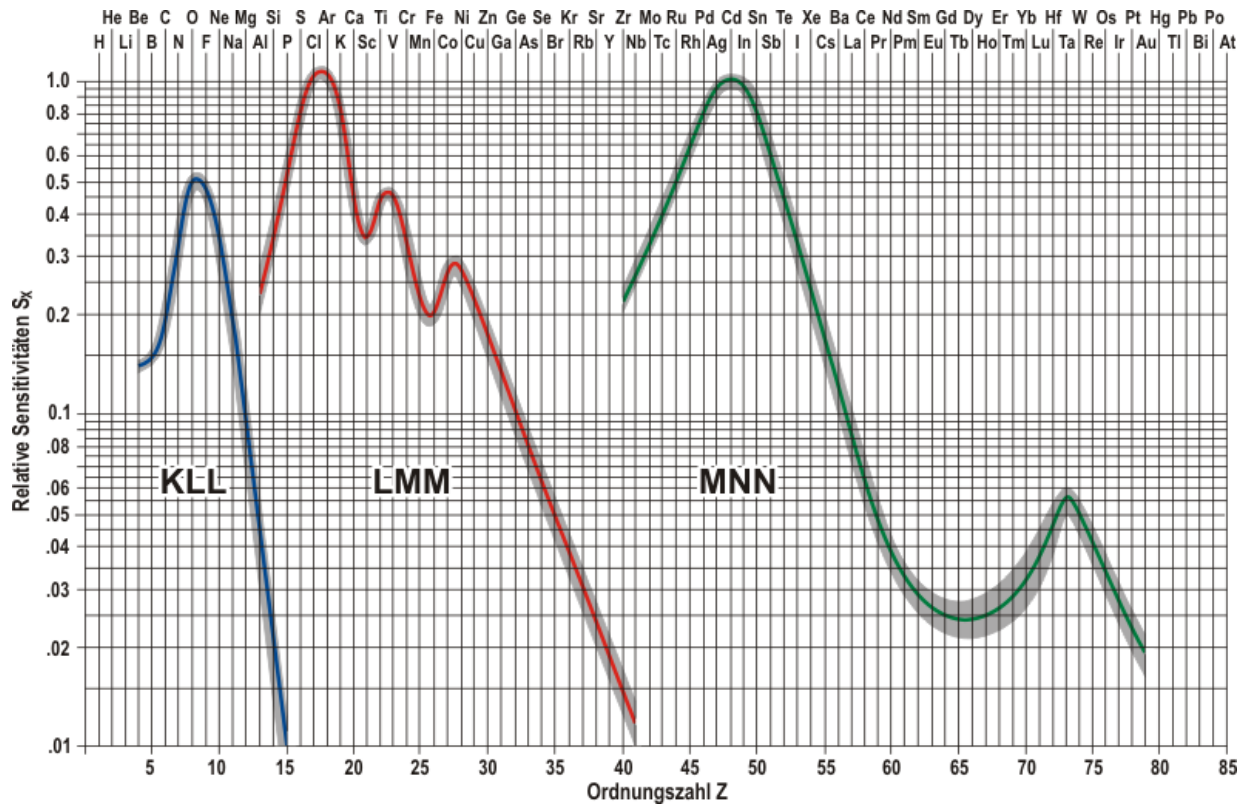
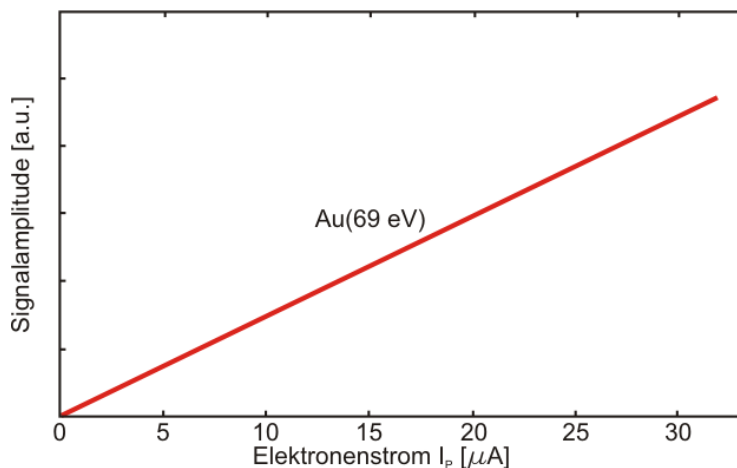


Abbildung 8: Relative Sensitivitätsfaktoren  $S_X$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  (nach [8]).

charakteristische Signale wie den Praseodym-Peak bei 87 eV nicht bekannt sind, wird beim bilden des Intensitäts-Verhältnisses von  $\text{Pr}(87\text{eV})$  zu eine beliebigen anderen Signal  $S = 1$  angenommen. Die verwendeten Sensitivitätsfaktoren werden bei allen Messungen angegeben.

Bei der quantitativen Analyse von AUGER-Spektren müssen Fehlerquellen in Betracht gezogen werden, die sich zum Beispiel aus der chemischen Umgebung des betrachteten Elements ergeben. Hierdurch kann unter anderem die Peak-Form selbst, als auch die Fluchttiefe beeinflusst werden. Ebenso kann die Auswertbarkeit der Spektren durch Oberflächenrauigkeiten vermindert werden. Für die quantitative Auswertung der Spektren und somit für die Beziehung zwischen AUGER-Elektronen und der Atom-Konzentration ist es notwendig Veränderungen der Messparameter während eines Mess-Signals zu vermeiden. Wichtige Parameter wie die Energie der Primärelektronen  $E_p$  und der Primärelektronen-Strom  $I_p$  sollten dabei konstant gehalten werden, da hierdurch die Signalintensität verändert werden kann. Anhand von Abbildung 9 kann zum Beispiel festgestellt werden, dass zwischen dem Primärelektronen-Strom und der Signalstärke eine lineare Beziehung besteht. Die Modulationsenergie  $E_m$  stellt dabei einen weiteren wichtigen Parameter dar, der während der Aufnahme eines differenzierten Spektrums nicht verändert werden darf. Zur Aufnahme



**Abbildung 9:** Abhängigkeit der Signalintensität vom Primär-Elektronen-Strom am Beispiel des Gold-Signals bei 69 eV (nach [8]).

dieses Spektrentyps wird das Feld im Analysator mit einer periodischen Funktion leicht variiert. Anhand dieser Variation, die auf eine Modulationsfrequenz zurückgeht, kann das Signal differenziert werden (siehe hierzu Kapitel **2.6.1**). Für Signale mit einer Peak-Weite, die groß gegen die Modulationsenergie ist, verhält sich die Amplitude proportional zur Modulation. Ist dies nicht der Fall, wird das Signal instrumentell verbreitert. Hierfür ergibt sich eine Nichtlinearität zwischen der Peak-to-Peak-Höhe und der Modulation. Eine weitere entscheidende Fehlerquelle stellen Aufladungen dar, die sich bei der Untersuchung von Isolatorschichten ergeben können. Hierdurch wird die Position der Auger-Peak und somit die Energie der Sekundärelektronen verändert. Genaueres zu Aufladungseffekten bei der Untersuchung von Isolatoren kann Kapitel **2.5** entnommen werden.

## 2.4 Chemische Effekte

Chemische Effekte haben verschiedene Auswirkungen auf AUGER-Spektren. Zum einen induziert die chemische Bindung eine Verschiebung der Energie des Kern-Niveaus, wodurch eine Verschiebung (chemical shift) der Energie eines AUGER-Peaks hervorgerufen wird. Für Elektronen-Übergänge mit Beteiligung des Valenzbandes ergeben sich Unschärfen der Peaks aufgrund der unterschiedlichen Elektronen-Zustände im Valenzband. Chemische Verschiebungen können im Bereich von bis zu 15 eV liegen (für Si/SiO<sub>2</sub>). Trotz der geringen Auflösung der AUGER-Spektroskopie (im Vergleich zu XPS) können solche „chemical energy shifts“ und Veränderungen der Peak-Schärfe mit der AUGER-Spektroskopie untersucht werden. Besonders bei oxidischen oder carbonisierten Oberflächen treten diese Effekte auf. Grundsätzlich hat die Oxidation eines Materials eine Verschiebung der Energie des Materials zu niedrigeren Energien zur Folge. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der elektronegative Sauerstoff den umliegenden Atomen quasi Ladung „entzieht“.

## 2.5 Aufladungs-Effekte

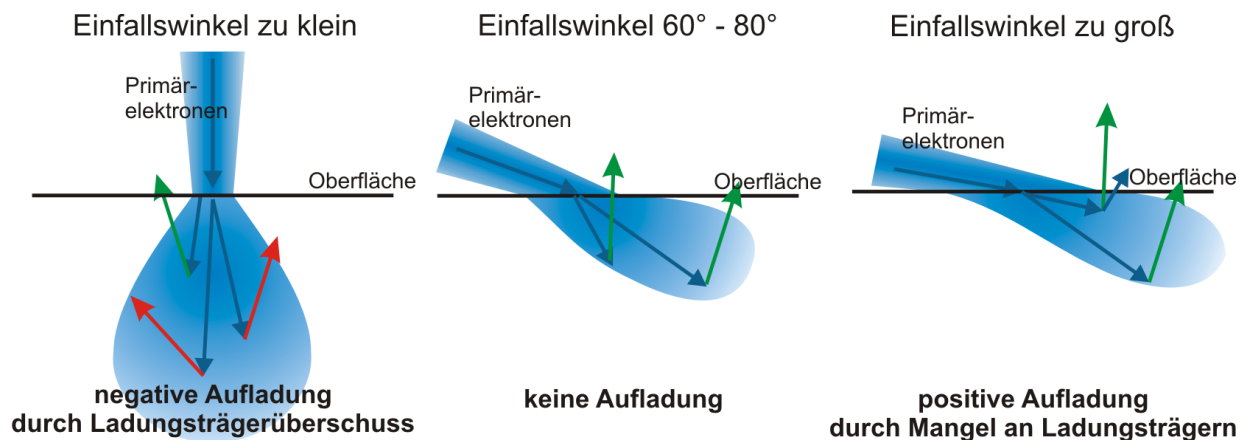
Aufladungen können bei leitenden bzw. halbleitenden Proben leicht durch eine Erdung vermieden werden. Da es sich bei den untersuchten Proben um Schichtsysteme mit geringer elektrischer Leitfähigkeit, also Isolatoren, handelt, kann es zu Aufladungseffekten während der Messungen kommen.

Eine positive Aufladungen der Schichten ist gegeben, wenn sich zu wenige Elektronen im Material befinden. Ein Mangel an Ladungsträgern kann auch so interpretiert werden, dass sich das Potential der Schicht verringert. Dadurch wird die kinetische Energie der emittierten AUGER-Elektronen um einige eV reduziert, wodurch sich die charakteristischen Signale zu geringeren Energien verschieben. Im Allgemeinen werden durch den verwendeten hochenergetischen Primärelektronen-Strahl genügend Ladungsträger produziert. In einigen Fällen ist dies jedoch nicht ausreichend. Laden sich die Schichten während der spektroskopischen Untersuchung negativ auf, so ist ein Überschuss an Ladungsträgern gegeben, der aufgrund der Isolatoreigenschaften des Materials nicht über eine Erdung abfließen kann. Analog zu den Überlegungen für positive Aufladungen, ist eine negative Aufladung gleichbedeutend mit einer Erniedrigung des Potentials aufgrund der repulsiven Kräfte zwischen der negativ geladenen Oberfläche und den Elektronen. Daher ist hierbei eine Verschiebung der Signale zu größeren Energien mit steigender Anzahl der nicht abgeführten Ladungsträger zu beobachten. Um Aufladungen zu minimieren bzw. ganz zu verhindern, gibt es mehrere Lösungsansätze, die jedoch nicht immer zu einem positiven Ergebnis führen [12].

Eine Möglichkeit, um negative Aufladungen zu minimieren, besteht darin, die Probe mit niederenergetischen positiv geladenen Ionen zu beschießen. Die Energie dieser Ionen muss klein genug sein, um die Oberfläche nicht abzutragen (siehe hierzu Kapitel **2.6.2**). Es soll lediglich ein Ladungsaustausch der positiv geladenen Ionen und den überschüssigen Ladungsträgern stattfinden. Aufgrund des experimentellen Aufbaus ist jedoch ein Beschuss der Probenoberfläche nicht während einer Messung möglich. Daher konnte diese Methode nicht angewendet werden [15].

Eine einfache Möglichkeit, die auch hier verwendet wird, ist den Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Probe zu variieren. Die Aufladung der Probe ergibt sich als Funktion der totalen Elektronen-Ausbeute. Diese setzt sich zusammen aus Anteilen der rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen. Ist die totale Elektronen-Ausbeute größer als eins, ergibt sich eine positive Aufladung der Probe. Entsprechend lädt sich die Probe bei einer Ausbeute kleiner eins negativ auf. Dabei ist eine negative Aufladung der Probe schwerer auswertbar, da eine Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen meist unberechenbar ist. So kann der Effekt auftreten, dass die Aufladung in unterschiedlichem Maß auf verschiedene AUGER-Peaks wirkt. Durch Variation des Einfallswinkels kann nun die totale Elektronen-Ausbeute so eingestellt werden, dass sich die Probe nicht auflädt oder die Aufladung zumindest minimiert wird [16]. Negative Aufladungen ergeben sich meist da-

durch, dass die mittlere freie Weglänge der hochenergetischen Primärelektronen größer ist als die der AUGER-Elektronen. Hierdurch können Sekundärelektronen in tiefen Bereichen der Schichten erzeugt werden, die aufgrund ihrer geringen freien Weglänge den Kristall nicht verlassen können. Es ergibt sich somit ein Überschuss an Ladungsträgern. Durch Vergrößerung des Einfallswinkels in Bezug auf die Oberflächen-Normale werden mehr Elektronen an der Probenoberfläche angeregt und die Eindringtiefe der Primärelektronen verringert. In diesem Fall werden also mehr Elektronen von der Oberfläche emittiert und ein Überschuss an Elektronen an der Oberfläche minimiert. Wird dieser Winkel jedoch zu groß gewählt, brechen die Peak-Intensitäten aufgrund der Oberflächenrauigkeit ein [12]. Desweiteren können sich bei zu groß gewähltem Einfallswinkel relativ zur Probennormalen positive Aufladungen der Schichten ergeben. Dies kann vereinfacht dadurch erklärt werden, dass Primärelektronen beim Ionisieren der Atome nur einen Teil ihrer Energie abgeben. Ein in diesem Atom erzeugtes Sekundärelektron kann aufgrund der geringen Eindringtiefe des Primärstrahls das Material verlassen. Werden die Primärelektronen, die einen Teil ihrer Energie bei der Ionisation abgegeben haben, im Weiteren aus dem Material herausgestreut, so ergibt sich in der Summe ein Mangel an Ladungsträgern [17]. Optimale Winkel, bei denen die Elektronenausbeute eins ist, liegen materialabhängig zwischen  $60^\circ$  und  $80^\circ$ . Die oben beschriebenen Prozesse sind in Abbildung 10 für verschiedene Winkel schematisch dargestellt.



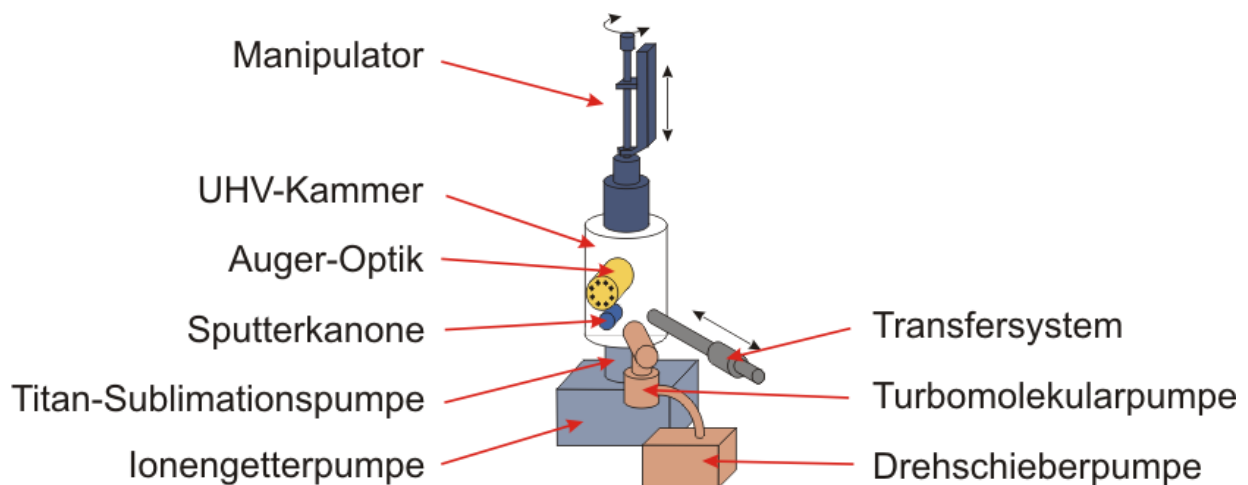
**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Prozesse bei der Aufladung von isolierenden Schichten. Dargestellt ist die negative Schichtaufladung für zu kleine Winkel und die positive Aufladung für zu große Winkel. Unter Winkeln von  $60^\circ - 80^\circ$  werden Aufladungen vermieden.

Untersuchungen zu Aufladungseffekten und die Anwendung der vorgestellten Methode zur Vermeidung dieser werden in Kapitel 4.1 diskutiert.

## 2.6 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen der Proben finden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) statt. UHV beschreibt einen Druckbereich von  $10^{-7}$  mbar bis  $10^{-11}$  mbar, der mit verschiedenen Vakuumpumpen erzeugt wird. Diese Techniken werden eingesetzt um eine Kontamination der untersuchten Proben durch im Restgas enthaltene Verbindungen zu vermeiden. Zudem wird durch die geringe Teilchendichte im UHV die mittlere freie Weglänge der Elektronen erhöht.

Der Aufbau der Vakuumkammer ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt. Die Funktionsweise des Mess-Systems und der Pumpen wird im Folgenden genauer erläutert.

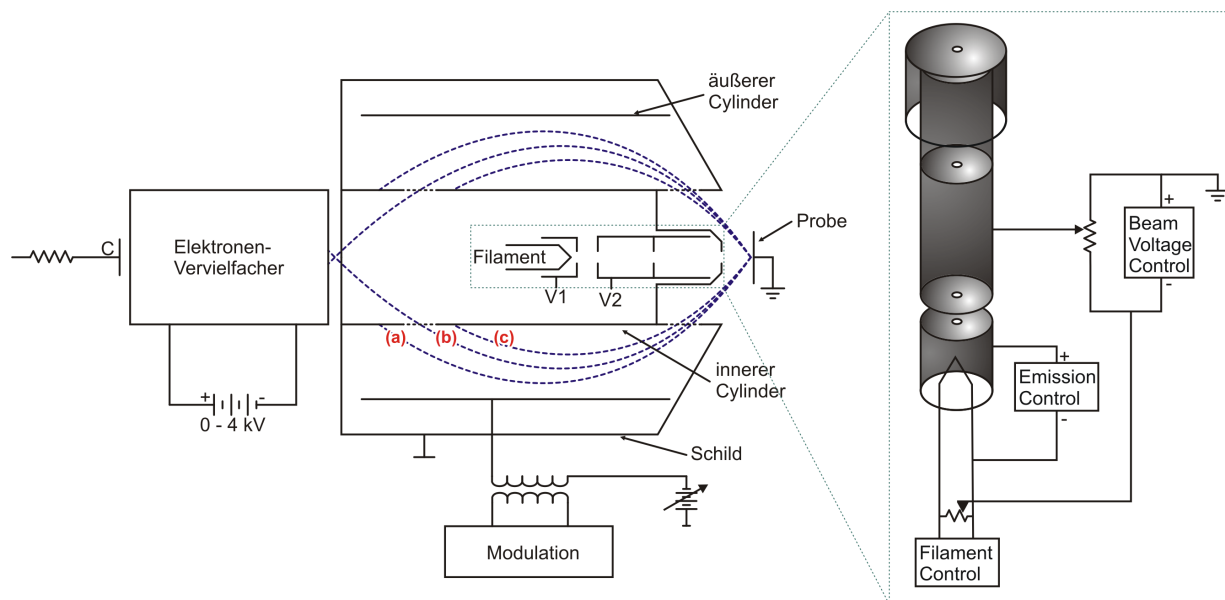


**Abbildung 11:** Schematische Zeichnung der Komponenten an der Vakuumkammer.

### 2.6.1 Auger-Mess-System

Die grundlegenden Bestandteile eines AUGER-Mess-Systems sind, wie bei allen Spektroskopie-Messaufbauten, eine Quelle zur Anregung, eine Probe und ein Analysator-Detektor-System. Prinzipiell eignet sich jede Quelle, die eine Anregung der inneren Schalen eines Atoms hervorrufen kann als Primärquelle. So sind, wie auch schon weiter oben erläutert Ionen oder auch Röntgenstrahlen hierfür geeignet. Am häufigsten werden jedoch Elektronen zur Anregung der Atome verwendet. Dabei wird mit einer Elektronen-Kanone mit Fokussier- und Ablenk-Elektroden ein Elektronenstrahl von gewünschter Intensität erzeugt (siehe Abbildung 12). So können üblicherweise Primärstrahlen mit einem Strom von bis zu  $200 \mu\text{A}$  und Elektronen-Energien von einigen Kilo-Elektronen-Volt erzeugt werden. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden an zwei verschiedenen Aufbauten durchgeführt, bei denen unterschiedliche Elektronenkanonen verwendet werden. Mit der Elektronenkanone im Messaufbau an der Universität Osnabrück wird ein Primärstrahl mit

einem Durchmesser von etwa 0,9 mm erzeugt, im Aufbau am IHP<sup>2</sup> beträgt der Strahldurchmesser nur wenige Mikrometer. Für die AUGER-Spektroskopie ist es nicht notwendig, einen homogenen Stahl zu benutzen, wodurch eine Energiefilterung entfällt. Da der Atom-Ionisations-Querschnitt bei Elektronen-Einfall im Bereich von  $10^{-20} \text{ cm}^2$  liegt und nahezu unabhängig von der Primärenergie ist, liefert diese Methode gute Ergebnisse. Wie schon weiter oben beschrieben ist der Nachteil an der AUGER-Spektroskopie, dass die AUGER-Peaks verschwindend klein im Vergleich mit dem Untergrund sind, von dem sie überlagert werden. Abhilfe schafft hier die Auswertung des differenzierten Spektrums. Ebenso beeinflussen Sekundär-Ionisationen durch rückgestreute Elektronen die AUGER-Messungen und gestalten die quantitativen Analysen als sehr schwierig.



**Abbildung 12:** Schematischer Aufbau einer AUGER-Elektronen-Optik nach [18]. Dargestellt ist die Quelle (Filament) mit elektrooptischen Fokussiereinrichtungen, die Probe und das Analysator-Detektor-System (Cylinder-Anordnung und Elektronen-Vervielfacher). Blau dargestellt ist der Weg der Elektronen durch den Cylinder-Analysator (CMA) für (a) zu große kinetische Energie der Elektronen, (b) zu den Analysatorparametern passende Energie und (c) zu geringe kinetische Energie.

Prinzipiell können mit einem AUGER-Mess-Signal alle Arten von Proben untersucht werden. Hierbei ist allerdings noch die Oberflächenrauigkeit entscheidend, da glatte Oberflächen ein deutlich schärferes Spektrum ergeben. Entscheidend ist unter anderem noch die Probenposition zum Analysator. Daher muss nach jeder Veränderung der Probenposition die Position erneut auf den elastischen Peak eingeeicht werden. Hierzu wird die Probe mit Elektronen einer bekannten Energie beschossen und der Analysator so eingestellt, dass er sensitiv für genau diese Energie ist. Der Abstand der Probe zum Analysator wird nun so lange korrigiert, bis sich im differenzierten Spektrum ein scharfer Peak bei eben die-

<sup>2</sup>Innovations for **H**igh **P**erformance Microelectronics, [www.ihp-microelectronics.com](http://www.ihp-microelectronics.com)



ser Energie abzeichnet. Hierdurch ist gewährleistet, dass für eine zu analysierende Energie auch die Elektronen mit der richtigen Energie gemessen werden.

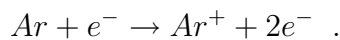
Der Aufbau einer AUGER-Elektronen-Optik ist in Abbildung 12 dargestellt. Im Inneren dieser Optik befindet sich die Elektronenkanone, mit der die Primärelektronen erzeugt werden. Diese gelangen durch Lochanoden auf die Probe, wo sie zum Beispiel gestreut werden oder durch Ionisation von Atomen Sekundärelektronen erzeugen. Die Sekundärbeziehungsweise rückgestreuten Elektronen gelangen durch ein Gitter in den Analysator. Bei beiden Aufbauten wird ein CMA (cylindrical mirror analyzer) als Analysator verwendet. Bei diesem liegen der innere Zylinder und die Probe auf gleichem Potential. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Elektronen ungehindert in den Analysator gelangen können. Zwischen dem inneren und äußeren Zylinder besteht eine Potentialdifferenz, wodurch sich ein elektrisches Feld im Inneren des Analysators ausbildet. Durch dieses Feld werden die Elektronen abgelenkt. In Abbildung 12 ist die Flugbahn für Elektronen verschiedener Energie bei fester angelegter Spannung an den äußeren Zylinder dargestellt. Im Fall (a) ist die Energie des Elektrons zu groß um durch das Feld eine genügend starke Ablenkung zu erfahren und zum Analysator zu gelangen. Im Fall (c) ist die Ablenkung zu groß, was sich aufgrund der zu geringen kinetischen Energie des Elektrons ergibt. Der Fall (b) beschreibt ein Elektron, das durch das Feld so abgelenkt wird, dass es durch ein zweites Gitter in den Detektor gelangen kann. Durch Eichen des Systems kann jeder angelegten Spannung eine entsprechende Energie zugeordnet werden, bei der Elektronen dieser Energie durch den Analysator zum Detektor gelangen. Im Detektor, einem Sekundärelektronen-Vervielfacher, nutzt man aus, dass einzelne Elektronen beim Auftreffen auf eine Metallplatte mehrere Elektronen herauslösen können, wenn sie eine ausreichend hohe kinetische Energie aufweisen. Die herausgeschlagenen Elektronen werden durch eine angelegte Spannung von einigen Kilovolt auf eine weitere Elektrode (Dynode) beschleunigt, wo wiederum weitere Elektronen auslöst werden. Nach mehreren Verstärkungsstufen entsteht so ein gut messbarer Strom. Dieser kann zusätzlich noch durch den Einsatz von Messverstärkern verstärkt werden.

Mit der oben beschriebenen Optik können sowohl nicht-differenzierte als auch differenzierte Spektren aufgenommen werden. Zur Aufnahme eines differenzierten Spektrums ( $dN/dE$ ) ist es erforderlich die Spannung des äußeren Analysator-Zylinders zu modulieren. Hierzu wird eine periodische Funktion mit einer hohen Frequenz verwendet. Hierdurch werden periodisch Elektronen eines bestimmten Energiebereichs in den Detektor abgelenkt. Die Intensität der Modulationsfunktion legt dabei die Breite dieses Bereichs fest. In einem Lock-In-Verstärker kann dann die Modulation und das Mess-Signal so verarbeitet werden, dass sich ein differenziertes Signal ergibt.

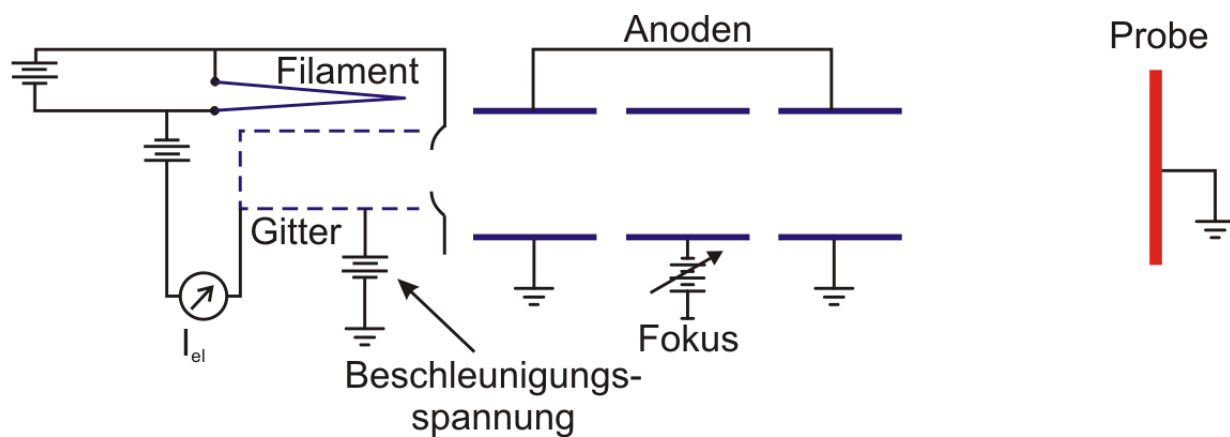
### 2.6.2 Ionenkanone

Die Ionenkanone dient dazu die Oberfläche der Probe teilweise abzutragen, um ein Tiefenprofil der Schichten zu erstellen oder Adsorbate zu entfernen. Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Zerstäuben beziehungsweise Sputtern bezeichnet. Hierzu werden ionisierte Edelgasprimärionen erzeugt, die auf die Probe beschleunigt werden. Beim Auftreffen dieser Teilchen auf die Oberfläche werden Atome oder Moleküle des Festkörpers dazu gebracht diesen zu verlassen. Ebenso kann beobachtet werden, dass bei den obersten Atomlagen eine Durchmischung der Materialien stattfindet. Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Mixing bezeichnet.

Um die Ionen zu erzeugen werden Argon-Atome durch den Beschuss mit Elektronen ionisiert. Dabei gilt

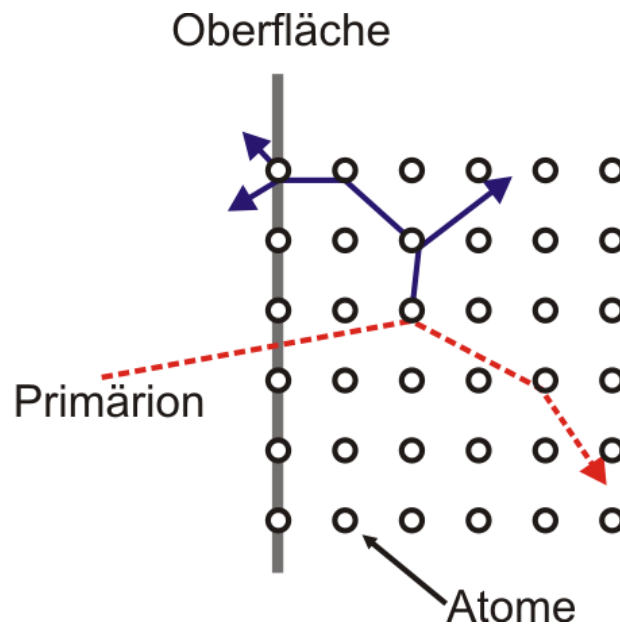


Die Argonatome gelangen in einen Gitterkäfig, der relativ zu den Anoden auf positivem Potential liegt (vergleiche Abbildung 13). In diesem Bereich werden die Atome durch Elektronen, die an einem Filament erzeugt werden, ionisiert. Aufgrund des negativen Potentials der Anoden in Bezug auf den Gitterkäfig werden die Ionen zur Anode hin beschleunigt. Es stehen insgesamt drei Lochanoden zur Verfügung. Die äußeren dienen lediglich der Beschleunigung der Ionen und liegen daher auf dem Potential der Masse. Durch Anlegen einer positiven Spannung an der mittleren Anode kann der Primärstrahl aus Argon-Ionen fokussiert werden.



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Ionenkanone.

Die Wechselwirkung der hochenergetischen Ionen mit den Atomen der Schichten können durch verschiedene Modelle erklärt werden. Bei den verwendeten Energien von 850 eV (an der Universität Osnabrück) beziehungsweise 1 keV (am IHP in Frankfurt/Oder) lassen sich die Prozesse mit dem Stoßkaskaden-Modell erklären. Dieses beschreibt Prozesse für Primärionen im Energiebereich zwischen 100 eV und 10 keV. Hierbei wird angenommen, dass das eintreffende Primärion ein Atom des Kristalls aus seinem Gitterplatz heraus schlägt. Nach diesem Stoß fliegen das Ion und das herausgeschlagene Teilchen in verschiedene Richtungen weiter und regen weitere Teilchen an. Dieser Prozess wird solange weiter vollzogen, bis die Energie der freien Teilchen nicht mehr ausreicht weitere Teilchen aus dem festen Kristallgitterplatz zu entfernen. Es bildet sich eine Kaskade aus, an der mit fortschreitender Zeit immer mehr Teilchen mit abnehmender Energie teilhaben. Betrachtet man die Bewegungsrichtungen der freien Teilchen, so stellt man fest, dass sich ein Teil in Richtung Oberfläche bewegt. Ist die kinetische Energie dieser Teilchen groß genug, können sie den Kristall verlassen. Hierdurch wird die Oberfläche abgetragen. Da sich andere aber auch in Richtungen von der Oberfläche weg bewegen, gelangen sie in tiefere Schichten. Hierdurch entsteht das schon oben angeführte Mixing der Schichten, wobei Atome, die sich in oberflächennahen Bereichen befinden, durch einen Energieübertrag in tiefere Bereiche der Schicht getrieben werden [19].

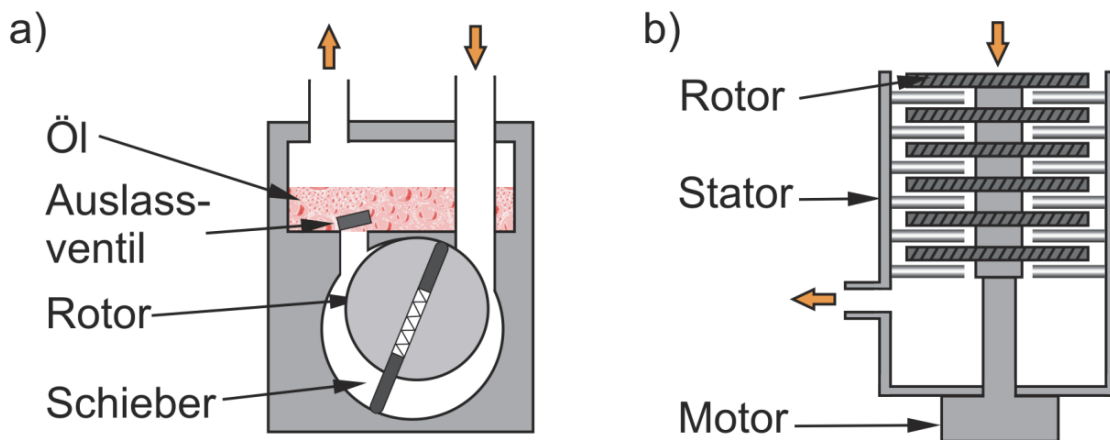


**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der Mechanismen bei einer Stoßkaskade.

### 2.6.3 Ultrahochvakuum-Pumpen

Um in der Messapparatur ein Ultrahochvakuum zu erzeugen, werden verschiedene Pumpentypen verwendet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen werden mehrere Typen von Pumpen eingesetzt, deren Arbeitsbereich jeweils in einem anderen Druckbereich liegt.

Die Drehschieberpumpe erzeugt ein Vorvakuum von bis zu  $10^{-3}$  mbar. Sie arbeitet nach dem Prinzip der Verdrängung. Gas gelangt über den Einlass in den Raum zwischen Rotor und Schieber (vergleiche Abbildung 15 a)). Durch die Drehung des Rotors in dieser Pumpe wird das Gas verdichtet und entweicht über das Auslassventil. Das in der Pumpe eingesetzte Öl dient zum einen zum Schmieren der Komponenten zum anderen zum Abdichten. Das Pumpvermögen der verwendeten Drehschieberpumpe von Ilmvac (Typ: PK 8 Dp) beträgt 2,4 l/s.

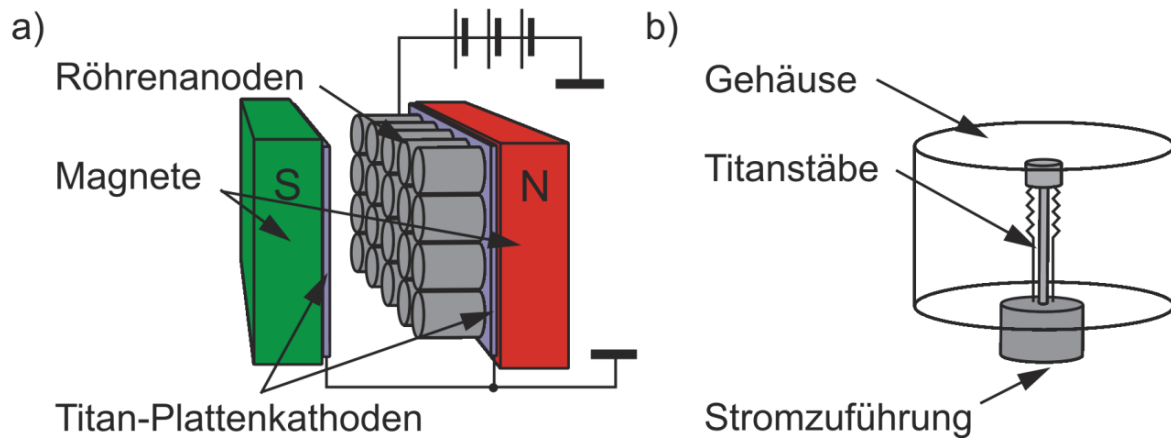


**Abbildung 15:** Schematische Darstellung einer Drehschieberpumpe a) und einer Turbomolekularpumpe b).

Die Turbomolekularpumpe arbeitet in einem Druckbereich von  $10^{-2}$  mbar bis  $10^{-10}$  mbar. Das verwendete System von Pfeiffer (Typ: TPU 170) hat dabei ein Pumpvolumen von 170 l/s (für Luft). Der Wirkungsgrad richtet sich nach der Art der gepumpten Moleküle. Schwere Verbindungen wie  $N_2$  können einfacher gepumpt werden als leichte (wie  $H_2$ ). Ein Schematischer Aufbau dieser Pumpenart ist in Abbildung 15 b) dargestellt. Die Pumpe besteht aus einem System von Rotoren mit Schaufelblättern, die mit bis zu 1600 Hz rotieren. Durch die Rotation werden die Moleküle des Gases beschleunigt und durch die Auslassöffnung herausgedrückt.

Zur Erzeugung von Drücken von  $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-11}$  mbar wird die Ionengetterpumpe verwendet. Hierbei werden Elektronen beschleunigt (siehe Abbildung 16 a)). Diese ionisieren das Restgas, welches durch ein Magnetfeld auf Titan beschichtete Plattenkathoden

beschleunigt wird. Beim Auftreffen geben die Ionen ihre Energie an das Titan ab. Dieses wird zunächst zerstäubt und lagert sich dann wieder auf der Oberfläche ab, wodurch die an der Oberfläche befindliche Moleküle völlig bedeckt werden. Mit der verwendeten Ionengetterpumpe der Firma Leybold-Heraeus wird bezogen auf Luft ein Saugvermögen von 500 l/s erreicht. Für Edelgas, das nur schwer ionisiert werden kann, ergibt sich ein Wert von (5 - 50) l/s.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung einer Ionengetterpumpe a) und einer Titan-Sublimationspumpe b).

In der Titan-Sublimationspumpe werden kleine Titanpartikel durch Verdampfen eines Titan Filaments erzeugt. Diese legen sich als Film auf den Wänden der Pumpe ab. Auf diesem Film adsorbieren vornehmlich aktive Bestandteile des Restgases (zum Beispiel  $O_2$  und  $H_2$ ), die dann in den Film hineindiffundieren. Der schematische Aufbau dieser Pumpe ist in Abbildung 16 b) dargestellt. Mit dieser Pumpenart kann ein Druck von bis zu  $10^{-12}$  mbar erreicht werden. Dabei beträgt das Pumpvermögen der verwendeten Titan-Sublimationspumpe Leybold-Heraeus, Typ: V150-2 etwa 3500 l/s.

## 2.7 Materialsystem

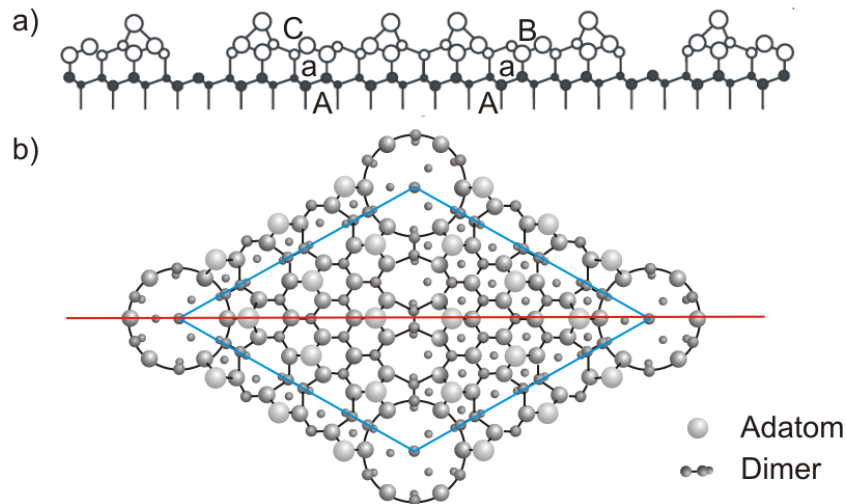
Im Folgenden sollen die grundlegenden Eigenschaften des untersuchten Materialsystems aufgezeigt werden. Untersucht werden im Rahmen dieser Arbeit dünne Praseodymoxydschichten auf Silizium(111) sowie zusätzlich aufgebraute Yttriumoxydschichten.

### 2.7.1 Silizium

Silizium ist ein Element der vierten Hauptgruppe und kristallisiert bei Raumtemperatur in der Diamantstruktur. Diese lässt sich durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) mit zwei-atomiger Basis beschreiben. Die Basen der fcc-Gitter sind dabei um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben. Die kubische Gitterkonstante der Diamantstruktur beträgt bei Raumtemperatur  $5,431 \text{ \AA}$ , wodurch sich entlang der  $[111]$ -Richtung

ein Doppellagen-Abstand von 3,136 Å ergibt [20].

Durch Spalten des Silizium-Kristalls entlang der (111)-Ebene entstehen ungesättigte Bindungen. Für Temperaturen unterhalb 380°C bildet sich daher eine energetisch günstigere (2x1)-Überstruktur aus. In einem Temperaturbereich von 380°C bis 850°C formt sich eine stabilere (7x7)-Überstruktur (siehe Abbildung 17). Erhitzt man den Kristall auf mehr als 850°C geht die (7x7)-Überstruktur in eine (1x1)-Überstruktur über [21].



**Abbildung 17:** Aufsicht auf die Si(111) 7x7 Überstruktur (*unten*) sowie Schnitt entlang der gestrichelten Linie (*oben*) (Abbildung nach [21]).

### 2.7.2 Praseodymoxid auf Silizium(111)

Praseodym (Pr) gehört zu den Metallen der Seltenen Erden. Die Oxide dieser Elemente werden als Sesquioxide bezeichnet und bilden Phasen mit Verhältnissen von 1:1 bis 1:1,5 aus. Für Te, Ce sowie das untersuchte Pr sind zudem noch Oxide mit einem Verhältnis von bis zu 1:2 bekannt. Die Phasen dieser Oxide können aufgrund der hohen Sauerstoff-Mobilität im Festkörper durch thermische Behandlung ineinander umgewandelt werden. Ebenfalls ist bei der Überführung des Oxides in eine andere Struktur der Sauerstoffpartialdruck relevant. Eine Übersicht über die Oxidationsstufen des Praseodymoxid wird in Abbildung 18 gezeigt [22].

Für Seltene-Erd-Oxide des Typs  $X_2Y_3$  bilden sich typischerweise drei Basisstrukturen aus. Diese werden durch die Typen A (hexagonal), B (monoklin) und C (kubisch) charakterisiert. Praseodymoxid weist nur die Strukturen des des Typs A und C auf (siehe Abbildung 19).

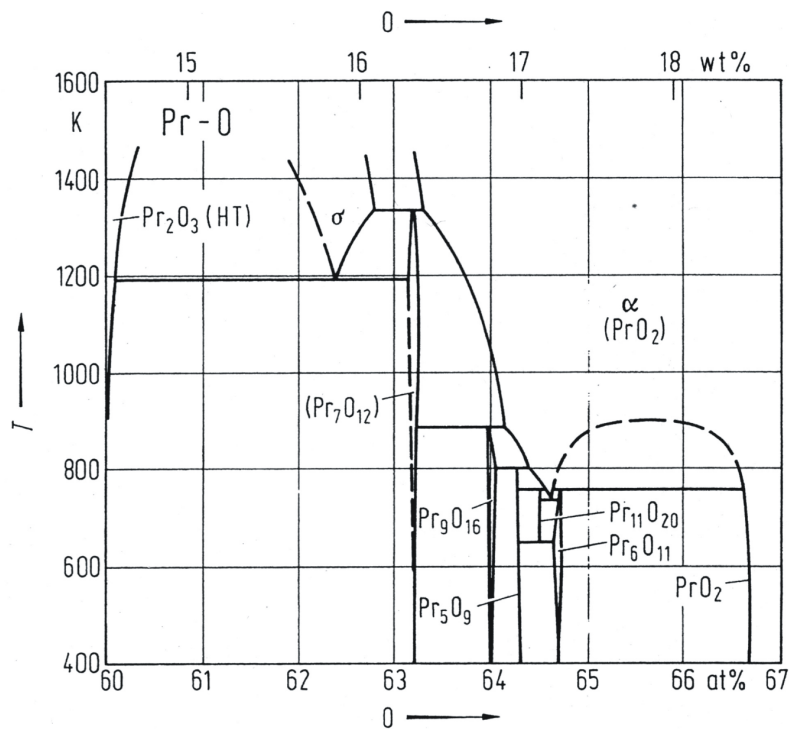


Abbildung 18: Phasendiagramm des Praseodymoxids. [23]

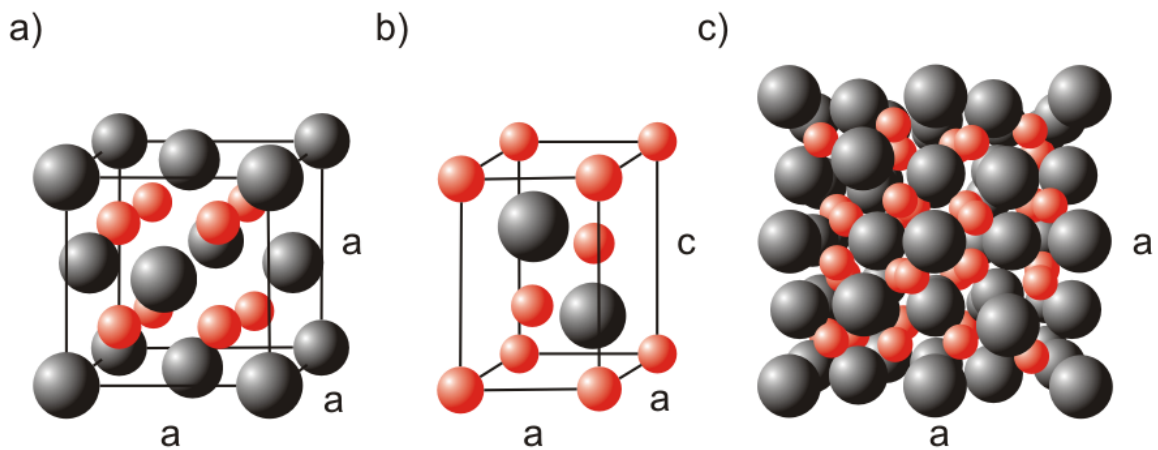
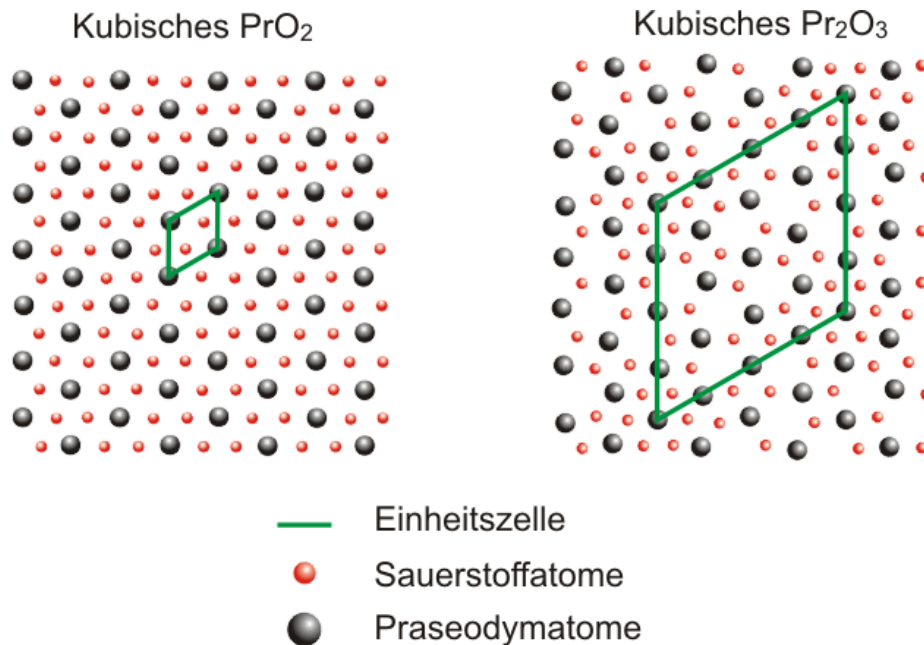


Abbildung 19: Dreidimensionale Ansicht der Einheitszellen verschiedener Praseodymoxid-Strukturen a) kubisches PrO<sub>2</sub>, b) hexagonales Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) kubisches Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rot: Sauerstoffatome, schwarz: Praseodymatome.

Hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  kann durch typische Aufdampfverfahren wie MBE<sup>3</sup> auf Silizium(111) aufgewachsen werden. Es wächst dabei entlang der (0001)-Richtung auf. Die Oberfläche ist zunächst pseudomorph. Die Oberflächeneinheitszelle passt sich während des Aufwachsens der unrekonstruierten Siliziumeinheitszelle an. Dabei verschwindet die (7x7)-Überstruktur des Substrats. Ab einer Schichtdicke von etwa 3 nm relaxiert das Oxid in Richtung der Kristallstruktur ( $a = 3,859 \text{ \AA}$ ). Für Schichtdicken ab 4,2 nm ist ein Übergang vom hexagonalen hin zum kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu beobachten [24].

Kubisches  $\text{PrO}_2$  bildet eine Fluoridstruktur aus. Die Einheitszelle besteht dabei aus vier Praseodym- und acht Sauerstoffatomen. Die Gitterkonstante beträgt  $a = b = c = 5,39 \text{ \AA}$ . Diese Phase kann aus hexagonalem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in einer Sauerstoffatmosphäre unter Zufuhr von Wärme erzeugt werden. Der A-Typ des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bildet eine Struktur mit einer Einheitszelle bestehend aus zwei Praseodym- sowie drei Sauerstoffatomen aus. Die Gitterkonstante beträgt  $a = b = 3,86 \text{ \AA}$  und  $c = 6,01 \text{ \AA}$ .



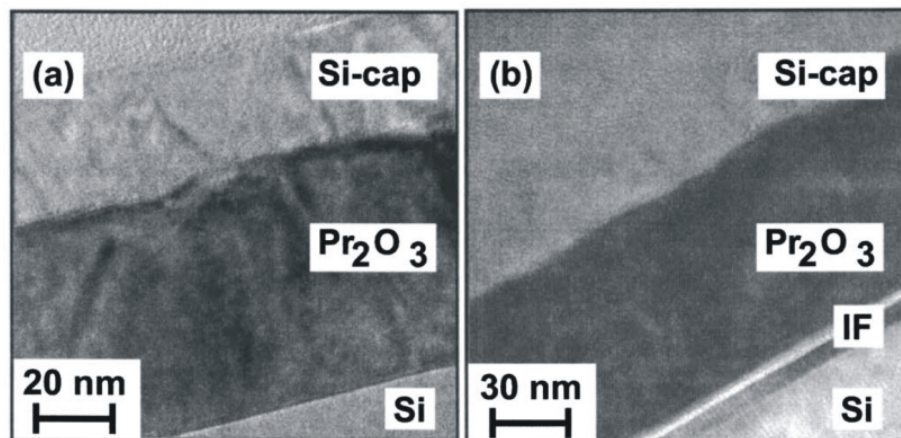
**Abbildung 20:** Aufsicht auf die Gitterstruktur von kubischem  $\text{PrO}_2$  und kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Das kubische  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (C-Typ) besitzt eine Fluoridstruktur, aus der ein Viertel der Sauerstoffatome entfernt wurden. Hieraus ergibt sich eine Verminderung der Symmetrie und somit eine größere Einheitszelle, die 32 Praseodymatome und 48 Sauerstoffatome enthält (vergleiche Abbildung 20). Die Gitterkonstante beträgt hier  $a = 11,15 \text{ \AA}$  und ist somit 2,6% größer als die doppelte Gitterkonstante des Si(111). Kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wird nicht direkt auf Silizium(111) aufgewachsen. Um diese Struktur zu erzeugen wird hexagonales

<sup>3</sup>Molecular Beam Epitaxie



$\text{Pr}_2\text{O}_3$  auf das Substrat aufgebracht. Dieses ist bei Raumtemperatur metastabil, wodurch der Übergang zur kubischen Phase möglich wird. Hierzu wird ein Film aus hexagonalem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  auf das Silizium aufgebracht. Dieses System wird dann bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck (zum Beispiel in Stickstoffatmosphäre) getempert. Durch die thermische Behandlung sowie den geringen Sauerstoffanteil in der Umgebung wird die Umwandlung zur kubischen Struktur begünstigt. Wie aus Abbildung 18 hervorgeht, kann entsprechend dem vorgestelltem Verfahren unter hohem Sauerstoffpartialdruck die  $\text{PrO}_2$ -Phase erzeugt werden. Bei diesen Temper-Vorgängen bildet sich zwischen Silizium und Praseodymoxid ein Interface aus (vergleiche Abbildung 21), welches experimentell in Kapitel 5.1 genauer untersucht wird.



**Abbildung 21:** TEM-Aufnahme einer Praseodymoxidschicht auf Silizium(111) mit Silizium-Capping. Querschnitt für a) hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , b) kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Für kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bildet sich durch das Tempern ein Interface (IF) aus [25].

### 2.7.3 Yttriumoxid

Yttrium (Y) ist der chemischen Gruppe der Übergangsmetalle zuzuordnen. Wie beim Praseodymoxid können die Oxide des Yttriums in verschiedenen Stöchiometrien und Strukturen auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit werden Schichten untersucht, bei denen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  aufgebracht wird. Beim Aufwachsen des Yttriumoxids mittels MBE bildet sich eine einkristalline kubische Struktur des C-Typs aus. Diese besitzt wie auch der C-Typ des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  eine Fluoridstruktur und wächst auf Praseodymoxid in  $[111]$ -Richtung auf. Die Gitterkonstante des kubischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beträgt  $a = 10,60 \text{ \AA}$ , wodurch sich im Vergleich zur doppelten Gitterkonstante ( $2a = 10,86 \text{ \AA}$ ) des Si(111) eine Fehlanpassung von 2,4% ergibt. Im Vergleich zum kubischen Praseodymoxid, auf welches die Yttriumoxidschicht aufgedampft wird, beträgt die Gitter-Fehlanpassung somit 5,0%. Die Einheitszelle des Yttriumoxids ist dabei gleich mit der des kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , wobei die Praseodymatome durch Yttriumatome zu ersetzen sind (vergleiche Abbildung 20).

### 3 Mess-Software und Controller

Ein Teil dieser Diplomarbeit besteht aus der Umrüstung der Mess-Elektronik. Hierzu wird eine Software entwickelt, die die Kommunikation zwischen dem PC und einem Mess-Interface (Controller) zur Mess-Steuerung und -Datenaufnahme sicherstellt.

Der verwendete Controller wurde in Zusammenarbeit mit der zentralen Elektronikwerkstatt entwickelt. Hierbei sind zwei DAC (Digital-Analog-Converter) mit einer digitalen Auflösung von 16 Bit vorgesehen, mit denen Informationen vom PC an das Mess-System übertragen werden können. Mit einem dieser beiden Kanäle wird die Energie für den Analysator festgelegt. Über vier ADC-Kanäle (Analog-Digital-Converter), welche eine digitale Auflösung von 12 Bit besitzen, können die Mess-Signale mit dem PC ausgelesen werden. Mit diesen Anschlüssen wird im Experiment das Mess-Signal am Lock-In-Verstärker und der Probenstrom aufgenommen. Hierbei ergeben sich im Experiment verschiedene Genauigkeiten, für das Setzen und Auslesen von Werten, die von den angeschlossenen Mess-Komponenten abhängen. Die maximale Auflösung bezüglich dieser Komponenten kann der Tabelle 2 entnommen werden.

Kanal	digitale Auflösung	Nutzungsbereich	technische Auflösung
DAC	16 Bit	Elektronenenergie	0,053 eV
ADC	12 Bit	Probenstrom	0,010 $\mu A$
		Lock-In-Signal	0,005 V

**Tabelle 2:** Digitale Auflösung des verwendeten Controllers, sowie der Einsatzbereich der Anschlüsse im Experiment. Zusätzliche Angabe der maximalen experimentellen Auflösung der Converter.

Das Messprogramm zur Ansteuerung dieses Controllers wird in Matlab<sup>4</sup> entwickelt. Dabei wird über eine „Virtuelle Serielle Schnittstelle“ (VSP) eine Verbindung zwischen PC und Controller hergestellt. Die Nutzung eines VSP hat den Vorteil, dass die Geräte über einen gängigen USB-Anschluss verbunden werden, die Ansteuerung des Systems hingegen über serielle Kommandos erfolgen kann. Die Konvertierung des Datentransfers von den genutzten „seriellen“ Befehlen zu den USB spezifischen wird durch den Geräte-Treiber sicher gestellt. Zur einfachen Benutzung des Mess-Signals wurde eine grafische Benutzeroberfläche (GUI) erstellt. Da die Matlab-Funktionen zur Erstellung solcher Oberflächen stark begrenzt sind, werden nicht vorhandene Funktionen in Java implementiert und in den Matlab-Code eingebettet.

---

<sup>4</sup>Matlab Version R2007a, [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com)

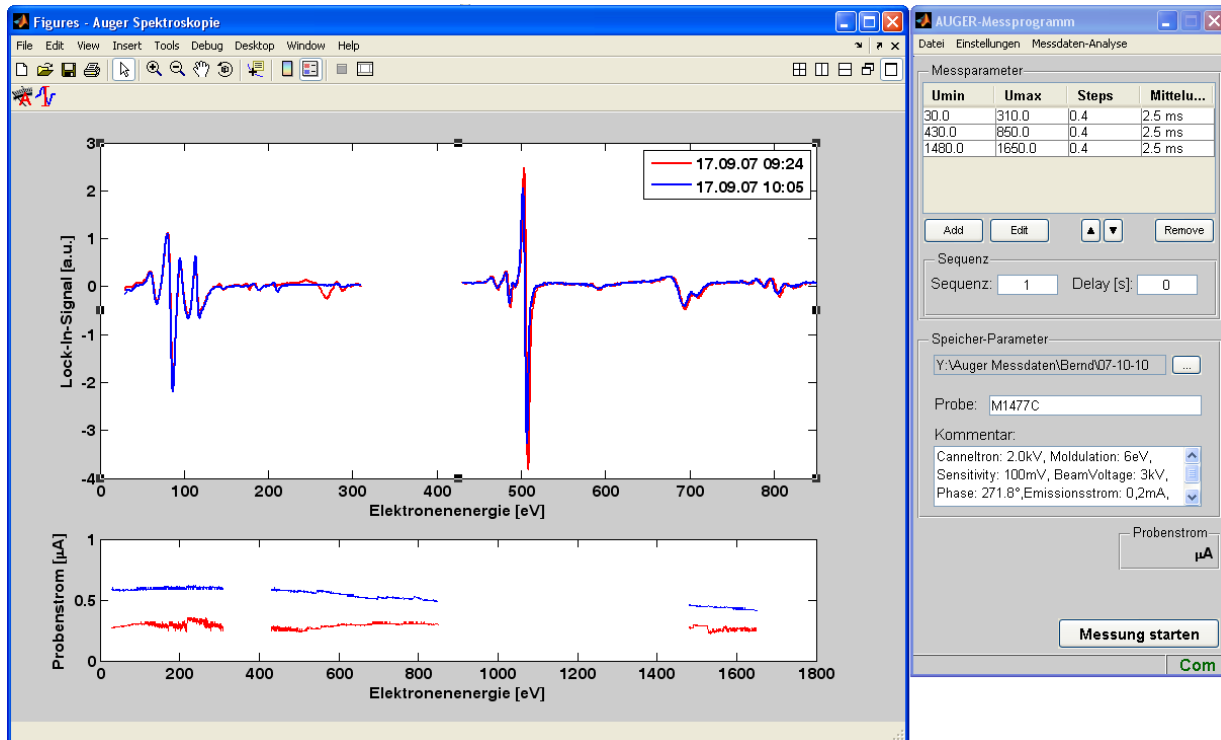
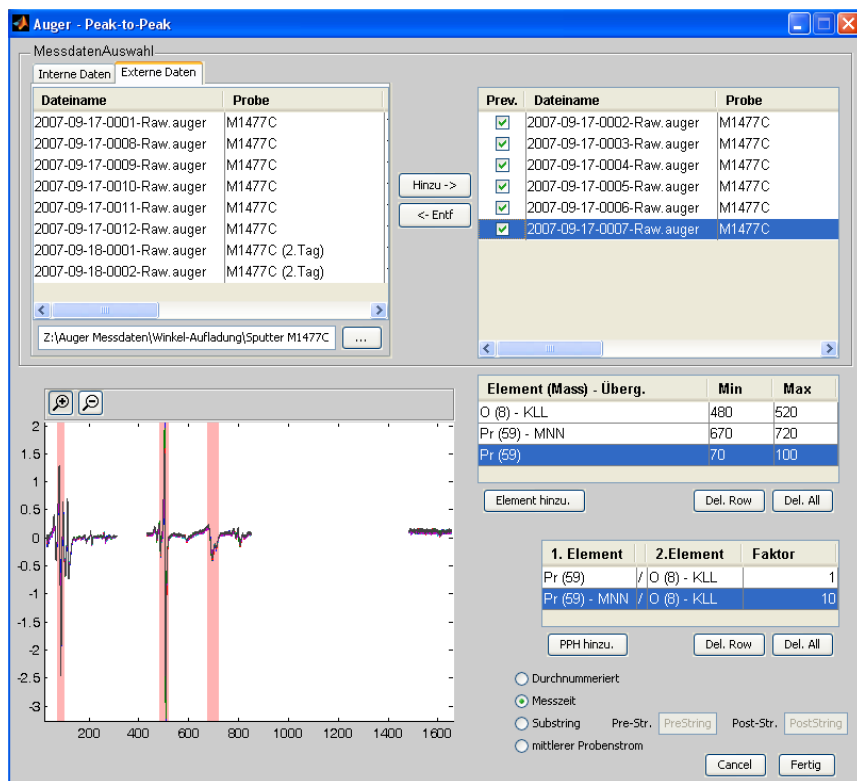


Abbildung 22: Hauptfenster der Mess-Software.

Das Programm ist in zwei Programmfenster aufgeteilt (siehe Abbildung 22). In dem einen Fenster mit dem Titel „AUGER-Messprogramm“ kann der Benutzer die Messparameter eingeben. In dem anderen („Figures - Auger Spektroskopie“) werden die Mess-Signale grafisch dargestellt. Die Aufteilung der Parametereingabe und der Visualisierung der Mess-Signale in zwei Bereiche hat dabei den Vorteil, dass gemessene Daten direkt in einem von Matlab unterstützten Grafik-Format abgespeichert werden können. Zusätzlich werden die Messdaten im ASCII-Format mit den zugehörigen Messparametern abgespeichert.

Der Benutzer wird vor der Messung aufgefordert den zu spektroskopierenden Messbereich zu spezifizieren. Hierbei können mehrere Bereiche eingegeben werden, die für die Untersuchung relevant sind. Die Eingabe erfolgt über eine Maske, die über die Schaltfläche „Add“ aufgerufen wird. Hierzu muss das zu messende Energieintervall, die Schrittweite und die Integrationszeit des Mess-Signals im ADC<sup>5</sup> vorgegeben werden. Des Weiteren können mit der Software Sequenzen aufgenommen werden. Dies bedeutet, dass die vorgegebenen Energiebereiche der Sequenzanzahl entsprechend oft gemessen werden. Mit dieser Funktion kann zum Beispiel die zeitliche Veränderung der Probe unter Elektronen-Beschuss und beim Tempern untersucht werden. Durch einen Umbau der Komponentenordnung in der Vakuum-Kammer wäre es ebenfalls möglich die Probeneigenschaften beim Aufdamp-

<sup>5</sup>Das Signal-Rausch-Verhältnis wird größtenteils von der Integrationszeit am Lock-In-Verstärker bestimmt. Zusätzlich steht allerdings noch eine weitere Mittelung durch den Controller zur Verfügung.

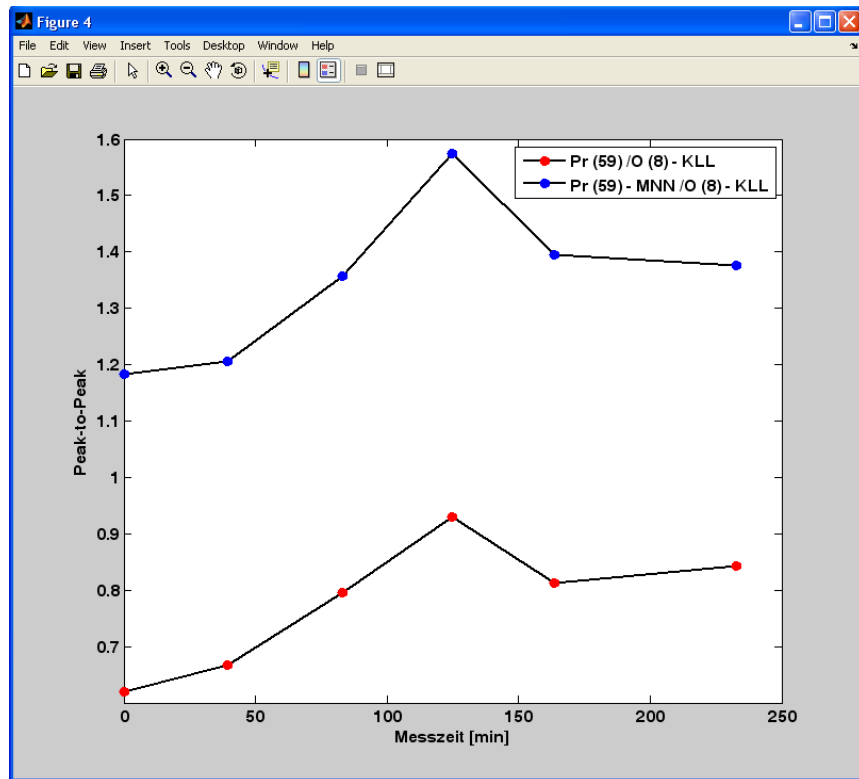


**Abbildung 23:** Grafische Oberfläche zur Berechnung von Peak-to-Peak-Verhältnissen aus aufgenommenen Spektren.

fen zu analysieren. Zusätzlich zu den genannten Eingaben können noch Parameter wie der Probenname und für den Benutzer wichtige Informationen in Form eines Kommentars angegeben werden. Diese Parameter werden, wie auch die übrigen, bei jeder Messung automatisch in einer fortlaufend nummerierten Datei im angegebenen Verzeichnis gespeichert.

Die Mess-Signale werden dynamisch während der Messung im linken Programm-Fenster (siehe Abbildung 22) dargestellt. Im oberen Bereich wird dabei das Elektronen-Intensitäts-Signal, im unteren der Probenstrom dargestellt. Die Achsen, in denen der Probenstrom visualisiert wird, können vom Benutzer ausgeblendet werden, falls kein Probenstrom gemessen wird. Jede Messung wird zum besseren Vergleich der Daten in einer anderen Farbe dargestellt und in der Legende mit ihrem Zeit-Stempel aufgeführt.

Zur Auswertung der gemessenen Spektren auf Konzentrationsverhältnisse der enthaltenen Elemente wurde ein zusätzliches Programm entwickelt, das direkt aus dem oben beschriebenen Messprogramm heraus aufgerufen werden kann. Für die Auswertung wird dem Benutzer dabei erneut ein GUI zur vereinfachten Parametereingabe angeboten (vgl. Abbildung 23). Hierbei kann der Benutzer gerade gemessene Daten (interne Daten) aus dem Messdatenfenster, sowie zuvor gespeicherte Daten (externe Daten) zur Analyse auswählen.



**Abbildung 24:** Beispiel für die Auswertung der Peak-to-Peak-Verhältnisse in einer Sequenzmessung mit der vorgestellten Software.

Zur Auswertung der Verhältnisse muss der Energiebereich ausgewählt werden, in dem die Peak-to-Peak Höhe eines charakteristischen Signals berechnet werden soll. Das Spezifizieren dieses Bereichs kann über implementierte Standard-Bereiche erfolgen. Hierzu muss der Benutzer lediglich ein Element und den Übergang auswählen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit Bereiche, die nicht im Programm vorgesehen sind, selbst anzugeben sowie vordefinierte Bereiche anzupassen. Im Folgenden ist der Benutzer dazu aufgefordert die zu bildenden Peak-to-Peak-Verhältnisse sowie die dabei zu berücksichtigenden Sensitivitäten-Verhältnisse anzugeben.

Die Auswertung der Spektren ist auf verschiedene Arten möglich. Zum einen kann die Auftragung der Verhältnisse über eine einfach durchnummerierte Achse erfolgen. Des Weiteren ist es möglich die Verhältnisse bezüglich der Messzeit zu betrachten. Dies ist vor allem bei der Betrachtung der zeitlichen Veränderung von Proben unter Elektronen-Beschuss sinnvoll und ist in Abbildung 24 exemplarisch dargestellt. Zudem ist der Auftrag über einen numerischen Teilausdruck im Kommentar (zum Beispiel die Angabe einer Temperatur) sowie ein Auftrag über den mittleren gemessenen Probenstrom möglich.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Funktionen, sind noch weitere Programmteile in die

Software implementiert, die an dieser Stelle nicht detailliert erwähnt werden. Dabei sind unter anderem Funktionen zum Differenzieren und Integrieren der Messdaten enthalten. Ebenso steht ein Programmteil zur Verfügung, der das Positionieren der Probe vor der AUGER-Optik erleichtert. Die genaue Beschreibung dieser und weiterer Funktionen sowie Erläuterungen zum Quellcode werden in einer Dokumentation zusammengefasst, die nach Abgabe dieser Arbeit angefertigt wird.

## 4 Messungen an Praseodymoxid-Proben an der Univ. Osnabrück

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die in dieser Arbeit untersuchten Proben anhand ihrer Eigenschaften benannt. Der Probenname wird dabei aus dem nicht oxidischen Element der obersten Schicht und der Schichtdicke zusammengesetzt. Nachfolgend wird die Temperatur bei der eine Phasenumwandlung durchgeführt wurde sowie die dabei vorliegende Umgebung (N für  $N_2$  und O für  $O_2$ ) angegeben. Sollten mehrere Proben untersucht werden, die unter gleichen Bedingungen präpariert werden, wird dies durch hinzufügen eines Buchstabens am Ende des Probennamens ausgedrückt. Beispiel:

Material	Schichtdicke [nm]	Temperatur [°C]	Umgebung	Probenname
Pr	10	600	$O_2$	Pr10-600-O

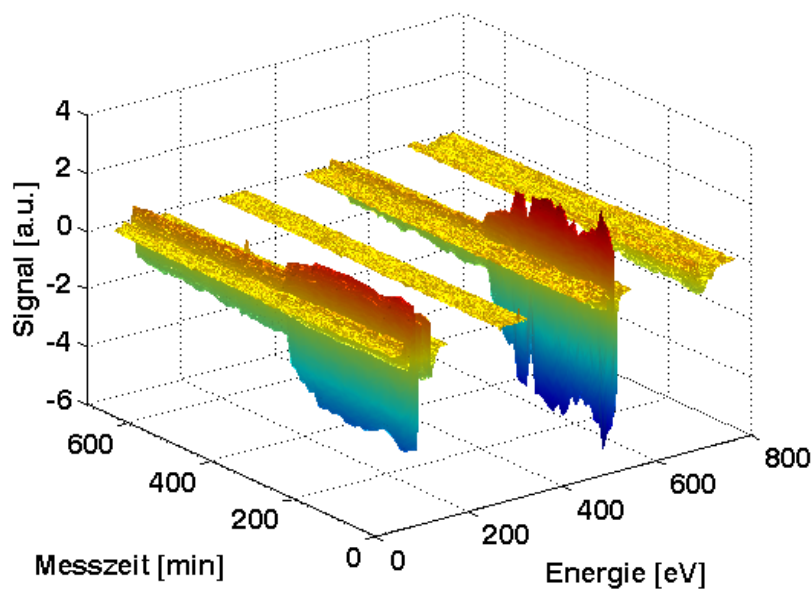
Eine tabellarische Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen und die offiziellen Probenamen sowie deren Präparation ist im Anhang **A.1** aufgeführt.

### 4.1 Untersuchungen zur Oxidationsstufe

Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die sich bei der Untersuchung von Praseodymoxid-Schichten verschiedener Oxidationsstufen mit AES ergeben. Dabei sollte anhand von aufgenommenen Spektren die Konzentration des Praseodyms und des Sauerstoffs in den Proben analysiert werden, wodurch Rückschlüsse auf die Kristallstruktur der Schichten gezogen werden können. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Praseodymoxids eine chemische Verschiebung der Signale messen lässt. Da diese Verschiebung vermutlich klein gegenüber dem Fehler der Peak-Positions-Bestimmung ist, werden mehrere Spektren der Probe unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Aus der Mittelung über die Positionen der charakteristischen Peaks sollte sich eine ausreichende Genauigkeit ergeben, um eine chemische Verschiebung zu erkennen.

Zunächst wird hierzu die Probe Pr10-600-O/A spektroskopiert. Hierbei handelt es sich um eine 10 nm dicke hexagonale  $Pr_2O_3$ -Schicht, die auf Si(111) aufgebracht wird. Durch Tempern der Probe in 1 bar Sauerstoff Atmosphäre rekristalliert die Struktur des Praseodymoxids in einer kubischen  $PrO_2$ -Phase.

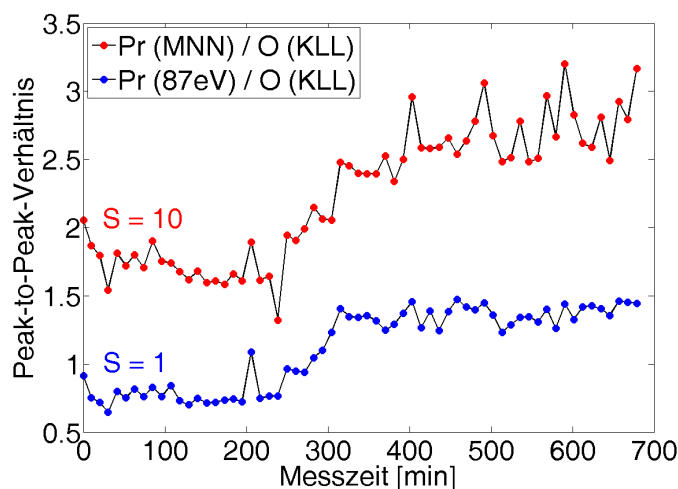
Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung werden Energiebereiche um das charakteristische Signal des Praseodyms bei 87 eV sowie das hohenenergetische bei 699 eV in mehreren Messungen analysiert. Zudem wird das Sauerstoff-(KLL)-Signal bei 507 eV und das signifikante Kohlenstoff-Signal bei 272 eV aufgenommen. Der Signalverlauf während dieser Messungen ist in Abbildung 25 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass sich die Signal-



**Abbildung 25:** Signalverlauf des charakteristischen Pr(87eV)-, C(KLL)-, O(KLL)- und Pr(MNN)-Signals während der Messung an der Probe Pr10-600-O/A.

Intensitäten nach einer Messzeit von etwa 200 min stark verringern. Dies könnte auf einen instrumentellen Fehler der Messapparatur zurückzuführen sein. Die Auswirkungen dieses Effekts auf die Peak-to-Peak-Verhältnisse sind in Abbildung 26 aufgezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Verhältnisse sich ebenfalls nach einer Zeit von 200 min vergrößern. Da die Verhältnisse nicht zeitlich konstant sind, können diese Werte nicht dazu genutzt werden, um sie mit den Verhältnissen anderer Proben zu vergleichen. Ebenso geht hieraus hervor, dass die Peak-to-Peak-Verhältnisse unter Verwendung der relativen Sensitivitätsfaktoren (nach Abbildung 8) nicht dem Verhältnis von Praseodym zu Sauerstoff in einer Schicht mit kubischem  $\text{PrO}_2$  entsprechen. Dies könnte unter anderem auf systematische Fehler zurückzuführen sein. Es wäre jedoch auch möglich, dass die relativen Sensitivitäten bei der Ermittlung des Konzentrations-Verhältnisses von Praseodym zu Sauerstoff falsche Ergebnisse liefern. Daher werden alle Messungen in den folgenden Abschnitten nur auf das Verhältnis der Intensitäten (Peak-to-Peak-Verhältnis) ausgewertet und der Sensitivitätsfaktor mit angegeben.





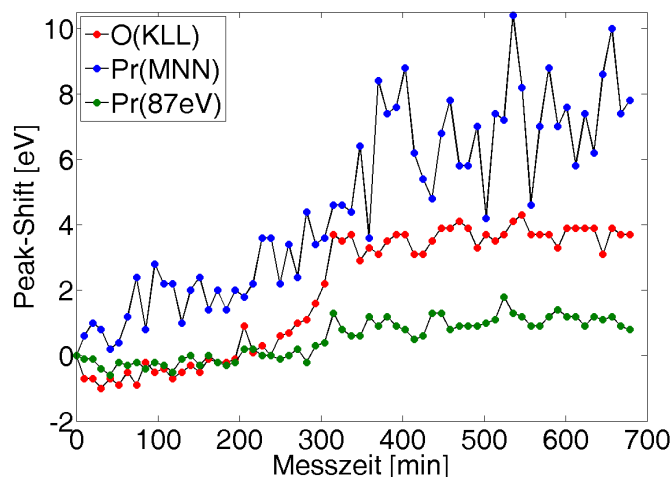
**Abbildung 26:** Peak-to-Peak-Verhältnisse von Pr(MNN) zu O(KLL) und Pr(87eV) zu O(KLL) während der Messung zur Probe Pr10-600-O/A unter Verwendung der angegebenen Sensitivitätsfaktoren  $S$ .

Betrachtet man die Energien der charakteristischen AUGER-Elektronen für Praseodym und Sauerstoff, so stellt man fest, dass sich die Peaks mit der Zeit zu größeren Energien verschieben. Die Verschiebung der Signale ist in Abbildung 27 dargestellt. Hieraus geht hervor, dass der Shift nicht nur von der Messzeit, sondern auch von der Energie der AUGER-Elektronen abhängt. Für den niederenergetischen Praseodym-Peak bei 87 eV verschiebt sich das Signal innerhalb der Messzeit von etwa 700 min nur um 1 eV zu größeren Energien. Das charakteristische Sauerstoff-(KLL)-Signal verschiebt sich in der gleichen Zeit um etwa 4 eV, das Pr(MNN)-Signal um etwa 8 eV. Aufgrund der zeitabhängigen Verschiebung der charakteristischen Signale kann keine Aussage über eine chemische Verschiebung für die unterschiedlich präparierten Praseodymproben getroffen werden. Da der Shift zudem energieabhängig ist, liegt wahrscheinlich ein systematischer Fehler vor. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich durch ein Erwärmen von elektronischen Bauteilen in der Steuerelektronik die Einstellungen zur Kalibrierung der Analysatorspannung ändern.

Es zeigt sich, dass dieser Effekt dadurch vermieden werden kann, dass die Apparatur einige Zeit vor der eigentlichen Messung in Betrieb genommen wird. Zusätzlich ist es hierbei sinnvoll die Steuerelektroniken zu kühlen. Durch diese Maßnahmen wird zudem verhindert, dass sich die Signalintensität, wie oben gezeigt, spontan verringert.

Trotz dieser Maßnahmen ist weiterhin eine Verschiebung der Signale bei der Untersuchung der Praseodym-Schichten zu messen, der allerdings nicht energieabhängig ist. Da es sich bei dem untersuchten System um einen Isolator mit einer Energiebandlücke von 3,9 eV handelt, könnte dies auf Aufladungseffekte hindeuten, die durch den Beschuss der Probe mit Elektronen hoher Energie entstehen. Dieser Effekt ist in den Grundlagen in Abschnitt

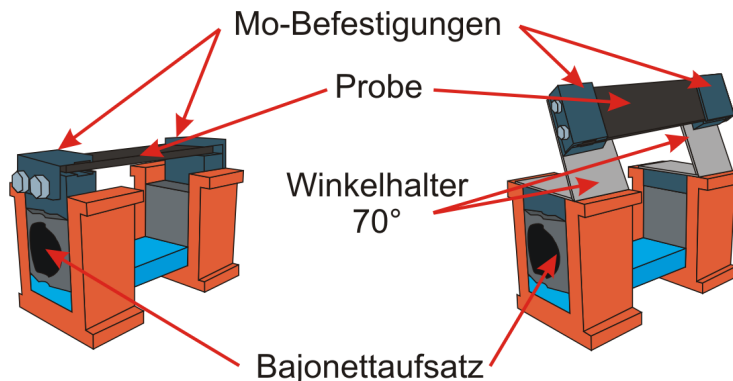
2.5 erläutert worden. Zudem wurde dort beschrieben, dass Aufladungseffekte durch Verkippen der Probe minimiert werden können. Die Auswirkungen des Anstellwinkels der Probe bezüglich des Primärstrahls werden im folgenden Abschnitt diskutiert.



**Abbildung 27:** Energie-Verschiebung des charakteristischen O(KLL)-, Pr(MNN)- und Pr(87eV)-Signals während der Messung an der Probe Pr10-600-O/A.

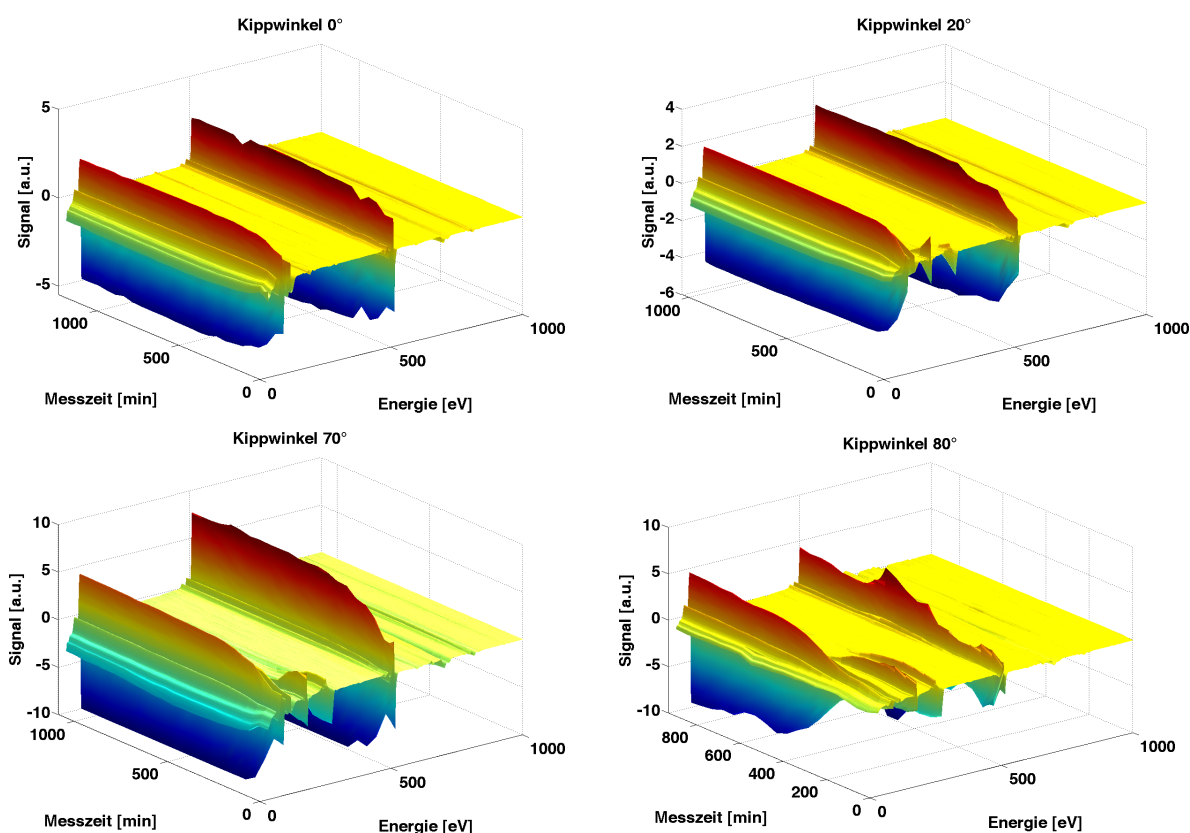
## 4.2 Untersuchung und Minimierung von Aufladungseffekten

Wie oben erläutert, sind bei Langzeit-Untersuchungen der Praseodymoxid-Schichten Verschiebungen der charakteristischen Signale zu erkennen, die auf Aufladungseffekte zurückzuführen sind. Im Folgenden wird aufgezeigt, dass diese Effekte durch Verkippen der Probe vermindert werden können.



**Abbildung 28:** Schematische Zeichnung der verwendeten Probenhalter *links*: für kleine Anstellwinkel bis  $20^\circ$ , *rechts*: für große Winkel bis  $80^\circ$ .

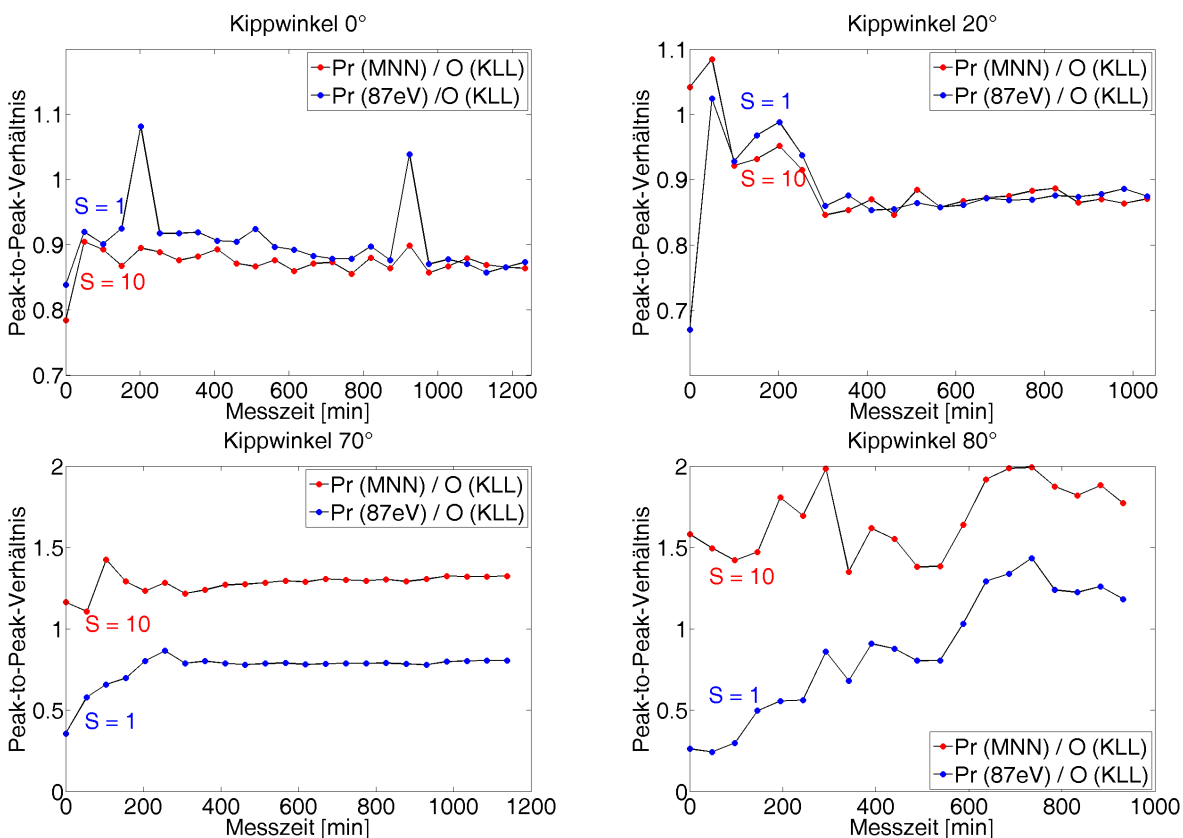
Um den Einfluss des Einfallswinkel der Primärelektronen auf die Probenoberfläche zu untersuchen wird die Praseodymoxid-Schicht unter verschiedenen Anstellwinkel spektroskopiert. Aufgrund der Bauart des Manipulators konnte die Probe dabei nur um  $\pm 20^\circ$  verkippt werden. Da eine Minimierung der Aufladungen jedoch erst für Winkel zwischen  $60^\circ$  und  $80^\circ$  zu erwarten ist, wurde der Probenhalter entsprechend der Abbildung 28 umgerüstet, um größere Winkel einstellen zu können.



**Abbildung 29:** Signalverläufe bei Messungen an der Probe Pr5-500-O mit verschiedenem Einfallswinkel der Primärelektronen relativ zur Oberflächennormalen.

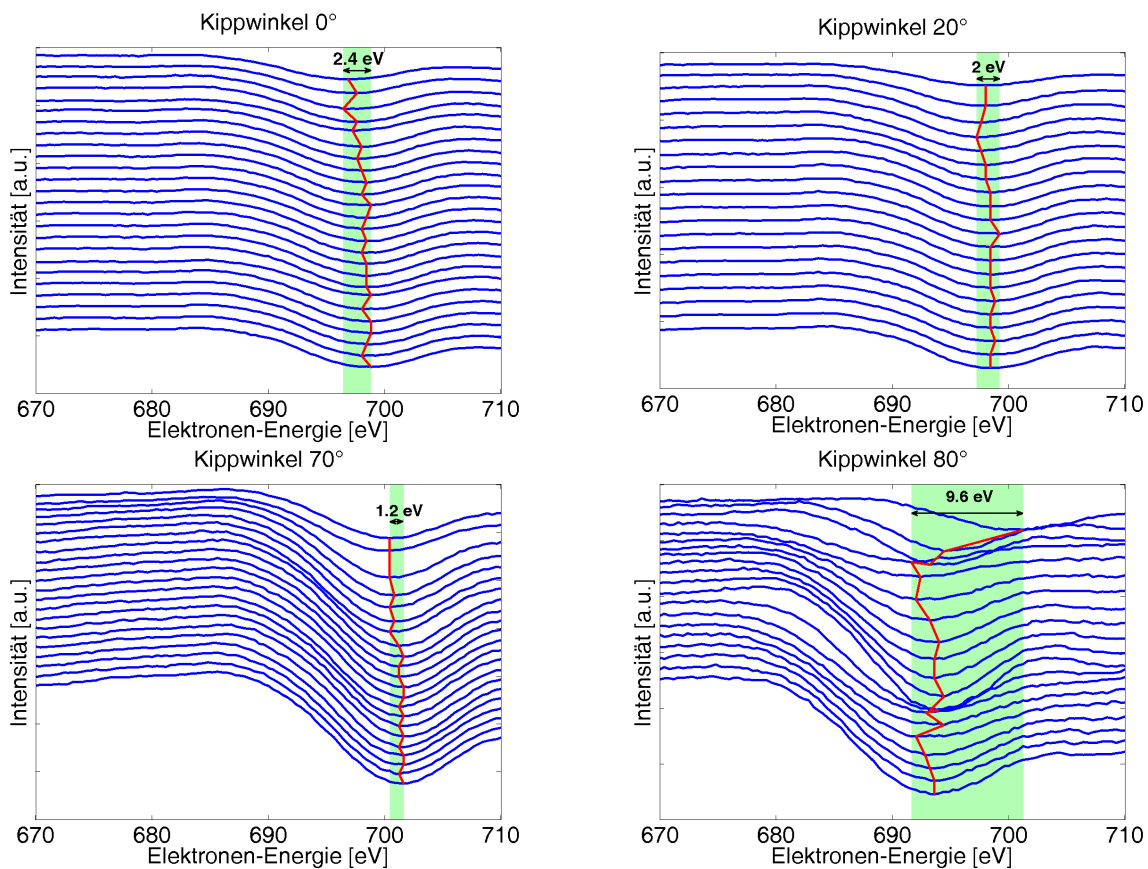
Die Messungen hierzu wurden an der Probe Pr5-500-O durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine 5 nm dicke Praseodym-Schicht, die durch Tempern bei  $500^\circ\text{C}$  in 1 bar Sauerstoff Atmosphäre in kubischer  $\text{PrO}_2$ -Phase vorliegt. Die Probe wird vor der Messung nicht durch Erwärmen gereinigt, um mögliche Einflüsse von Adsorbaten auf den Signalverlauf beobachten zu können und Veränderungen der Struktur der Schicht zu vermeiden. Die Signalverläufe bei verschiedenen Kippwinkeln ist in Abbildung 29 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass bei größeren Winkeln das Kohlenstoff-(KLL)-Signal der Adsorbatschicht bei 272 eV über einen längeren Zeitraum zu erkennen ist. Ebenso nimmt das Verhältnis der Signalintensität des charakteristischen Kohlenstoff-Peaks zu den weiteren gemessenen Signalen zu. Durch das Einstrahlen mit hochenergetischen Elektronen wer-

den die Adsorbate von der Oberfläche entfernt. Durch das Verkippen der Probe relativ zum Einfallswinkel des Primärstrahls dringen die Primärelektronen nicht so tief in die Schichten ein. Hierdurch können Atome in tieferen Schichten nicht angeregt werden, deren charakteristische Elektronen zum Gesamtsignal eines Übergangs beitragen würden. Somit ist für niederenergetische AUGER-Elektronen, wie die Elektronen des Kohlenstoffs, eine im Vergleich zu hochenergetischen Elektronen höhere Intensität zu beobachten. Dieser Effekt wird ebenfalls beim Betrachten der Peak-to-Peak-Verhältnisse deutlich (siehe Abbildung 30). Hierbei ist zu erkennen, dass bei großen Winkeln ( $70^\circ$  und  $80^\circ$ ) die Verhältnisse des Pr(MNN)-Peaks zum Sauerstoff-Signal und die des Pr(87eV)-Signals zum O(KLL)-Peak von einander abweichen. Bei den interessanten charakteristischen Signalen des Sauerstoffs und des Praseodyms ergibt sich für Winkel kleiner  $80^\circ$  eine annähernd konstante Intensität, sobald der Kohlenstoff abgetragen ist. Bei einem Anstellwinkel von  $80^\circ$  ist nach der Desorption der Adsorbatschicht ein starkes Schwanken der Signalintensitäten dieser Peaks zu erkennen. Dies könnte auf Messungenauigkeiten durch die Rauigkeit der Probenoberfläche zurückzuführen sein.



**Abbildung 30:** Peak-to-Peak-Verhältnis des Pr(MNN)- zum O(KLL)-Peak und des Pr(87eV)- zum O(KLL)-Peak bei Messungen an der Probe Pr5-500-O mit verschiedenem Einfallswinkel der Primärelektronen relativ zur Flächennormalen.

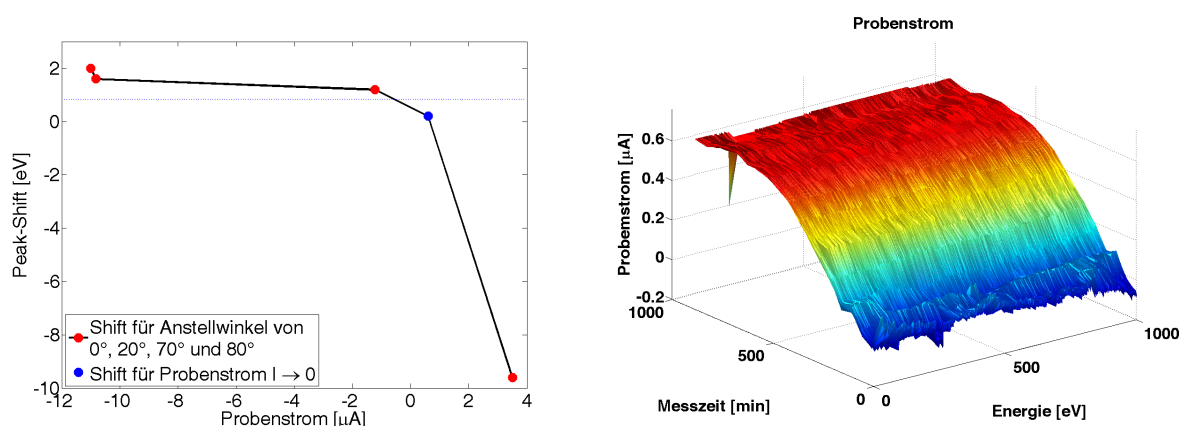
Im Folgenden wird die Verschiebung des Pr(MNN)-Signals in Abhängigkeit des Anstellwinkels der Probe betrachtet. Dies ist in Abbildung 31 dargestellt. Hieraus geht hervor, dass bis zu einem Winkel von  $70^\circ$  nur ein kleiner Effekt zu beobachten ist. Die Verschiebung zu größeren Energien vermindert sich in diesem Bereich nur von 2,4 eV auf 1,2 eV. Die Verschiebung zu größeren Energien ist dabei auf eine Senkung des Kristallpotentials und somit auf eine negative Aufladung der Schicht zurückzuführen. Verkippt man die Probe um einen Winkel von  $80^\circ$ , so ist ein Shift des Pr(MNN)-Peaks zu kleineren Energien zu beobachten, was auf eine positive Aufladung der Oxidschicht zurückzuführen ist. Ebenfalls ist zu beobachten, dass die Verschiebung bei einem Anstellwinkel von  $80^\circ$  vom Betrag her größer ist als der Shift für kleinere Winkel.



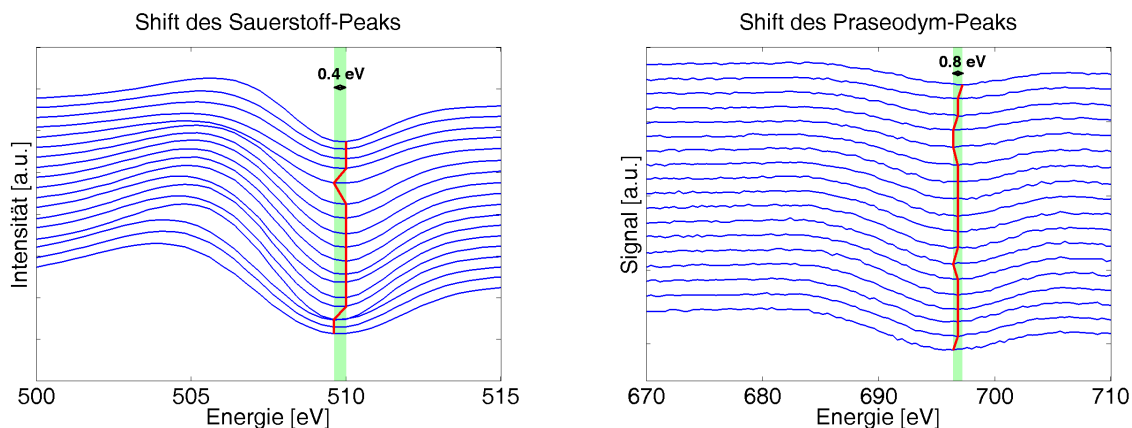
**Abbildung 31:** Verschiebung des Praseodym-(MNN)-Peaks bei der Untersuchung an der Probe Pr5-500-O zur Abhängigkeit von Aufladungseffekten in Bezug auf den Einfallswinkel der Primärelektronen.

Trägt man die Verschiebung des Pr(MNN)-Peaks über den gemessenen Probenstrom auf (siehe Abbildung 32, *links*), so ist zu erkennen, dass bei einer negativen Aufladung ein negativer Strom an der Probe zu messen ist. Entsprechend ist bei einer positiven Aufladung der Probe ein positiver Probenstrom zu messen. Aus diesem Grund wird vermutet, dass ein optimaler Winkel dann erreicht ist, wenn der gemessene Strom gleich Null ist. Das

Problem bei der Umsetzung dieser Überlegung besteht darin, dass systembedingt der Emissionsstrom nicht über einen größeren Zeitraum konstant gehalten werden kann. Deshalb ist während der Messung ein Anstieg des Probenstroms zu erkennen (vergleiche Abbildung 32, *rechts*). Der Anstieg des Emissionsstrom ist jedoch so gering, dass keine Aufladung der Oxidschicht zu beobachten ist, was auch aus Abbildung 33 ersichtlich wird. Aus dem Shift-Verhalten des Sauerstoff-(KLL)- und Praseodym-(MNN)-Peaks geht hervor, dass sich die Position nicht mehr mit der Messzeit zu größeren (bzw. kleineren) Energien verschiebt. Die zu beobachtenden geringen Schwankungen sind dadurch zu erklären, dass die Position der Peaks nur mit einer Genauigkeit von  $\Delta_{pos} = \pm 0,5$  eV bestimmt werden kann.



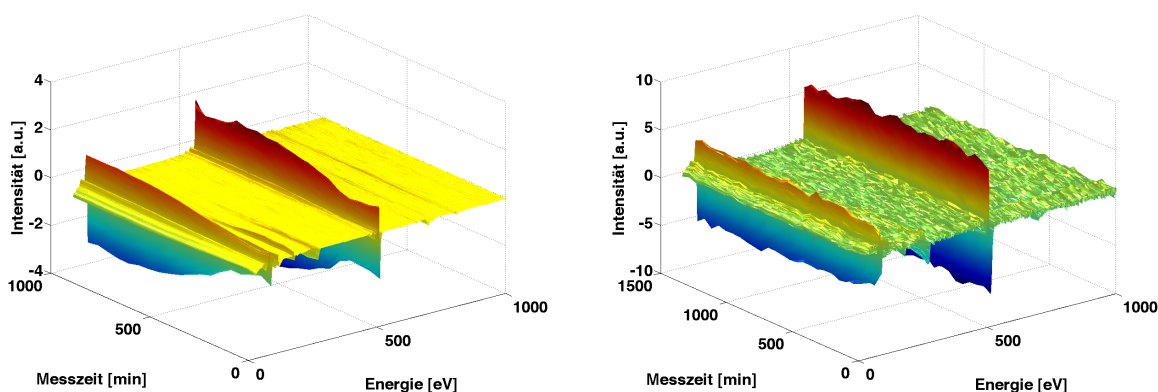
**Abbildung 32:** Messungen zu Aufladungseffekten an der Probe Pr5-500-O. *links*: Shift-Verhalten der Pr(MNN)-Peaks bei verschiedenen Anstellwinkeln der Probe und Verhalten der Peaks für einen Probenstrom  $I \approx 0$ . Berücksichtigt wurde der Strom und der Shift relativ zur ersten Messung nach 900 min Messzeit. *rechts*: Verhalten des Probenstroms bei der Messung mit  $I \approx 0$ .



**Abbildung 33:** Messung an der Probe Pr5-500-O für einen Probenstrom  $I \approx 0$ . *links*: Shift-Verhalten des O(KLL)-Signals. *rechts*: Verschiebung des Pr(MNN)-Peaks während der Messung.

### 4.3 Untersuchungen der Oxidationsstufe mit verkippter Probe

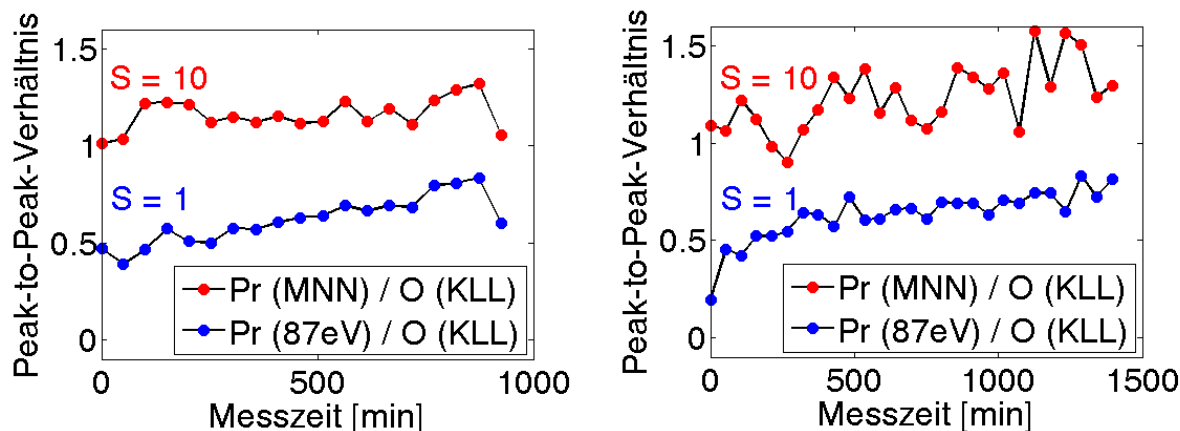
Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob mit der AUGER-Spektroskopie die Kristallstruktur verschiedener Praseodymoxid-Schichten über die stöchiometrischen Verhältnisse von Praseodym zu Sauerstoff in den Proben unterschieden werden können. Exemplarisch soll eine Messung an der Probe Pr5-500-N durchgeführt werden. Bei dieser Probe wurde hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  mit einer Dicke von 5 nm auf Si(111) aufgewachsen. Durch thermische Behandlung der Probe in einer Atmosphäre mit 1 bar Stickstoff bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  rekristallisiert diese Praseodymoxid-Schicht in einer kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Struktur. Die bei der Messung erzielten Ergebnisse werden mit denen der oben vorgestellten Messung an der Probe Pr5-500-O verglichen.



**Abbildung 34:** Vergleich des Signalverlaufs während der Messungen an den Proben Pr5-500-O (*links*) und Pr5-500-N (*rechts*).

Zunächst werden die Veränderungen der Signale qualitativ untersucht. Diese sind in Abbildung 34 dargestellt. Beim Vergleich der Messungen wird deutlich, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Probe Pr5-500-N geringer ist als bei der Probe Pr5-500-O. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Emissionsstrom bei der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Probe geringer eingestellt werden musste, um einen Probenstrom nahe 0 A messen zu können. Wie oben erläutert, ist das Kohlenstoff-Signal am Anfang der Messreihe über einen größeren Zeitraum zu messen. Dementsprechend sind die weiteren charakteristischen Peaks zu Anfang weniger intensiv. Zudem ist zu erkennen, dass die Signale aufgrund des Einflusses der Oberflächenrauigkeit bei großen Kippwinkeln schwanken. Diese Effekte gehen auch bei den berechneten Peak-to-Peak-Verhältnissen mit ein (vergleiche Abbildung 35). Hierbei ist das Schwanken der Mess-Signale dadurch zu erkennen, dass die Verhältnisse ebenfalls schwanken. Des Weiteren kann hier beobachtet werden, dass die Peak-to-Peak-Verhältnisse in dem Bereich, in dem ein großes Signal der Adsorbatschicht zu messen ist, leicht ansteigen. Somit ist durch eine kurze Messung keine Aussage über die Struktur des Kristalls möglich. Im Mittel ergibt sich für das Peak-to-Peak-Verhältnis des Pr(MNN)- und O(KLL)-Signals ein Wert von  $1,2 \pm 0,1$  für beide Proben. Für das Verhältnis des Praseodym-Peaks bei 87 eV und des

Sauerstoff-(KLL)-Peak ergibt sich entsprechend ein Mittelwert von  $0,6 \pm 0,1$ . Es ist somit kein Unterschied in der Sauerstoff-Konzentration in den verschiedenen präparierten Schichten festzustellen. Auch wird hierbei erneut deutlich, dass unter Verwendung der relativen Sensitivitätsfaktoren das richtige Konzentrationsverhältnis von Praseodym zu Sauerstoff (0,50 für  $\text{PrO}_2$  und 0,66 für  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) in den Schichten nicht ermittelt werden kann.

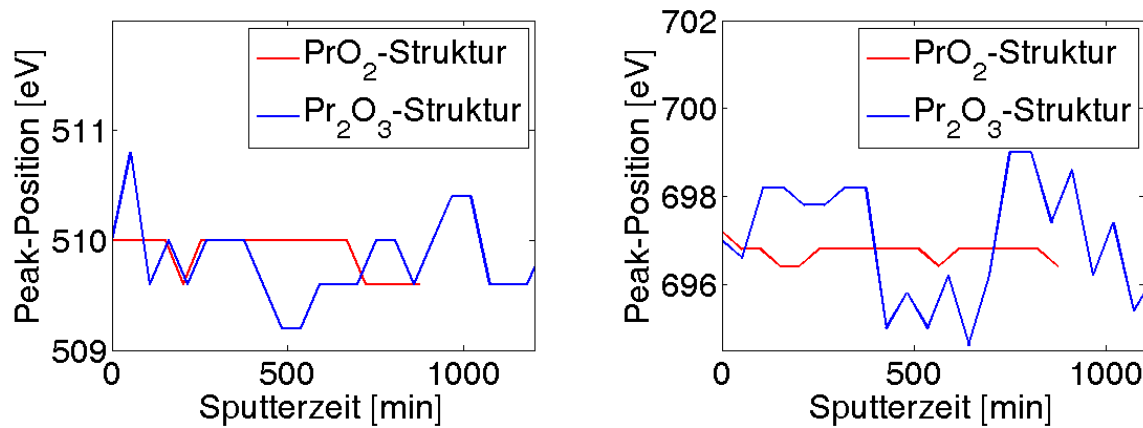


**Abbildung 35:** Vergleich der Peak-to-Peak-Verhältnisse von Pr(MNN) zu O(KLL) und Pr(87eV) zu O(KLL) für die Proben Pr5-500-O (*links*) und Pr5-500-N (*rechts*).

Vergleicht man die Positionen des charakteristischen Sauerstoff- und des Praseodym-(MNN)-Peaks beider Messungen (siehe Abbildung 36), so wird deutlich, dass sich keine chemischen Verschiebungen messen lassen. Aufgrund des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses ist bei der Messung der Probe Pr5-500-N ein stärkeres Schwanken der Positionen zu erkennen als bei der  $\text{PrO}_2$ -Struktur. Im Gegensatz zu den oben aufgezeigten Aufladungseffekten ist hierbei jedoch keine Tendenz der Peak-Position zu größeren beziehungsweise kleineren Energien zu erkennen. Im Mittel ergibt sich für die Energie der O(KLL)-Elektronen ein Wert von  $(510,0 \pm 0,4)$  eV für die kubische  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht, für die kubische  $\text{PrO}_2$ -Schicht ein Wert von  $(509,0 \pm 1,0)$  eV. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann somit anhand der Position des Sauerstoff-Peaks nicht festgestellt werden, in welcher Oxidationsstufe das Praseodymoxid vorliegt. Entsprechend ergibt sich für die Pr(MNN)-Elektronen eine mittlere Energie von  $(697,0 \pm 0,4)$  eV für die Probe Pr5-500-N und  $(696,7 \pm 1,0)$  eV bei der Messung der Probe Pr5-500-O. Somit kann auch für den Praseodym-Peak kein Unterschied bei beiden Proben festgestellt werden.

Da bei Untersuchungen von Praseodymoxid-Schichten verschiedener Oxidationsstufen mit Röntgenbeugung [26] und SPA-LEED (Spot Profile Analyses of Low Energy Electron Diffraction) [22] ein Unterschied in der Kristallstruktur zu messen war, ist nun zu Überlegen, aus welchen Gründen bei der Analyse mit AES kein Unterschied messbar ist. Unter anderem wäre es möglich, dass der Sauerstoff aus der  $\text{PrO}_2$ -Struktur durch Einwirkung der hochenergetischen Elektronen desorbiert. Aufgrund des niedrigen Sauerstoff-Partialdrucks im



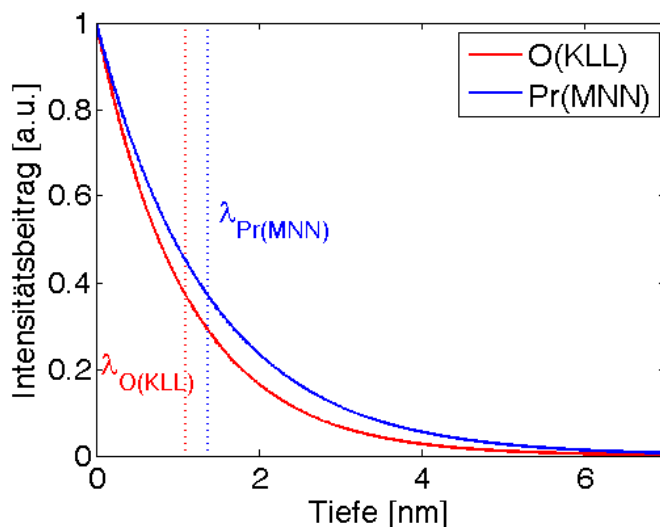


**Abbildung 36:** Vergleich der Position charakteristischer Signale für die Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. *links:* Position des O(KLL)-Peaks, *rechts:* Position des Pr(MNN)-Peaks.

UHV nimmt das Praseodymoxid dabei die Verbindung mit dem geringsten Sauerstoffanteil an. Wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 18 hervorgeht, ist die Praseodymoxid-Verbindung mit dem geringsten Sauerstoffanteil die des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Somit würde sich beim Beschuss einer PrO<sub>2</sub>-Schicht mit hochenergetischen Elektronen ein Verhältnis von Praseodym zu Sauerstoff von 2:3 einstellen. Eine Unterscheidung zwischen einer kubischen Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und einer PrO<sub>2</sub>-Schicht ist unter diesen Voraussetzung nicht möglich. Eine weitere Erklärung dafür, dass sich ein Unterschied in der Stöchiometrie bei der Untersuchung mit AES nicht nachweisen lässt, wäre, dass die Probenoberfläche durch die ex-situ-Lagerung der Proben eine Alterung aufweist. Hierdurch könnte ein Teil des Sauerstoffs desorbiert sein. Aufgrund der Oberflächensensitivität der Messmethode wäre dann kein Unterschied in der Stöchiometrie messbar. Um letzteres auszuschließen werden im Folgenden Tiefenprofile der Proben aufgenommen und untersucht, ob sich an der Probenoberfläche eine andere Praseodymstöchiometrie als in tieferen Bereichen der Schicht ergibt.

#### 4.4 Sputtermessungen an Praseodymoxid-Proben

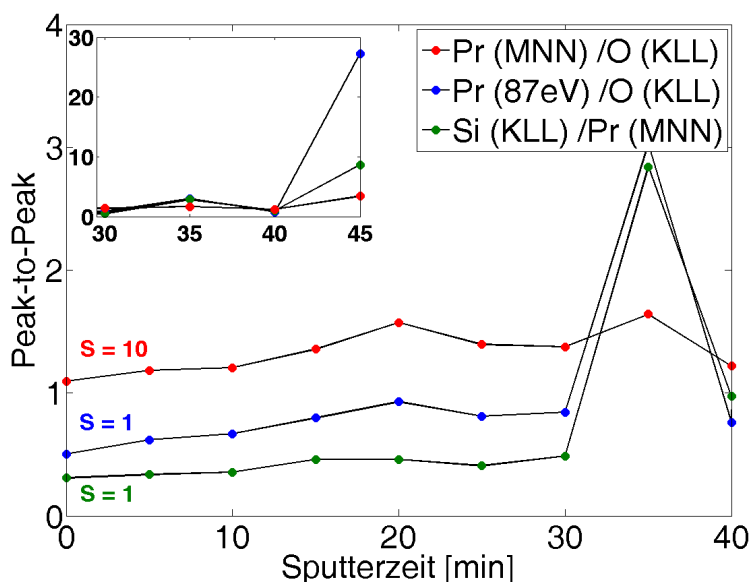
Da bei den bisherigen Untersuchungen nicht festgestellt werden konnte, in welcher Oxidationstufe das Praseodymoxid an der Oberfläche und den darunter befindlichen Lagen vorliegt, werden im Folgenden die Schichten im Tiefenprofil analysiert. Hiermit kann untersucht werden, ob die Ununterscheidbarkeit der Oxide darauf zurückzuführen ist, dass sich durch Alterungseffekte die im Vakuum instabile Struktur des  $\text{PrO}_2$  an der Oberfläche in die stabilere Phase des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  umgewandelt hat. Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, liefert der oberflächennahe Bereich der Oxidschicht einen großen Beitrag zur gemessenen Gesamtintensität. Hätte an der Oberfläche aufgrund der Instabilität des  $\text{PrO}_2$  bereits ein Phasenübergang in eine stabilere Struktur stattgefunden, so könnte dies die Ununterscheidbarkeit der verschiedenen Oxidationstufen im Rahmen der Messgenauigkeit mit AES erklären.



**Abbildung 37:** Beitrag der AUGER-Elektronen zur Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Tiefe. Darstellung des Beitrags der Pr(MNN)- und O(KLL)-Elektronen unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Sekundärelektronen in kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $\lambda_{\text{O(KLL)}}$  = 1,11 nm,  $\lambda_{\text{Pr(MNN)}}$  = 1,38 nm).

Bei der Tiefenanalyse werden die Proben entsprechend der vorherigen Untersuchungen zu den Aufladungseffekten um ca.  $70^\circ$  gegenüber der Einfallsnormalen des Primärstrahls verkippt, so dass sich der Probenstrom minimiert. Bei der Tiefenprofilanalyse wird zuerst ein Augerspektrum aufgenommen und dann ein Teil der Oberfläche durch den Beschuss der Probe mit hochenergetischen Argonionen abgetragen. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis die gesamte Isolatorschicht abgetragen ist. Zur Erzeugung der Ionen wird die Analysekammer mit Argongas bis zu einem Druck von  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar geflutet. Mit einer Sputterkanone ionisiert man die Argonatome und beschleunigt sie in einem elektrischen Feld auf eine kinetische Energie von 850 eV.

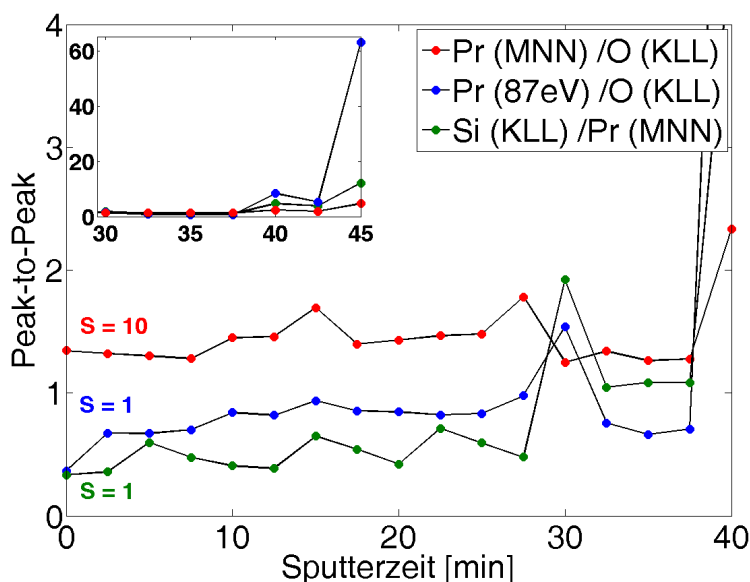
Das Problem bei dieser Messmethode besteht darin, dass die Probe systembedingt nicht an der gleichen Position gesputtert und spektroskopiert werden kann (vergleiche Abbildung 11). Hieraus ergibt sich, dass die Probe nur mit einer großen Ungenauigkeit wieder an die gleiche Sputter- bzw. Messposition des letzten Zyklus gebracht werden kann. Um möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, wird beim Festlegen der Probenposition darauf geachtet, dass bei Verwendung gleicher Sputterparameter der Probenstrom bei jedem Zyklus gleich ist. Bei den Untersuchungen wird ein Probenstrom von  $(2,0 \pm 0,1) \mu\text{A}$  verwendet. Aufgrund der Verkippung der Probe kann beim Spektroskopieren kein Probenstrom gemessen werden. Aus diesem Grund war es nur möglich die Probenposition über die elastisch gestreuten Elektronen des Primärstrahls einzustellen. Die dabei entstehende Ungenauigkeit beim Positionieren führte zu starken Schwankungen der Maximal-Intensität in den einzelnen Sputterzyklen, wodurch der direkte Intensitätsverlauf der Signale nicht ausgewertet werden kann. Da die Signalverhältnisse größtenteils unabhängig von der Signalintensität sind, können diese jedoch ausgewertet werden.



**Abbildung 38:** Darstellung des Verlaufs der Peak-to-Peak-Verhältnisse während der Sputtermessung an der Probe Pr5-500-O unter Berücksichtigung der angegebenen Sensitivitäten  $S$ .

Untersucht wird zunächst die Probe Pr5-500-O. Hierbei handelt es sich um die schon vorher gemessene 5 nm dicke  $\text{PrO}_2$ -Schicht auf Si(111). Bei der Untersuchung dieser Probe im Tiefenprofil ergibt sich dabei der in Abbildung 38 dargestellte Verlauf der Intensitätsverhältnisse. Ausgewertet werden die Intensitäten des Pr(MNN)-Peaks, sowie die des Praseodym-Peaks bei 87 eV im Verhältnis zur Intensität des O(KLL)-Signals. Um festzustellen, wann die Oxidschicht vom Substrat abgetragen ist, wird zusätzlich noch das Verhältnis des Si(KLL)- und Pr(MNN)-Peaks ermittelt. Es ist zu erkennen, dass das

Verhältnis des Praseodyms zum Sauerstoff mit der Sputterzeit leicht anwächst. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch den Sputtervorgang beim Energieübertrag der Argonionen an das Kristallgitter ein Phasenübergang vom  $\text{PrO}_2$  zum  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hervorgerufen wird. Eine weitere Erklärung für den Anstieg des Verhältnisses wäre, dass die Probe nach dem Sputtern nicht wieder an die gleiche Messposition gebracht werden konnte. Nach einer Sputterzeit von 35 Minuten ist eine Zunahme des Si/Pr-Verhältnisses zu beobachten. Zum einen nimmt hier die Intensität des Silizium-Signals zu und gleichzeitig die des Praseodym-Signals ab. Durch die Abnahme der O(KLL)-Intensität ist zu erklären, dass das Verhältnis von Praseodym zu Sauerstoff ebenfalls zunimmt. Im Ausschnitt in Abbildung 38 ist weiter zu erkennen, dass das Verhältnis von Silizium zu Praseodym bei größerer Sputterzeit weiter zunimmt. Die Intensität der Sauerstoff- und Praseodym-Elektronen nimmt dabei weiter ab. Das dennoch große Intensitätsverhältnis von Praseodym zu Sauerstoff resultiert daraus, dass das Hintergrundrauschen im Energie-Bereich des Praseodym-Peaks größer ist als das Rauschen im Sauerstoff-Bereich.



**Abbildung 39:** Grafische Darstellung des Verlaufs der Peak-to-Peak-Verhältnisse während der Sputtermessung an der Probe Pr5-500-N unter Berücksichtigung der angegebenen Sensitivitäten  $S$ .

Für den Vergleich des Sputterprofils der  $\text{PrO}_2$ -Schicht mit einer  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht wurde eine Messung unter gleichen Bedingungen an der Probe Pr5-500-N durchgeführt. Lediglich die Sputterzeit wurde von 300 Sekunden auf 150 Sekunden verkürzt, um eine höhere Tiefenauflösung zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 39 aufgetragen. Hierbei können wiederum nur die Konzentrationsverläufe, nicht jedoch der Verlauf der Signalintensitäten, ausgewertet werden. Auffällig ist bei dieser Messung, dass die Intensitätsverhältnisse des Praseodym-Signals zum Sauerstoff mit der Sputterzeit nicht so stark zunehmen wie bei der Messung an der  $\text{PrO}_2$ -Schicht. Dies ist unter Umständen darauf

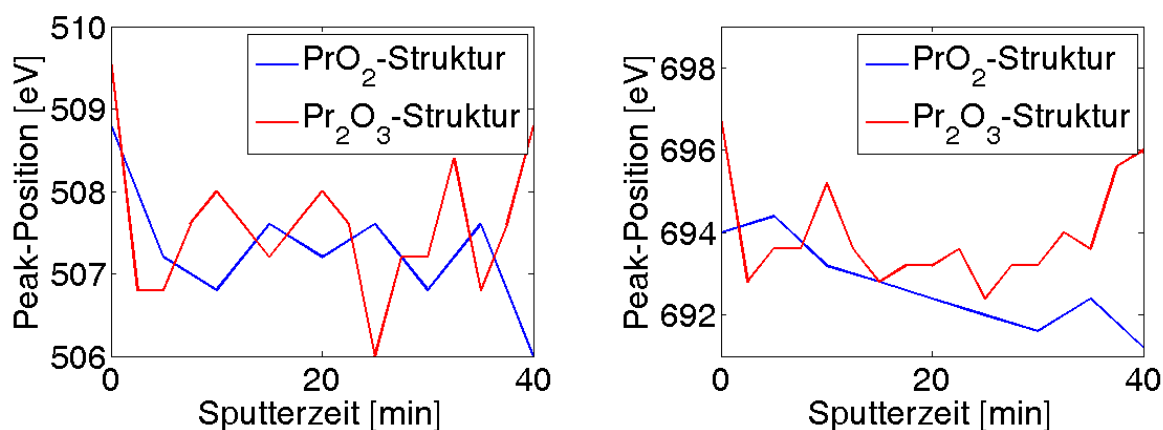
zurückzuführen, dass beim  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  kein weiterer Phasenübergang durch die eingestrahnten hochenergetischen Elektronen oder das Sputtern induziert werden kann. Dieses Verhalten könnte auch dadurch begründet sein, dass die Probe bei der Spektroskopie, im Vergleich zur vorherigen Messung, genauer an die ursprüngliche Probenposition herangebracht wurde. Wie auch bei der Probe Pr5-500-O zu beobachten ist, steigt nach einer Sputterzeit von 40 Minuten das Konzentrationsverhältnis von Silizium zu Praseodym an, was darauf hindeutet, dass nach dieser Zeit ein großer Teil der Oxidschicht durch den Sputterprozess abgetragen ist. Ebenso geht hieraus hervor, dass die Sputterrate bei beiden Proben nahezu gleich ist.

	Pr5-500-O ( $\text{PrO}_2$ )	Pr5-500-N ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )
<b>Pr(MNN)/O(KLL)</b>		
Minimum	1,10	1,25
Maximum	1,64	1,78
Mittelwert	1,34	1,41
<b>Pr(87eV)/O(KLL)</b>		
Minimum	0,50	0,37
Maximum	3,02	1,54
Mittelwert	0,99	0,81

**Tabelle 3:** Intensitätsverhältnisse von Praseodym zu Sauerstoff bei den Sputtermessungen an den Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. Bei der Sputtermessung an der Probe Pr5-500-O wurden die Intensitätsverhältnisse bis zu einer Sputterzeit von 40 Minuten, bei der an der Probe Pr5-500-N bis zur 35. Minute berücksichtigt.

Zum besseren Vergleich der Sputtermessungen sind die bei der Auswertung ermittelten Intensitätsverhältnisse für Pr(MNN)/O(KLL) und Pr(87eV)/O(KLL) in Tabelle 3 angegeben. Betrachtet man das Verhältnis des Pr(MNN)-Peaks zum Sauerstoff für beide untersuchten Proben, so wird deutlich, dass sowohl der Minimal-, Maximal-, wie auch der Durchschnittswert bei der Probe Pr5-500-O geringer ist als bei der Probe Pr5-500-N. Hieraus ergibt sich, dass die Sauerstoffkonzentration in der Probe Pr5-500-O größer ist als die Konzentration in der Probe Pr5-500-N. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Oxidschicht der Probe Pr5-500-O aus kubischem  $\text{PrO}_2$  besteht und die der Probe Pr5-500-N aus kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Dieser Annahme widerspricht jedoch das Verhältnis des oberflächensensitiverem Praseodym-Signals (bei 87 eV) zum Sauerstoff-Signal. Hierbei ist das Verhältnis bei der Probe Pr5-500-O größer als bei der Probe Pr5-500-N. Daraus ergibt sich, dass die Sauerstoffkonzentration in der 5 nm dicken  $\text{PrO}_2$ -Schicht geringer wäre als in der Probe mit der 5 nm dicken  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht. Aufgrund dieses Widerspruchs ist erneut kei-

ne Aussage darüber möglich, ob durch die AUGER-Spektroskopie ein Phasenübergang von  $\text{PrO}_2$  zum  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hervorgerufen wird oder ein systematischer Fehler vorliegt, durch den die Oxidationsstufe der Isolatorschicht nicht zu bestimmen ist. Sollte sich dieser Fehler nur auf die Intensitäten der Signale auswirken, müsste dennoch eine chemische Verschiebung der Signale aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung im  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  messbar sein. In Abbildung 40 ist die Position des Sauerstoff- sowie die des Praseodym-(MNN)-Signals im differenzierten Spektrum dargestellt. Aus den Grafiken geht hervor, dass die Positionen während der Messungen stark schwanken. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Probe vor der Aufnahme eines Spektrums jeweils neu positioniert werden muss, was aufgrund der Peakbreite des Signals der elastisch gestreuten Elektronen nur mit einer Genauigkeit  $\Delta_{\text{pos}} = \pm 3 \text{ eV}$  möglich ist. Im Rahmen dieser Genauigkeit kann aus den Messdaten keine chemische Verschiebung beobachtet werden, die eine Unterscheidung der Oxidationsstufe des Praseodymoxids ermöglicht.

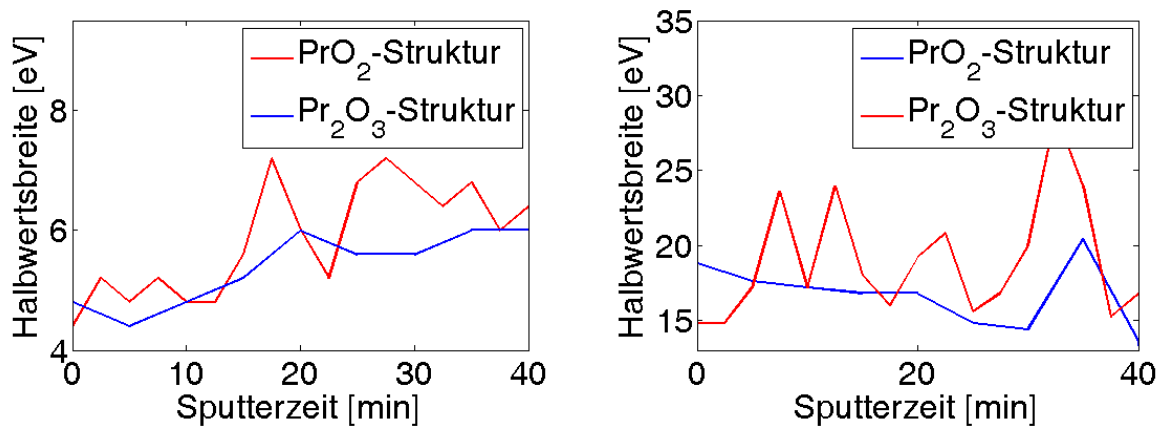


**Abbildung 40:** Vergleich der Position charakteristischer Signale während der Sputter-Messungen an den Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. *links:* Position des O(KLL)-Peaks, *rechts:* Position des Pr(MNN)-Peaks.

Bei den bisherigen Analysen der Tiefenprofile wurde nicht berücksichtigt, dass nur oberflächennahe Bereiche von der Phasenumwandlung des  $\text{PrO}_2$  zu einer stabileren Struktur betroffen sein könnten. Wäre dieser Bereich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, könnten sich verbreiterte charakteristische Peaks ergeben. Ein charakteristisches Signal könnte sich unter diesen Umständen aus mehreren Anteilen zusammensetzen. Durch die tiefenabhängige stöchiometrische Zusammensetzung der Praseodymoxide und die daraus resultierenden unterschiedlichen chemischen Bindungen der Atome im Kristallgitter ergäben sich gegeneinander verschobene Signale, die sich dann zu einem verbreiterten Gesamtsignal überlagern. In diesem Fall sollten sich für das  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  charakteristische Signale ergeben, die eine kleinere Halbwertsbreite haben als die Signale aus einer  $\text{PrO}_2$ -Schicht, die teilweise zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  umgewandelt wurde. Abbildung 41 zeigt die Halbwertsbreiten des Praseodym- und Sauerstoffsignals. Im nicht-differenzierten  $N(E)$ -Spektrum lassen sich die

charakteristischen Signale mit einer GAUß-Funktion annähern. Die Halbwertsbreite entspricht dabei den Wendepunkten dieser Funktion. Beim Differenzieren gehen diese Wendepunkte in Minima bzw. Maxima über. Hieraus ergibt sich, dass im differenzierten Spektrum die Halbwertsbreite gleich dem Abstand von Maximum und Minimum eines charakteristischen Signals ist.

Bei der Auswertung der Halbwertsbreite ergeben sich keine grundlegenden Unterschiede für die untersuchten Proben. Die Halbwertsbreite des Sauerstoff-Signals liegt sowohl für die  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - als auch die  $\text{PrO}_2$ -Schicht im Bereich zwischen 4 und 6 eV. Auffällig ist hierbei, dass die Breite des Sauerstoff-Signals bei der Probe Pr5-500-O stark variiert, was für die Probe Pr5-500-N nicht gegeben ist. Diese Schwankung ist ebenfalls beim Betrachten des Praseodym(MNN)-Peaks zu erkennen. Hierbei ergibt sich eine Halbwertsbreite von etwa 20 eV für beide Proben. Die beschriebenen starken Schwankungen der Halbwertsbreiten können auf die Ungenauigkeit bei der Probenpositionierung zurückgeführt werden. Daher kann mit dieser Analyse wiederum nicht herausgestellt werden, ob die beiden Oxidationsstufen des Praseodymoxids mit AES zu unterscheiden sind.



**Abbildung 41:** Vergleich der Halbwertsbreite (FWHM) der charakteristischen Signale während des Sputterns der Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. *rechts:* FWHM des O(KLL)-Peaks, *links:* FWHM des Pr(MNN)-Peaks.

Es besteht also durchaus die Möglichkeit, dass die Energie der Elektronen ausreicht, um im gesamten Einstrahlbereich des Primärstrahls einen Phasenübergang des  $\text{PrO}_2$  zu einer stabileren Phase hervorzurufen. Dieser Effekt könnte zusätzlich noch durch den Beschuss der Probe mit hochenergetischen Argonionen unterstützt werden, wodurch die Ermittlung der Oxidationsstufe zusätzlich noch erschwert wird. Die Untersuchungen lassen somit keine Rückschlüsse auf die Stöchiometrie des Praseodymoxids zu.





## 5 Messungen am IHP

### 5.1 Sputtermessungen am IHP

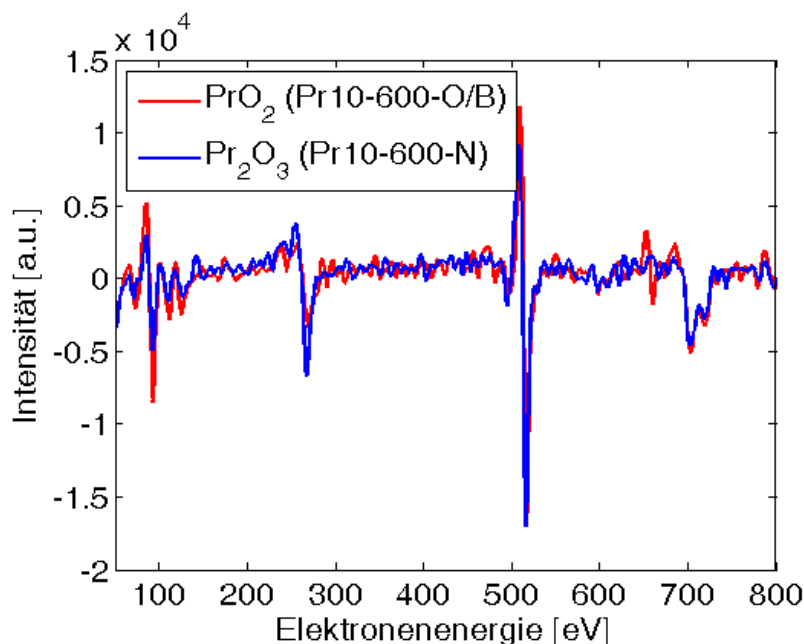
Aufgrund der zahlreichen Probleme, die bei der Untersuchung der Praseodymoxid-Proben in Osnabrück auftraten, werden Vergleichsmessungen am IHP in Frankfurt/Oder aufgenommen. Die dort vorhandene AES-Messapparatur bietet die Möglichkeit die Proben unter Verwendung geringerer Emissionsströme zu untersuchen. Ebenso können die Messungen mit einer höheren Primärenergie (bis 10 keV) durchgeführt werden. Diese Anlage hat zudem den Vorteil, dass die Probenposition bei der Aufnahme von Tiefenprofilen nicht verändert werden muss, wodurch die Auswertung der Signal-Intensitätsverläufe möglich wird.

Anhand von Messungen am IHP, die im Folgenden diskutiert werden, wurde unter anderem untersucht, ob  $\text{PrO}_2$  unter Verwendung geringer Emissionen nachgewiesen werden kann. Zudem wurden Tiefenprofile erstellt, um die Schichtfolge sowie den Grenzbereich zwischen dem aufgetragenen Praseodymoxid und dem Substrat genauer zu analysieren.

#### 5.1.1 Unterscheidung von $\text{PrO}_2$ - und $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Strukturen

Um auszuschließen, dass die Ununterscheidbarkeit der Oxidationstufen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{PrO}_2$  unter Verwendung der AUGER-spektroskopie auf einen systematischen Fehler der Messapparatur in Osnabrück zurückzuführen ist, werden am IHP zunächst zwei Praseodymoxid-Proben analysiert. Zu diesem Zweck werden neuere Proben als die bisher untersuchten verwendet, um Alterungseffekte der Schichten vernachlässigen zu können. Damit zusätzlich ein Einfluss der Schichtdicke bei den Untersuchungen auszuschließen ist, wird das Substrat für 5 min auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt, wodurch an der Oberfläche des Si(111) eine (7x7)-Überstruktur rekonstruiert. Auf das Silizium wird dann bei einer Probentemperatur von  $625^\circ\text{C}$  eine 10 nm dicke Schicht hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  mittels MBE aufgewachsen. Nach dieser Präparation wird die Probe geteilt, wobei ein Teil für 30 min in 1 bar Sauerstoff getempert wird. Durch den hohen Sauerstoffpartialdruck bildet sich eine kubische  $\text{PrO}_2$ -Struktur aus. Der andere Teil der Probe wird für 30 min in Stickstoff getempert und hierdurch der Phasenübergang von der hexagonalen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Struktur zur kubischen hervorgerufen. Die in Sauerstoff präparierte Probe wird im Folgenden als Pr10-600-O/B, die in Stickstoff getemperte als Pr10-600-N bezeichnet.

Bei der Spektroskopie der Proben werden gleiche Systemparameter eingestellt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Hierbei wird eine Primärenergie von 10 keV und ein geringer Emissionsstrom eingestellt. Aufgrund des geringen Emissionsstroms ist an der Probe nur ein Strom von wenigen Nanoampère zu messen. Im Vergleich konnten die Proben in Osnabrück bei senkrechtem Einfall des Primärstrahl auf die Probenoberfläche erst ab einem Probenstrom von  $1 \mu\text{A}$  sinnvoll analysiert werden. Aufgrund dieses geringen Stroms können

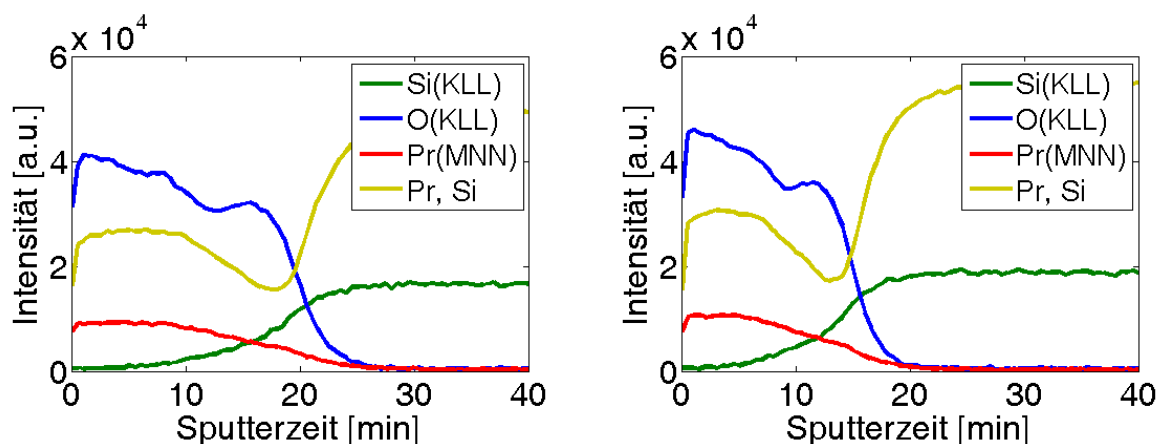


**Abbildung 42:** Differenziertes Intensitäts-Spektrum der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N.

Aufladungseffekte weitestgehend ausgeschlossen werden, wodurch ein Verkippen der Probe überflüssig ist. Ein weiterer Unterschied zu den Messungen in Osnabrück ist, dass am IHP nicht das differenzierte Spektrum, sondern direkt das nicht-differenzierte  $N(E)$ -Spektrum gemessen werden konnte. Die Spektren wurden dabei mit einer Energieschrittweite von 0,5 eV aufgenommen. Um keine Änderung der Probenstruktur durch Tempern oder Sputtern bei den Untersuchungen berücksichtigen zu müssen, werden die Proben nach der ex-situ Präparation nicht weiter behandelt. Abbildung 42 zeigt jeweils ein Spektrum der unterschiedlich präparierten Schichten. Dabei ergibt sich für die in Sauerstoff getemperte Probe ein Peak-to-Peak Verhältnis von Praseodym zu Sauerstoff von 2,6. Zur Berechnung des Verhältnisses wurde wie bei den vorhergehenden Untersuchungen in Osnabrück ein Sensitivitätsfaktor von 10 für die beteiligten Elemente verwendet. Für die  $Pr_2O_3$  Probe ergibt sich unter diesen Voraussetzungen ein Verhältnis von 2,2. Dies würde bedeuten, dass die Sauerstoffkonzentration im kubischen  $PrO_2$  geringer wäre als im kubischen  $Pr_2O_3$ . Da bei der Untersuchung der  $Pr_2O_3$  Probe ein größeres Kohlenstoffsignal messbar war, ist davon auszugehen, dass die Konzentrationsverhältnisse nicht exakt bestimmt werden konnten. Um den Kohlenstoff zu entfernen, hätte die Probe, zum Beispiel durch Erhitzen, gereinigt werden müssen, wodurch die  $PrO_2$ -Struktur unter Umständen in die stabilere Phase des  $Pr_2O_3$  übergegangen wäre. Ebenso wird aus den Spektren keine chemische Verschiebung der charakteristischen Signale ersichtlich, die auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Isolatorschicht hindeuten würde. Somit kann auch an dieser Messapparatur keine Aussage über die Zusammensetzung des aufgebrachtten Films anhand des Vergleichs von Einzelspektren gemacht werden.

## 5.2 Sputtermessungen zu den Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N

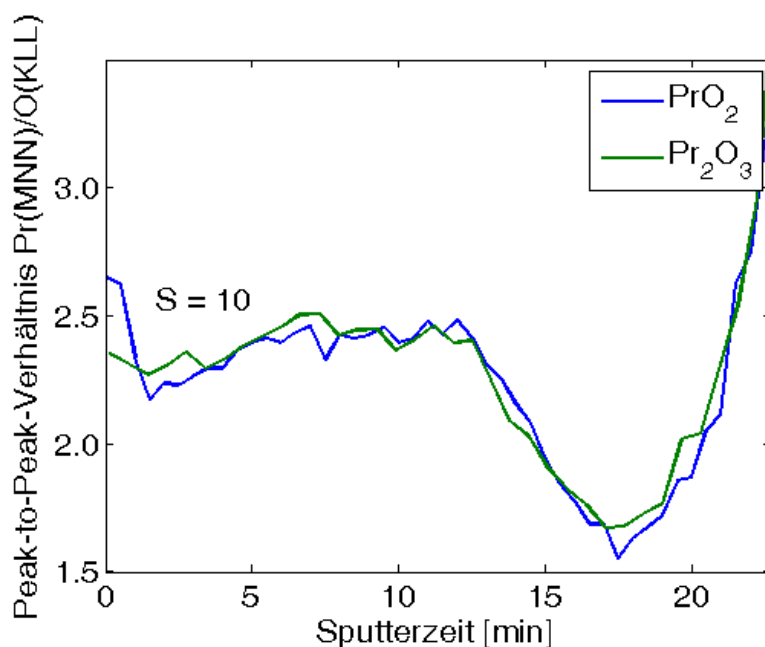
Da die Unterscheidung von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{PrO}_2$  mit einer Einzel-Messung an den Proben nicht möglich ist, werden diese gesputtert und so ein Tiefenprofil der Probe erstellt. Hierzu werden Argonionen mit einer Spannung von 1 kV auf die Probenoberfläche beschleunigt. Aufgrund des Aufbaus treffen diese Ionen unter einem Winkel von  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen auf die Probe. Die Spektren werden jeweils nach einer Sputterzeit von 30 s aufgenommen. Der Signalverlauf während des Sputterns ist in Abbildung 43 dargestellt. Dabei ist die Intensität der Pr(MNN), Si(KLL) und O(KLL) Elektronen aufgetragen, die sich aus der Peak-to-Peak Höhe der Signale im numerisch differenzierten Spektrum ergibt. Zudem ist noch der niederenergetische Bereich berücksichtigt (Pr, Si), in dem sowohl ein Praseodym-Signal bei 87 eV wie auch ein Silizium-Signal bei 92 eV messbar ist. Da diese Signale bei der Auswertung nur schwer zu trennen sind, ergibt sich der dargestellte Intensitätsverlauf aus einer Superposition der beiden beteiligten Signale.



**Abbildung 43:** links: Tiefenprofil der Probe Pr10-600-O/B, rechts: Tiefenprofil der Probe Pr10-600-N. Dargestellt ist der Intensitätsverlauf des Si(KLL)-, O(KLL)- und Pr(MNN)-Peaks. Zusätzlich ist der Verlauf des niederenergetischen Pr- und Si-Signals angegeben.

Bei der untersuchten  $\text{PrO}_2$ -Probe (Pr10-600-O/B) nimmt das Praseodym-Signal nach einer Sputterzeit von ca. 10 min bis zu einer Sputterzeit von etwa 20 min annähernd linear ab. Die Intensität des Silizium-Signals vergrößert sich ab einer Sputterzeit von 5 min exponentiell und hat nach einer Zeit von 25 min einen konstanten, maximalen Wert erreicht. Die Intensität der O(KLL)-Elektronen nimmt zunächst bis zu einer Sputterzeit von 12 min ab und steigt dann wieder leicht an. Ab einer Sputterzeit von 18 min fällt das Signal stark ab und ist nach ca. 25 min nicht mehr zu messen. Dieses Verhalten des Sauerstoff-Signals könnte Rückschlüsse auf den Grenzbereich zwischen dem aufgetragenen Film und dem Substrat geben und wird daher im Folgenden noch genauer untersucht. Ein vergleichbarer Verlauf der Intensitäten ergibt sich auch für die in Stickstoff getemperte Probe Pr10-600-

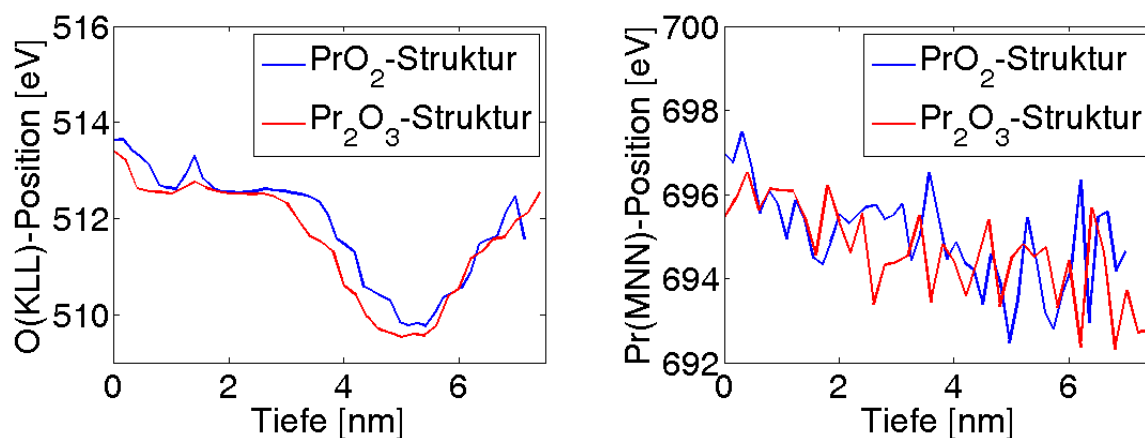
N. Hierbei sind jedoch die charakteristischen Punkte der Signalverläufe hin zu kleineren Sputterzeiten verschoben. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich hierbei um Proben mit unterschiedlicher Praseodym-Sauerstoff-Stöchiometrie handelt, was sich in einer unterschiedlichen Sputterrate auswirken könnte. Dieses Verhalten könnte jedoch auch darauf zurückzuführen sein, dass trotz gleicher Systemeinstellungen einige Parameter bei den Messungen nicht gleich waren.



**Abbildung 44:** Intensitäts-Verhältnis der Praseodym(MNN)- und O(KLL)-Elektronen in Abhängigkeit von der Sputterzeit für die Messung an der  $\text{PrO}_2$ - und der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Durch Einzel-Messungen an den Proben konnte anhand des Peak-to-Peak Verhältnisses nicht festgestellt werden, in welcher Oxidationsstufe der Film vorliegt. Wie oben diskutiert wurde, könnte dies auf eine Veränderung der Kristallstruktur an der Probenoberfläche zurückzuführen sein. Bei den Messungen in Osnabrück konnte jedoch aufgrund von Problemen beim Positionieren der Probe und den daraus resultierenden Schwankungen in den Signalen keine Tiefenabhängigkeit der Stöchiometrie im  $\text{PrO}_2$  festgestellt werden. Da bei den Messungen am IHP die Probenposition während der Messungen nicht verändert werden musste könnte hier eine Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Tiefe sichtbar werden. Hierzu ist das Verhältnis der Intensitäten des Praseodym(MNN)-Peaks und des Sauerstoffs für die Probe Pr10-600-O/B in Abbildung 44 dargestellt. Dabei wurde wiederum ein Sensitivitätsfaktor von  $S = 10$  berücksichtigt. Zum Vergleich ist der Verhältnisverlauf während des Sputterns für die Probe Pr10-600-N in der gleichen Abbildung aufgezeigt. Es ergeben sich jedoch keine grundlegenden Unterschiede der Peak-to-Peak Verhältnisse für die untersuchten Proben, die auf eine tiefenabhängige Struktur des Praseodymoxids hindeuten würden. Beide Verhältnisse steigen zunächst bis zu einer Sputterzeit von 15 min von

2,1 auf etwa 2,5 an. Bis zu einer Sputterzeit von 25 min bleibt dieser Wert im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Danach ist ein deutlicher Abfall des Verhältnisses zu beobachten. Dies könnte wiederum auf den Grenzbereich zwischen dem Substrat und dem Oxidfilm hindeuten. In diesem Bereich könnte die Sauerstoffkonzentration geringer sein als im aufgetragenen Praseodymoxid, was sich in einem geringeren Verhältnis der Elemente äußern würde. Der nachfolgende Anstieg des Verhältnisses ergibt sich daraus, dass die Intensität des Sauerstoff- und Praseodym-Signals abnimmt. Aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Praseodym(MNN)- und Sauerstoff(KLL)-Elektronen für die untersuchten Proben kann somit keine Aussage über die Oxidationstufe des Praseodymoxids getroffen werden.



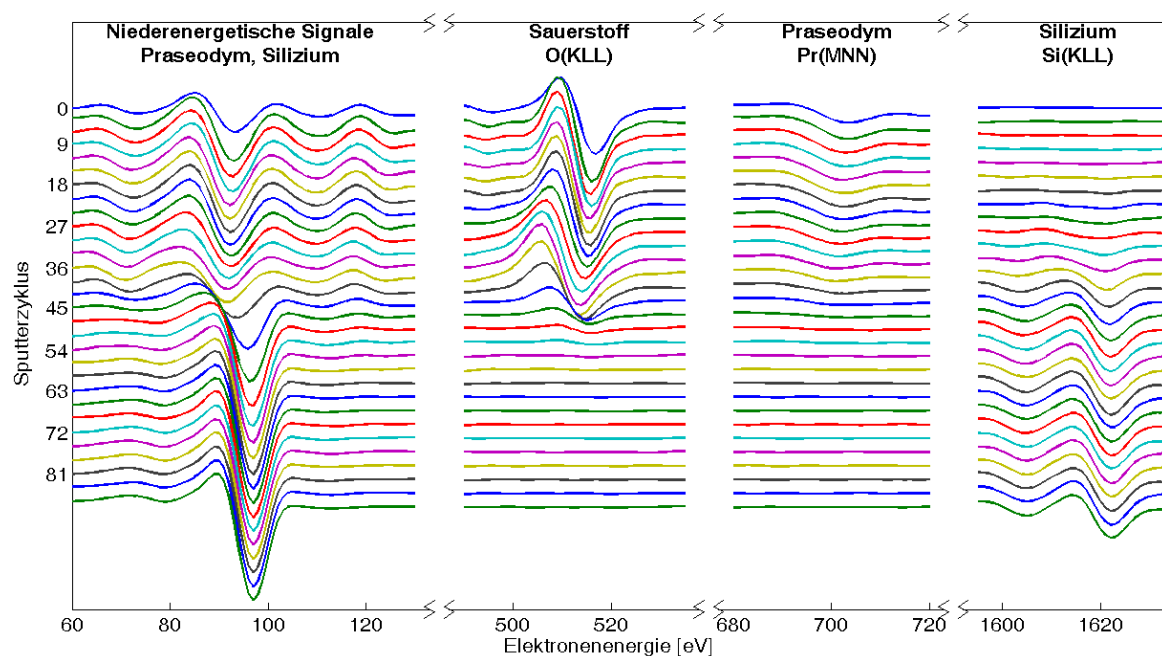
**Abbildung 45:** Pr10-600-O/B und Pr10-600-N: *links:* Position des Sauerstoff-Peaks. *rechts:* Position des Praseodym-Peaks.

Es besteht allerdings weiterhin noch die Möglichkeit, dass das identische Verhalten der Intensitätsverhältnisse darauf zurückzuführen ist, dass zum Beispiel die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von AUGER-Elektronen in  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  so verschieden sind. Dies könnte dazu führen, dass beispielsweise im  $\text{PrO}_2$  weniger AUGER-Elektronen im Sauerstoff erzeugt werden, wodurch sich ein gleiches Intensitätsverhältnis der charakteristischen Signale für  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ergeben könnte. Unter diesen Umständen müsste jedoch immer noch eine chemische Verschiebung der Signale zu beobachten sein. Abbildung 45 zeigt die Position des Sauerstoff(KLL)- und Praseodym(MNN)-Peaks für beide untersuchten Proben. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten wurde die Position in Abhängigkeit von der Tiefe aufgetragen. Zur Skalierung wurde die Dicke der aufgetragenen Schicht verwendet und angenommen, dass die Sputterrate in allen Tiefen einer Probe konstant ist. Dabei kann aus dem Verhalten des Praseodym-Signals aufgrund starker Schwankungen kein Rückschluss auf eine chemische Verschiebung gezogen werden. Diese Schwankungen resultieren aus der geringen Signalintensität, die es erschwert die absolute Position des Peaks zu bestimmen. Auffällig ist hingegen das Verhalten des Sauerstoff-Signals. Zunächst ist die Position des O(KLL)-Peaks sowohl für die Probe Pr10-600-O/B

als auch für die Probe Pr10-600-N konstant. In einer Tiefe von 3 nm verschiebt sich das Signal bei der Probe Pr10-600-N zu kleineren Energien. Dieses Verhalten ist ebenso für die Probe Pr10-600-O/B zu beobachten, allerdings setzt die Verschiebung erst 0,5 nm später ein. Dieser Peak-Shift könnte einen Anhaltspunkt für den Grenzbereich zwischen Praseodymoxid und dem Substrat geben. Sollte dies zutreffen, lässt sich aus dem Shift-Verhalten entnehmen, dass der Grenzbereich zwischen  $\text{PrO}_2$  und dem Substrat schmäler ist als der beim  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Da dies eine Möglichkeit geben würde die Oxidationsstufen zu unterscheiden, wird im Folgenden das Verhalten der Signale im Vergleich mit dem Intensitätsverlauf der Mess-Signale betrachtet und versucht diese Verläufe durch ein Modell zu beschreiben.

### 5.2.1 Tiefenprofilanalyse der Probe Pr10-600-O/B

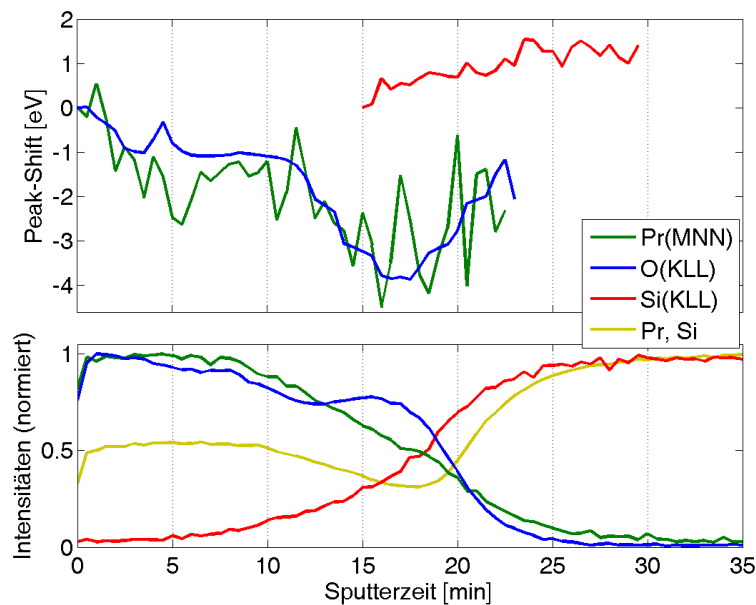
Zunächst wird das Tiefenprofil der Probe Pr10-600-O/B genauer untersucht. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 46 aufgezeigt, wobei zur besseren Übersichtlichkeit nur jede 3. Messung dargestellt ist.



**Abbildung 46:** Tiefenprofil-Messung an der Probe Pr10-600-O/B, differenzierte Mess-Signale während des Sputterns. Darstellung jedes dritten Sputter-Zyklus in einem Stapel-Plot.

Um die Skalierung der Intensitäten zu erleichtern und den Einfluss der Hintergrundsignale zu minimieren, wurden die Messdaten numerisch differenziert. Im niederenergetischen Bereich ist dabei das Praseodym-Signal bis zum 36. Messzyklus zu erkennen. Danach werden zusätzlich Si(LMM)-Elektronen detektiert. In den nächsten 6 Messzyklen ist eine Überlagerung des Praseodym- und Silizium-Signals zu erkennen. Danach können nur

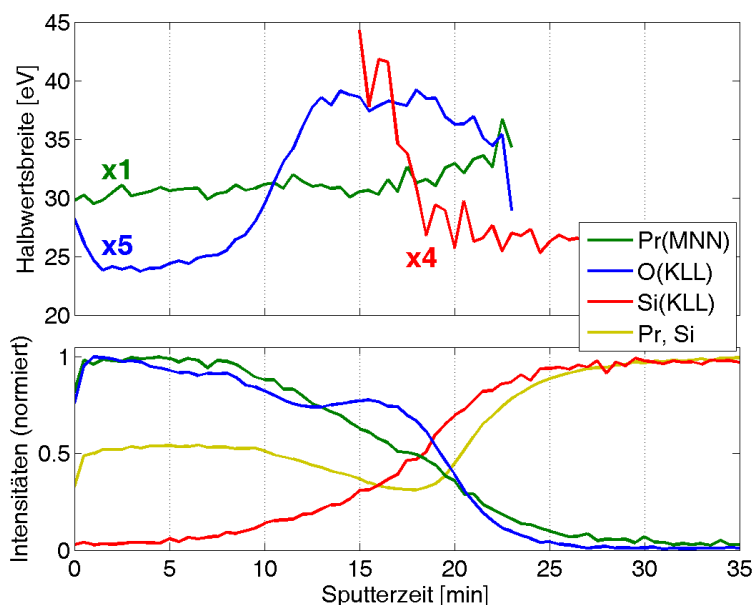
noch Silizium-Elektronen in diesem Energieintervall aufgenommen werden. Im Energiebereich zwischen 490 eV und 540 eV ist ein klares Sauerstoff-Signal bei einer Energie von 516 eV zu messen. Ab dem 21. Zyklus verschiebt sich dieses zu kleineren Energien und ist beim 33. Zyklus um ca. 2 eV verschoben. Danach ist ein Shift zu größeren Energien zu beobachten. Bis das Signal nicht mehr klar zu messen ist (51. Messzyklus), schiebt das Signal dabei wieder zurück auf den Anfangswert von 516 eV. Der Peak der durch die Pr(MNN)-Elektronen erzeugt wird, ist bei 703 eV zu detektieren, jedoch intensitätsschwächer als die schon diskutierten. Er kann klar bis zum 42. Zyklus gemessen werden, wobei ein leichtes Verschieben zu kleineren Energien beobachtet werden kann. Die AUGER-Elektronen, die beim Si(KLL)-Übergang entstehen, werden ab der 21. Messung detektiert.



**Abbildung 47:** Vergleich der Peak-Shifts der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Elektronen der Probe Pr10-600-O/B (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

Einen besseren Einblick in das Shift-Verhalten der Peaks liefert Abbildung 47. Dabei ist der Shift der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Elektronenenergie (Abbildung 47 *oben*) im Vergleich mit den Intensitätsverläufen während des Tiefenprofils (Abbildung 47 *unten*) dargestellt. Die Intensitäten sind dabei normiert gezeichnet, um eine bessere Übersichtlichkeit der Verläufe zu gewährleisten. Hieraus ergibt sich nach einer Sputterzeit von 10 Minuten eine Verschiebung des Sauerstoff-Signals um 3 eV zu kleineren Energien. Im gleichen Bereich ist auch im Intensitätsverlauf des Sauerstoff-Signals eine Abnahme der Intensität zu erkennen. Danach nimmt die Intensität wieder zu, bis ein lokales Maximum erreicht ist. Betrachtet man an diesem Punkt die Position des O(KLL)-Signals, so ist zu erkennen, dass hier die Verschiebung zu negativen Energien am größten ist. Hiernach schiebt sich das Signal zu größeren Energien und erreicht nach einer Sputterzeit von 22 Minuten wie-

der den Anfangswert von 516 eV. Einen ähnlichen Verlauf wie für das Sauerstoff-Signal erkennt man auch für das Praseodym-Signal. Aufgrund der geringen Signalintensität des Pr(MNN)-Peak kann dieses Verhalten jedoch auch daraus resultieren, dass die Position des Signals nicht genau bestimmt werden konnte. Das Silizium-Signal zeigt keine auffälligen Shifts. Hierbei verschiebt sich das Signal zwar leicht zu größeren Energien. Allerdings konnte die Peak-Position aufgrund der geringen Signalintensität auch hier nur mit einer großen Ungenauigkeit bestimmt werden.



**Abbildung 48:** Vergleich der Halbwertsbreite der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Peaks der Probe Pr10-600-O/B (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

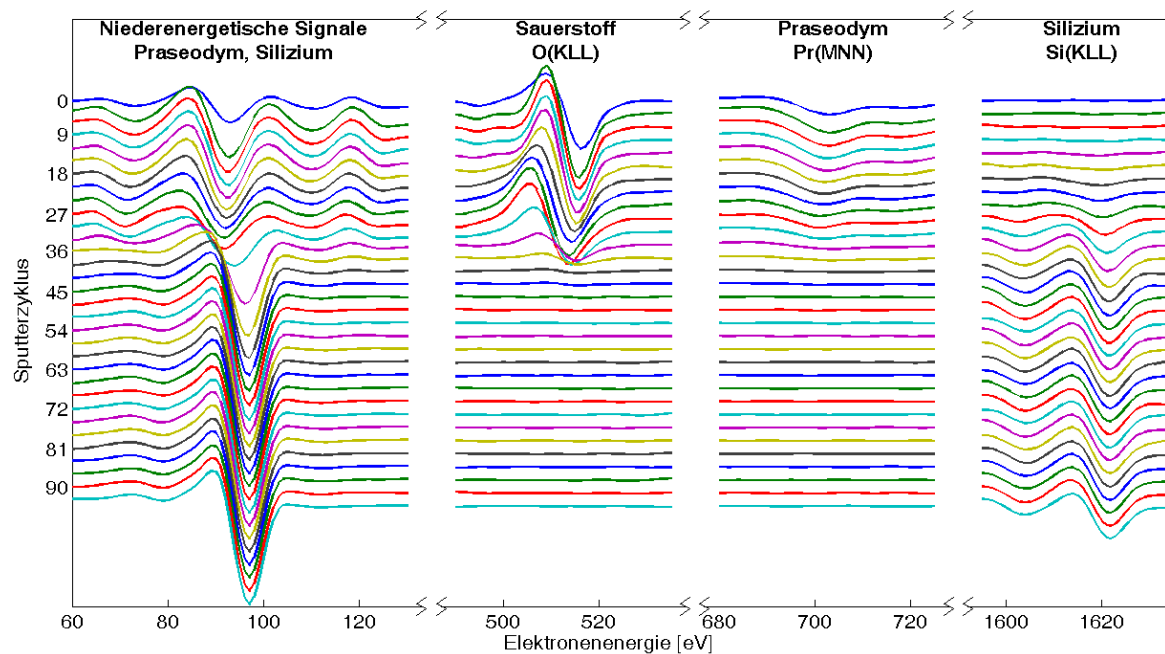
Um den Grenzbereich zwischen Praseodymoxid und Substrat weiter zu analysieren, werden nun die Halbwertsbreiten der Signale untersucht. Die Halbwertsbreiten des Praseodym-, Sauerstoff- und Silizium- Signals sind im Grafik 48 *oben* abgebildet und werden wiederum in Relation zum Intensitätsverlauf (Abbildung 48 *unten*) betrachtet. Bis zu einer Sputterzeit von ca. 8 Minuten wird nur das O(KLL)-Signal des Praseodymoxids gemessen. Danach steigt die Halbwertsbreite an und erreicht nach etwa 13 min einen maximalen, konstanten Wert. Diese Verbreiterung im substratnahen Bereich könnte darauf hindeuten, dass sich hier zwei gegeneinander chemisch verschobene Sauerstoff-Signale zu einem Gesamtsignal überlagern. Das Gesamtsignal könnte sich dabei anteilig aus einem Sauerstoff-Signal zusammensetzen, das zum einen aus in der chemischen Verbindung mit Praseodym entsteht, und zum anderen aus einer Siliziumbindung resultiert. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass die O(KLL)-Elektronen in diesem Bereich nur durch die Ionisation von Sauerstoffatomen in einer  $\text{SiO}_2$ -Verbindung erzeugt werden. Um dies auszuschließen, müsste die Halbwertsbreite des Sauerstoffsignals in diesem Bereich mit der von  $\text{SiO}_2$  verglichen werden. Hierfür



stehen jedoch keine Referenzdaten zur Verfügung. Um die Zusammensetzung des Interfaces noch genauer zu analysieren, werden in 5.2.4 die Konzentrationen anhand eines Modells berechnet und ausgewertet.

### 5.2.2 Tiefenprofilanalyse der Probe Pr10-600-N

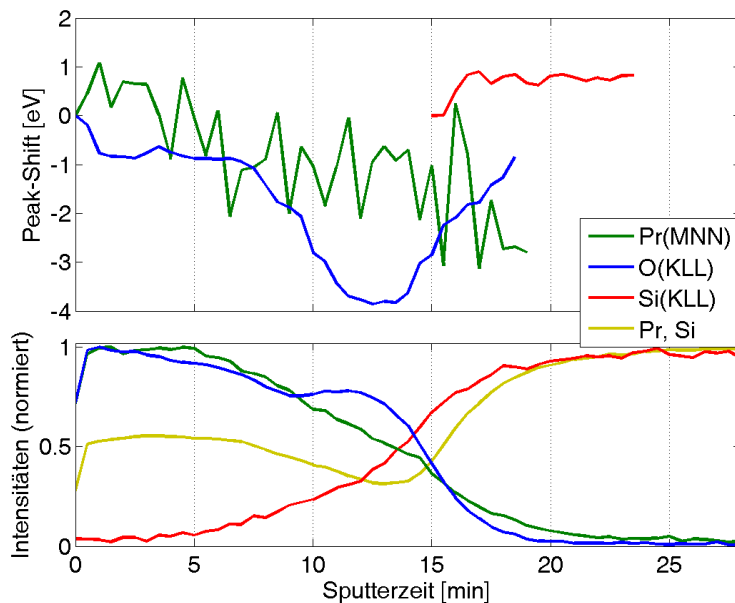
Entsprechend den Auswertungen des Tiefenprofils der  $\text{PrO}_2$ -Probe, soll nun das der Probe Pr10-600-N qualitativ analysiert werden. Hierzu werden zunächst die Signalverläufe während des Sputtern beurteilt (siehe Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Tiefenprofil-Messung an der Probe Pr10-600-N, differenzierte Mess-Signale während des Sputterns. Darstellung jedes dritten Sputter-Zyklus in einem Stapel-Plot.

Wie bei der schon untersuchten Probe, sind auch hier im niederenergetischen Bereich die Signale der Pr(MNN)-Elektronen bei 92 eV und die der Si(KLL)-Elektronen bei 97 eV gemessen worden. Bis zum 36. Sputtern ist das Praseodym-Signal hier deutlich zu erkennen. Danach überlagert sich dieses mit dem des Siliziums. Ab dem 45. Zyklus wurde in diesem Energiebereich nur noch das Signal der Silizium-Elektronen detektiert. Die AUGER-Elektronen des Sauerstoffs zeigen, wie auch schon vorher dargestellt, ein Shift-Verhalten. Zunächst verschiebt sich hierbei das Minimum zu kleineren Energien bis zum 36. Sputterzyklus. Während der folgenden Sputtervorgänge schiebt das Sauerstoff-Signal wieder zu größeren Energien, bevor es ab dem 51. Zyklus nicht mehr gemessen werden kann. Die

AUGER-Elektronen, die beim MNN-Übergang im Praseodym erzeugt werden, können bis zum 45. Sputterzyklus gemessen werden. Hierbei ist wiederum eine leichte Verschiebung des Peak-Minimums festzustellen. Das Silizium Signal bei 1622 eV kann ab dem 18. Zyklus deutlich erkannt werden.

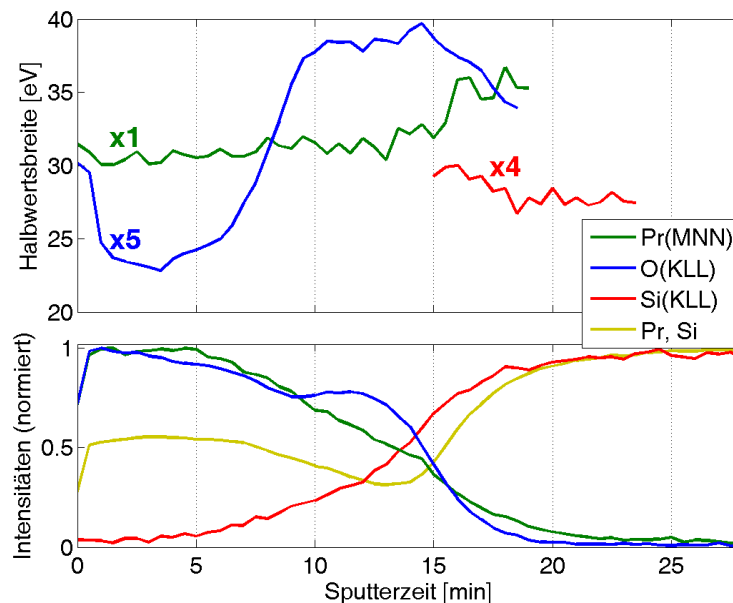


**Abbildung 50:** Vergleich der Peak-Shifts der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Elektronen der Probe Pr10-600-N (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

Zur genaueren Betrachtung der Peak-Verschiebung ist in Abbildung 50 das Verhalten der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Elektronenenergie dargestellt. Im Vergleich zur Verschiebung des Signals bei der Messung an der Probe Pr10-600-O/B ist hierbei eine Auffälligkeit in der Peak-Position des O(KLL)-Signals zu erkennen. Hierbei schiebt das Signal ab einer Sputterzeit von ca. 7 min hin zu kleineren Energien. Dieser Shift liegt wiederum im gleichen Bereich, in dem sich auch die Signalintensität des Sauerstoff-Signals ändert (vergleiche Abbildung 50, *unten*). Im Gegensatz zu der in O<sub>2</sub> getemperten Probe kann dieses Verhalten für das Praseodym-Signal nicht beobachtet werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die chemische Zusammensetzung des Interfaces bei der Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe sich von dem der PrO<sub>2</sub>-Probe unterscheidet. Aufgrund der geringen Signalintensität der Pr(MNN)-Elektronen kann dieser Effekt auch auf einen Fehler beim Bestimmen der Peakposition zurückzuführen sein. Das Sauerstoff-Signal erreicht eine maximale Verschiebung nach einer Zeit von etwa 11 Minuten. In diesem Bereich ist im Signalintensitätsverlauf ein Anstieg der Signalintensität für den Sauerstoff zu verzeichnen. Nach etwa 13 Minuten Sputterzeit fällt die Signalintensität des O(KLL)-Signals ab, was sich in einer Verschiebung des Sauerstoff-Signals zu größeren Energien äußert. Dies deutet somit wieder auf eine unterschiedliche chemische Umgebung in den angesprochenen Bereichen hin. Das Silizium-Signal

zeigt erneut keine auffälligen Shifts. Hierbei verschiebt sich die Position des charakteristischen Peaks leicht zu größeren Energien. Dies könnte allerdings auch darauf zurückzuführen sein, dass die Peak-Position aufgrund der geringen Signalintensität nur schwer bestimmt werden konnte.

Um eine genauere Aussage darüber treffen zu können, ob das unterschiedliche Shift-Verhalten des Praseodym-Peak bei den untersuchten Proben auf Unterschiede im Grenzbereich zwischen dem Oxidfilm und dem Substrat hindeutet, sind in Abbildung 51 die Halbwertsbreiten der Signale dargestellt. Hierbei ergeben sich keine grundlegenden Unterschiede zu den Halbwertsbreiten der Signale der Probe Pr10-600-O/B. Dabei ist zu erkennen, dass die Halbwertsbreite des Praseodym-Signals in allen Schichttiefen annähernd konstant ist. Erst mit geringer werdender Signalintensität wird die Halbwertsbreite des Peaks größer. Für den O(KLL)-Peak ergibt sich eine Verbreiterung ab einer Sputterzeit von ca. 9 Minuten. Hierbei ist auch eine Verminderung der Signalintensität (Abbildung 51 (*unten*)) zu beobachten. Im Bereich zwischen 13 und 18 Minuten Sputterzeit bleibt die Halbwertsbreite konstant und nimmt danach wieder ab. Das Silizium-Signal zeigt keine Veränderung der Halbwertsbreite, die auf die Zusammensetzung des Interfaces schließen lässt.



**Abbildung 51:** Vergleich der Halbwertsbreite der Pr(MNN)-, Si(KLL)- und O(KLL)-Peaks der Probe Pr10-600-N (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

### 5.2.3 Modellbildung zur quantitativen Messdatenanalyse

Um eine bessere Vorstellung über die Zusammensetzung der Grenzschichten zu bekommen, sollen die Daten nun anhand eines einfachen Modells quantitativ analysiert werden. Dieses soll zum einen Aufschluss darüber geben wie das Interface zwischen den Schichten zusammengesetzt ist. Zum anderen soll mit diesem Modell auch eine Aussage darüber getroffen werden können, wie dick dieser Grenzbereich ist.

Nach Gleichung 4 kann die Intensität eines Signals des Stoffes  $X$  in der Form

$$I_X = g \cdot \int_0^\infty n_A(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz$$

beschrieben werden. Da der Wirkungsquerschnitt der Primärelektronen in den verschiedenen untersuchten Verbindungen sowie weitere Parameter, die im Faktor  $g$  zusammengefasst sind, nicht bekannt sind, werden die Intensitäten für jedes untersuchte Element zunächst auf Eins normiert. Dies muss auch bei der Berechnung der Intensitäten berücksichtigt werden. Daher wird zur Normierung der berechneten Intensität die Normierungskonstante  $K$  eingeführt. Vereinfacht ergibt sich daher, dass die Intensität durch

$$I = K \cdot \int_{z_1}^{z_2} n_A(z') \exp\left(-\frac{z'}{\lambda}\right) dz' \quad (15)$$

beschrieben werden kann. Die Intensität ist nach dieser Gleichung abhängig von der Stoffkonzentration  $n_A(z)$ , die entsprechend dem Intensitätsverlauf während des Sputterns durch einen Fit modifiziert werden soll. Die Intensität ist ebenfalls proportional zum Exponenten aus der aktuelle betrachteten Tiefe  $z$  und der mittleren freien Weglänge der betrachteten Elektronen  $\lambda$ . Da nicht nur Elektronen von der obersten Monolage zur Intensität beitragen, muss über den gesamten Messbereich integriert werden. Um den Sputterprozess zu simulieren wird  $z_2$  entsprechend der Gesamtsputtertiefe gewählt.  $z_1$  wird dann schrittweise  $z_2$  angenähert, wodurch simuliert wird, dass bereits ein Teil der Oberfläche abgetragen ist.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird durch die chemische Umgebung der Elemente, in denen sie erzeugt werden, beeinflusst. Eine Übersicht über mittlere freie Weglängen von Elektronen in verschiedenen Materialien ist in Tabelle 4 dargestellt. Hierbei wird ersichtlich, dass zudem auch eine Änderung der mittleren freien Weglänge beim Übergang von einem Material in ein grundlegend anderes stattfindet. Um das Modell einfach zu halten, bleiben diese Änderungen bei der Modellierung der Konzentration unberücksichtigt. Stattdessen werden feste Werte für die mittlere freie Weglänge angenommen, die nur von der Elektronenenergie, nicht jedoch von ihrer Umgebung abhängen. Die bei der Simulation angenommenen Werte für  $\lambda$  sind ebenfalls in Tabelle 4 dargestellt.

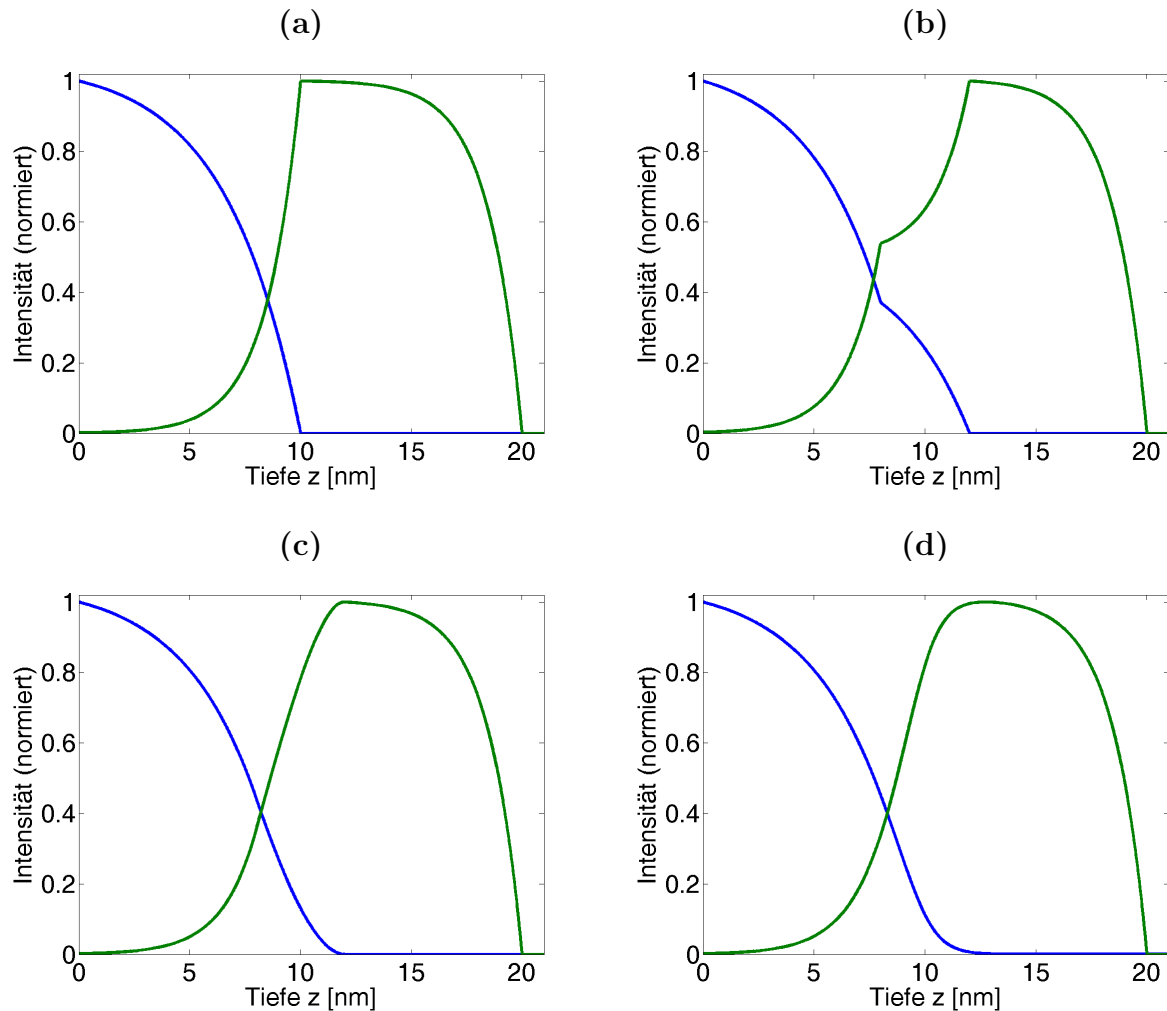
Schicht	Übergang		
	O(KLL)	Pr(MNN)	Si(KLL)
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1 Å	13,8 Å	25,8 Å
Si	18,0 Å		35,8 Å
angenommen	11,1 Å	13,8 Å	25,8 Å

**Tabelle 4:** Übersicht über die mittlere frei Weglänge der gemessenen AUGER-Elektronen in verschiedenen chemischen Umgebungen, sowie die angenommenen mittleren freien Weglängen bei der Simulation der Praseodymoxid-Proben. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm Elektron Inelastic-Mean-Free-Path von NIST<sup>6</sup>.

Um die Intensitätsverläufe zu simulieren, muss zunächst noch ein Modell für die Konzentrationen  $n_A(z)$  gefunden werden, mit dem sich die Signalverläufe beschreiben lassen. Hierfür werden zunächst verschiedene Modelle angenommen und die Intensitätsverläufe berechnet, wobei die modellierten Konzentrationen vor allem die Signalveränderungen im Grenzbe-  
reich zwischen den Schichten gut beschreiben sollen. Die Ergebnisse sind in Abbildung ??  
aufgezeigt.

Im Fall (a) wurde ein Zwei-Schicht-System aus zwei 10 nm dicken Schichten angenom-  
men, bei dem die zweite Schicht unmittelbar an die erste grenzt. Hierdurch wird ein  
Intensitätsverlauf für den Fall simuliert, dass sich kein Interface-Bereich ausbildet. Da-  
bei entspricht die Abnahme der Intensität beim Übergang vom der ersten zur zweiten  
Schicht durchaus den gemessenen Daten. Beim Vergleich der Intensitätszunahme der zwei-  
ten Schicht mit den gemessenen Daten fällt auf, dass diese einen Knick in der Intensität  
bei einer Tiefe von 10 nm aufweist, der so nicht aus den Messdaten ersichtlich wird. Da  
dieses Konzentrations-Modell die Messdaten nicht hinreichend gut beschreibt, werden nun  
verschiedene Modelle angenommen, bei denen sich ein Interface ausbildet. In den Fällen  
(b) und (c) wird ein Zwei-Schicht-System modelliert, deren Grenze durch einen vier Nanometer  
dicken Interface-Bereich charakterisiert wird. Im Fall (b) wird angenommen, dass  
die Konzentration der ersten und zweiten Schicht im Interface-Bereich jeweils 50% beträgt.  
Hierdurch ergibt sich ein weiterer Knick in den Intensitätsverläufen bei 8 nm, also dem Be-  
ginn des Grenzbereichs. Zudem ist, wie auch schon im Fall (a), ein Knick in der Intensität  
des Praseodym-Signals am Ende des Grenzbereichs bei 12 nm zu sehen. Aus diesem Grund  
kann die Konzentration auch nicht durch dieses Modell beschrieben werden. Als Nächstes  
wird ein 4 nm dicker Bereich angenommen, in dem die Konzentration der ersten Schicht  
linear ab- und die der zweiten im gleichen Maße zunimmt. Dieses in Abbildung 52 (c)  
dargestellte Modell beschreibt schon sehr gut den gemessenen Intensitätsverlauf. Jedoch  
ist auch wie bei den vorhergehenden Fällen ein Knick im den Intensitätsverlauf sichtbar,  
der allerdings nicht so stark ausgeprägt ist. Da dieses Modell nur für die Randbereiche der  
Grenzschicht nicht hinreichend gute Ergebnisse erzielt, muss nun ein Modell zur Konzen-

<sup>6</sup>National Institute of Standards and Technology, [www.nist.gov](http://www.nist.gov)



**Abbildung 52:** Simulation des Intensitätsverlaufs beim Sputtern durch zwei 10 nm dicke Schichten (*grün/blau*). (a) direkter Übergang der Schichten ohne Ausbildung eines Grenzbereichs, (b) 4 nm dicker Grenzbereich zwischen den Schichten mit gleichem Anteil beider Stoffe, (c) 4 nm starker Grenzbereich mit linearem Konzentrationsverlauf, (d) gradueiler Konzentrationsverlauf zwischen den Schichten beschrieben durch einen tanh.

trationsbeschreibung gefunden werden, das an den Grenzen der Schichten eine weichere Zu- bzw. Abnahme der Konzentration beschreibt, im mittleren Bereich aber annähernd linear verläuft. Hierzu eignen sich zum Beispiel die Error-Funktion und der Tangens Hyperbolicus (tanh). Bei dem in Fall (d) dargestellten Fall wurde nun der Konzentrationsverlauf durch einen tanh beschrieben. Es zeigt sich, dass die Intensitätssignale keine Knicke mehr aufweisen und somit die Messdaten gut wiedergeben können. Dieses Modell wird daher als Grundkonstrukt genutzt und beim Anfitten der berechneten Intensitäten an die Messdaten verwendet. Um die Intensitäten berechnen zu können, müssen die in Abhängigkeit von der Sputterzeit aufgenommenen Messdaten zunächst auf eine Tiefenskala gebracht werden. Dabei wird vereinfacht angenommen, dass die Sputterrate unabhängig von der Tiefe und

somit auch unabhängig vom gesputterten Material ist.

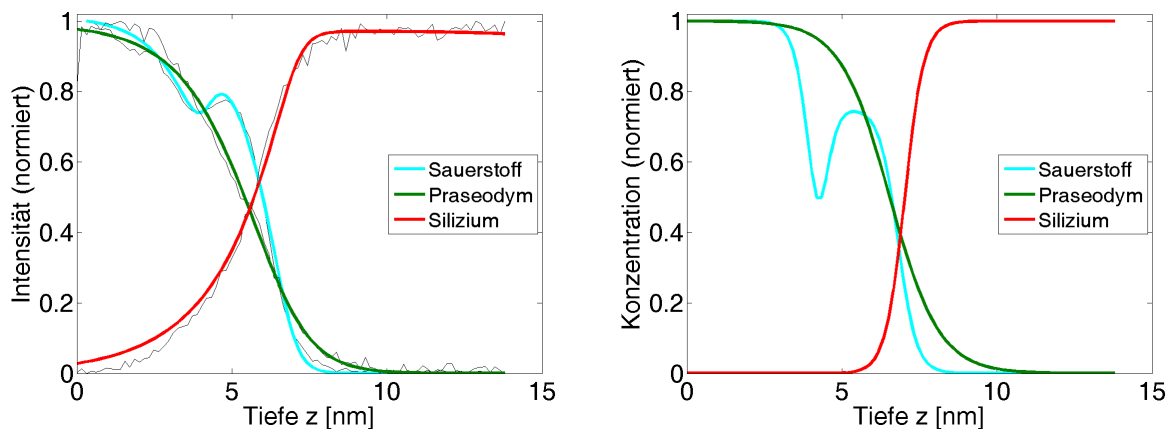
Im Allgemeinen haben die verwendeten Funktionen die Form

$$y = a * (-\tanh((x - c_{versch}) * b) + 1) . \quad (16)$$

Durch den Faktor  $a$  wird die Funktion auf den maximalen  $y$ -Wert der Funktion skaliert.  $b$  definiert die Breite des Abfall-Bereichs. Dieser hat für  $b = 1$  ein Größe von  $2\pi$ . Somit ist  $b$  auch indirekt ein Maß für die Steigung im annähernd linear abfallenden Bereich der Funktion. Um die Funktion in  $x$ -Richtung von der Null-Lage zu verschieben, wird die Konstante  $c_{versch}$  variiert.

#### 5.2.4 Quantitative Auswertung der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N

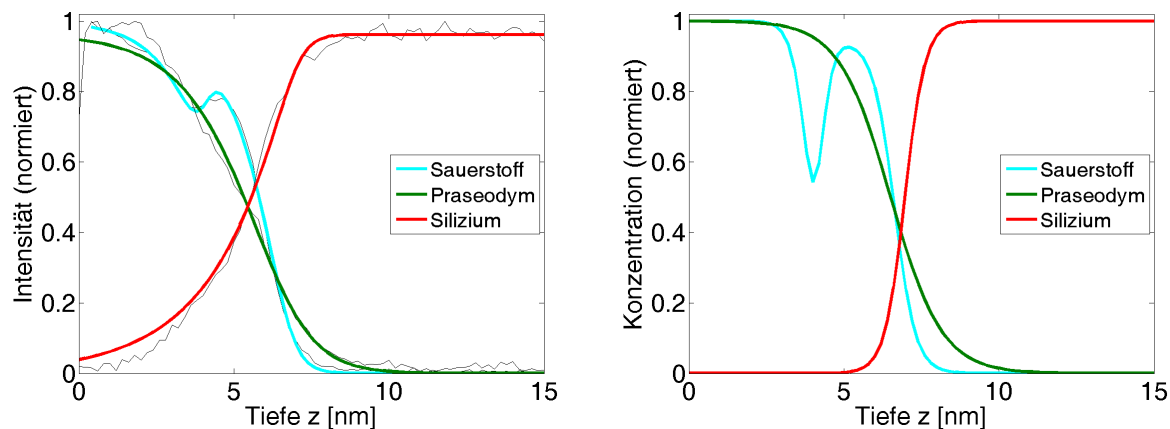
Um eine Vorstellung über die Konzentrationsverläufe der Elemente in der Probe zu bekommen, wird das in 5.2.3 vorgestellte Modell verwendet. Die Konzentrationen werden dabei zunächst grob modelliert und im Weiteren durch einen Fit mit Matlab so angepasst, dass sich eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten ergibt. In Abbildung 53 sind die Simulationsergebnisse für die PrO<sub>2</sub>-Probe dargestellt.



**Abbildung 53:** Pr10-600-O/B: *links:* Vergleich zwischen den simulierten Intensitätsverläufen und den Messdaten, *rechts:* simulierte Konzentrationsverläufe für Praseodym, Sauerstoff und Silizium.

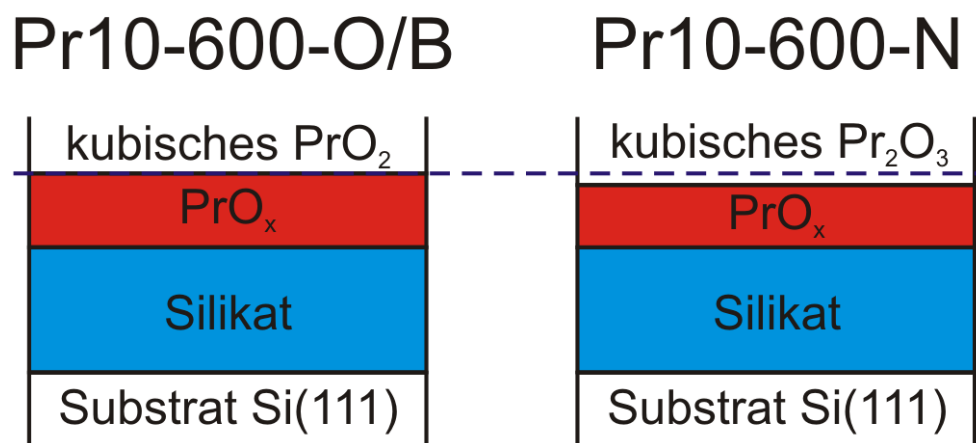
Dabei ergibt sich für die Praseodym-Konzentration ein gradueller Verlauf, wobei die Konzentration hin zum Grenzbereich geringer wird. Aus dem Konzentrationsverlauf des Siliziums ergibt sich ebenfalls ein gradueller Verhalten im Grenzbereich zwischen Praseodymoxid und Silizium. Im Vergleich zur Konzentration des Praseodyms fällt auf, dass die Silizium-Konzentration schneller zunimmt. Dies könnte unter anderem daran liegen, dass sich die Sputterrate im Grenzbereich deutlich von der Sputterrate des Praseodymoxids unterscheidet und dies mit dem einfachen Modell nicht hinreichend genau beschrieben

werden kann. Da sich die mittleren freien Weglängen, die zur Berechnung der Konzentrationen verwendet werden, aus einer empirischen Formel ergeben, ist hierbei ein Fehler auch nicht auszuschließen. Der Sauerstoff hat einen auffälligen Konzentrationsverlauf. Bei einer Tiefe von 3,5 nm fällt die Sauerstoff-Konzentration stark ab. Bei 4,5 nm steigt diese wieder an und erreicht in einer Tiefe von 6 nm ihr Maximum. Dies lässt darauf schließen, dass der Grenzbereich zwischen Silizium und Praseodymoxid „mehrstufig“ aufgebaut ist. Von der Probenoberfläche aus gesehen gibt es zunächst einen Bereich, in dem die Sauerstoffkonzentration reduziert ist (IF1). Danach liegt ein Bereich vor, in dem die Konzentration sehr hoch, jedoch geringer als die Konzentration im Praseodymoxid, ist (IF2). Dieses Verhalten der Konzentration könnte darauf hindeuten, dass dem Praseodymoxid zunächst Sauerstoff entzogen wird und dieser eine Verbindung mit dem Silizium zu  $\text{SiO}_2$  eingeht. Dies wird auch durch die Konzentration im IF2 deutlich, die auf Praseodymoxid normiert 0,7 beträgt. Unter der Annahme, dass durch die AUGER-Spektroskopie im  $\text{PrO}_2$  ein Phasenübergang zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hervorgerufen wird, entspricht diese Konzentration etwa der von  $\text{SiO}_2$ . Ein ähnlicher Konzentrationsverlauf ergibt sich auch für die untersuchte  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Probe Pr10-600-N (vergleiche Abbildung 54). Der Unterschied zur Probe Pr10-600-O/B besteht darin, dass die Sauerstoff-Konzentration im IF2 höher ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass in diesem Bereich sowohl ein Anteil an Praseodymoxid, wie auch an Siliziumdioxid vorliegt.



**Abbildung 54:** Pr10-600-N: *links:* Vergleich zwischen den simulierten Intensitätsverläufen und den Messdaten, *rechts:* simulierte Konzentrationsverläufe für Praseodym, Sauerstoff und Silizium.



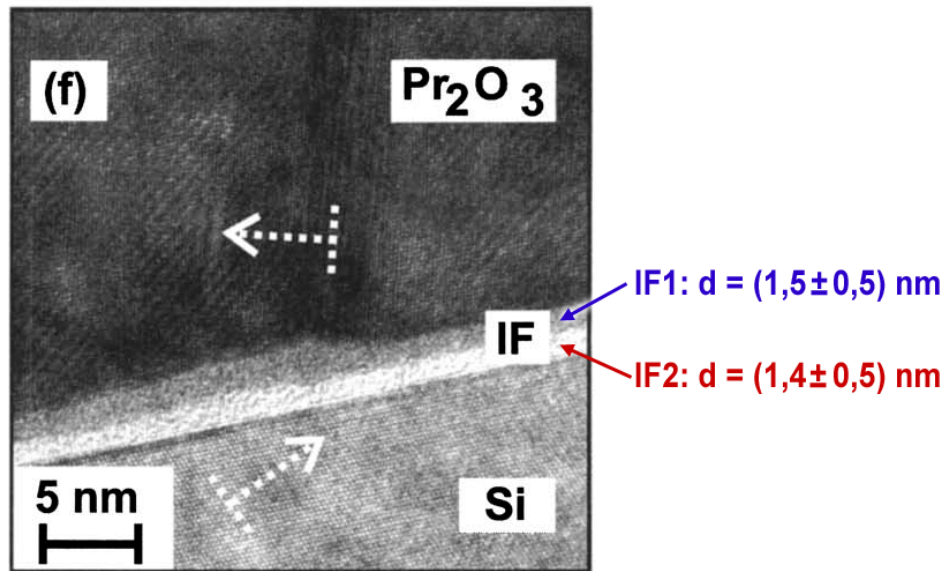


**Abbildung 55:** Schematische Darstellung der Schichtfolge der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N aus den Simulationen der Intensitätsverläufe im Tiefenprofil. Dabei ergibt sich auf dem Substrat Si(111) eine Silikatschicht. Vermutlich liegt hierbei  $\text{SiO}_2$  und  $\text{PrO}_x$  vor. Oberhalb dieser Schicht ist für die Probe Pr10-600-O/B ein 13 nm dicker Bereich Praseodymoxid mit geringerer Sauerstoffkonzentration als im  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  berechnet worden. Bei der Probe Pr10-600-N ist dieser Bereich 11 nm dick. Darüber liegt Praseodymoxid in einer  $\text{PrO}_2$ - (Pr10-600-O/B) beziehungsweise  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Struktur (Pr10-600-N) vor.

Berechnet man die Dicken der Verarmungszone (IF1) und der Silikat-Zone (IF2), so ergeben sich die in Tabelle 5 gezeigten Werte (siehe hierzu auch Abbildung 55). Dabei wird ersichtlich, dass sich im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit keine Unterschiede in der Dicke der Grenzbereiche feststellen lassen. Zum Vergleich sind in der Tabelle zusätzlich noch die Dicken der Grenzschichten aufgezeigt, die sich aus einer TEM-Messung ergeben (vergleiche Abbildung 56). Diese Messung wurde an einer 50 nm dicken  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht auf Si(111) durchgeführt. Dabei wurde hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bei einer Substrat-Temperatur von  $625^\circ\text{C}$  aufgebracht und bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $10^{-5}$  mbar der Phasenübergang zu kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hervorgerufen. Aufgrund der gleichen Präparation der Proben, die mit AES und TEM untersucht wurden, können die Ergebnisse verglichen werden, wobei deutlich wird, dass die Werte im Rahmen der Genauigkeit übereinstimmen.

Interface	Messung		
	Pr10-600-O/B	Pr10-600-N	TEM
IF1	$(13 \pm 3) \text{ \AA}$	$(11 \pm 3) \text{ \AA}$	$(15 \pm 5) \text{ \AA}$
IF2	$(22 \pm 3) \text{ \AA}$	$(22 \pm 3) \text{ \AA}$	$(14 \pm 5) \text{ \AA}$

**Tabelle 5:** Simulationsergebnisse zur Dicke der Interface-Bereiche im Vergleich zu den Ergebnissen einer TEM-Messung.



**Abbildung 56:** Hochauflösendes TEM Bild vom Querschnitt einer 50 nm dicken kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht auf Si(111). 625°C Proben temperatur beim Aufwachsen des hexagonalen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Ex-situ Erhitzen der Probe bei 600°C für 30 min in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff. blau/rot: Ermittelte Interfacedicken aus der TEM-Messung [25].

## 6 Yttriumoxid/Praseodymoxid

Im Folgenden werden die Untersuchungen zu den Proben Y10-625 und Y10-400 vorgestellt. Es handelt sich dabei um  $Y_2O_3$ -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen auf  $Pr_2O_3$  des C-Typs aufgewachsen wurden. Bei den Auswertungen soll primär der Grenzbereich zwischen dem Yttriumoxid und dem Praseodymoxid untersucht werden. Dabei wird analysiert, ob ein Mischen von Praseodymoxid und Yttriumoxid stattfindet und sich somit ein Interface ausbildet. Sollte dies zutreffen, ist zu klären, ob eine Abhängigkeit der Interface-Eigenschaften von der Probentemperatur beim Aufbringen der Yttriumoxid-Schicht besteht.

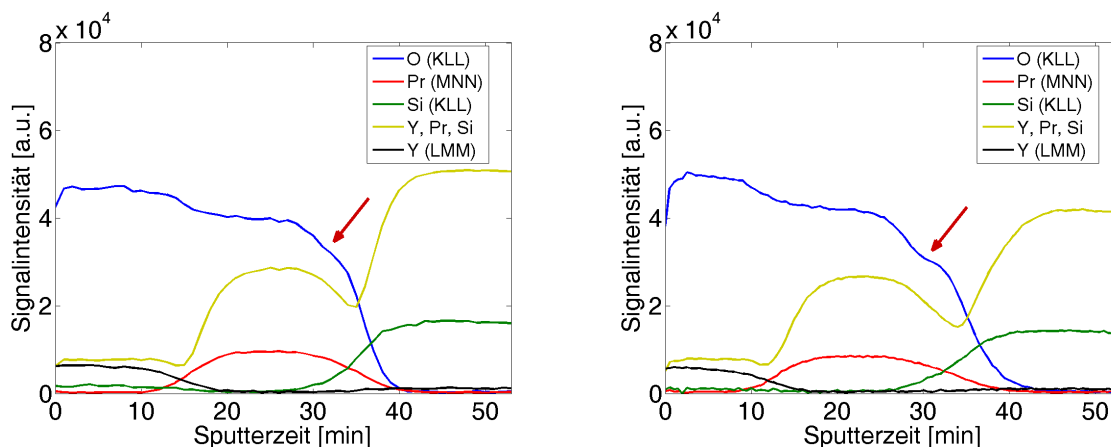
Die AES-Messungen an diesen Proben werden am IHP in Frankfurt/Oder durchgeführt. Es werden Tiefenprofile der Mehrschichtsysteme aufgenommen, die im Folgenden genauer ausgewertet werden.

### 6.1 Tiefenauflösung in Bezug auf die Sputterzeit

Vor den eigentlichen Untersuchungen müssen die Parameter des Mess-Signals so kalibriert werden, dass sich eine ausreichend hohe Auflösung des Grenzbereichs zwischen den Oxid-Schichten ergibt.

Wie in Kapitel 2.7.2 erläutert, bildet sich beim Phasenübergang von hexagonalem  $Pr_2O_3$  zum kubischen ein Interface-Bereich zwischen Silizium und Praseodymoxid aus, der auch in den Untersuchungen an Praseodymoxid auf Si(111) in Kapitel 5.2.4 nachgewiesen wurde. Ziel ist es nun Signalveränderungen, die dieses Interface charakterisieren, in den Sputter-Messungen möglichst gut aufzulösen. Hierdurch sollte sich dann auch eine ausreichend hohe Genauigkeit für den Grenzbereich zwischen den aufgewachsenen Oxid-Schichten ergeben. Aufgrund der begrenzten Messzeit kann nur eine Parameter-Optimierung durchgeführt werden. Als Eich-Probe wird ein Mehrschichtsystem aus einer 10 nm dicken Yttriumoxid-Schicht auf einer 12 nm dicken Praseodymoxid-Schicht im Tiefenprofil untersucht. Die erste Messung wird mit einer Energieschrittweite von 1 eV und einer Sputterzeit von 1 min pro Zyklus, die zweite mit einer Energieschrittweite von 0.5 eV und einer Sputterzeit von 30 s durchgeführt. Bei beiden Messungen ist die Primärenergie mit 10 keV und die Beschleunigungsspannung für die Sputter-Ionen mit 1 kV gleich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt.

Aus den Messungen geht hervor, dass die Tiefenauflösung durch Halbieren der Sputterzeit deutlich erhöht wird. Dies wird insbesondere im Bereich des Interfaces zwischen  $Pr_2O_3$  und dem Substrat deutlich (siehe roter Pfeil in Abbildung 57). Durch Halbierung der Energieschrittweite von 1 eV auf 0.5 eV wird zudem das Signal-Rausch-Verhältnis vergrößert. Ebenso können die Peak-Positionen durch die höhere Energie-Auflösung genauer bestimmt werden.



**Abbildung 57:** Signalverläufe bei der Messung an der Probe Y10-625 unter Verwendung verschiedener Systemparameter. *links:* 1 min Sputterzeit pro Zyklus, Energieschrittweite 1 eV. *rechts:* 30 s Sputterzeit pro Zyklus, Energieschrittweite 0.5 eV. *Roter Pfeil:* Sauerstoff-Signalintensität im Grenzbereich zwischen Silizium und Praseodymoxid.

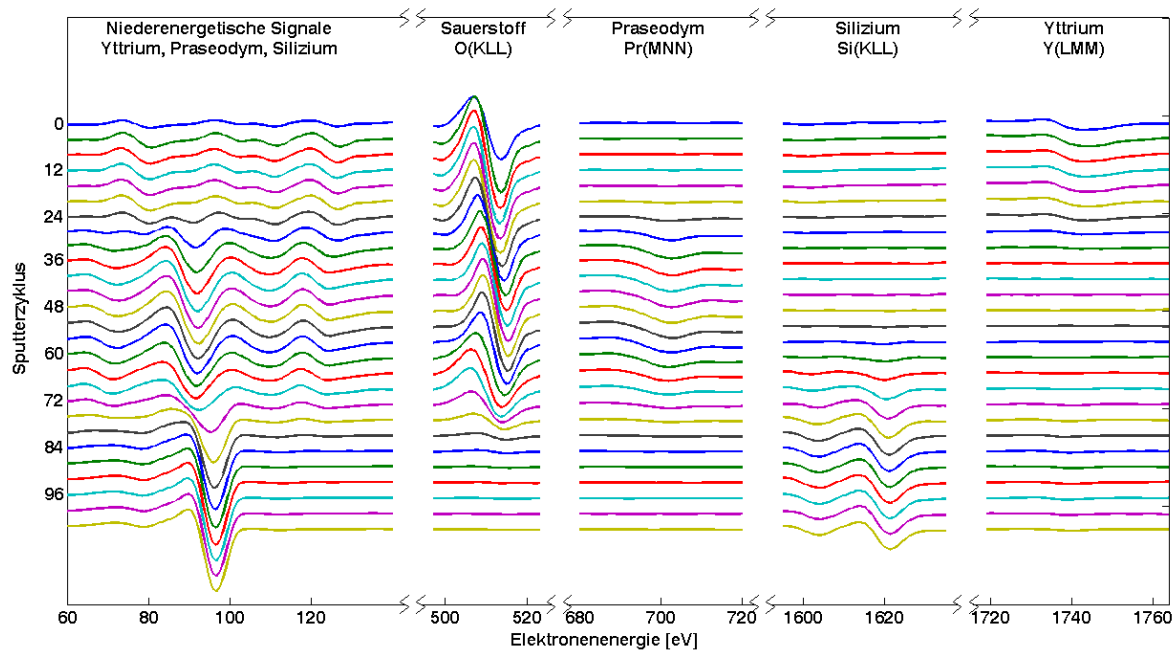
Beim Vergleich der Intensitätsverläufe beider Mess-Modi fällt auf, dass sich die Schnittpunkte der Signale verschieben. Deutlich wird dies unter anderem, wenn man den Schnittpunkt des Sauerstoff- mit den niedereenergetischen Signalen (Y, Pr, Si) betrachtet. Dies könnte zum einen an der höheren Sputter-Auflösung liegen und somit einen Vorteil für die Messgenauigkeit bedeuten. Zum anderen könnten aber auch unerwünschte Effekte wie sputterinduziertes Mixing für dieses Verschieben verantwortlich sein und somit die Messung verfälschen. Aufgrund der höheren Sputter-Auflösung und des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses werden die weiteren Messungen mit einer Sputterzeit von 30 s und einer Energieschrittweite von 0,5 eV durchgeführt.

## 6.2 Messungen an der Probe Y10-625

Die im Folgenden untersuchte Probe Y10-625 besteht aus einer 12 nm dicken  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht, die bei  $625^\circ\text{C}$  auf (111)-orientiertem Silizium aufgewachsen wurde. Durch 30 min ex-situ Erhitzen in 1 bar Stickstoff-Atmosphäre wurde der Phasenübergang vom A-Typ zum C-Typ hervorgerufen. Nach diesem Vorgang wurde in der MBE-Anlage eine zusätzliche 10 nm dicke Schicht  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bei einer Proben temperatur von  $625^\circ\text{C}$  aufgebracht.

Zur qualitativen Untersuchung der Tiefenprofile wurden die Messdaten zunächst differenziert, wodurch der Untergrund wegfällt. Die Intensitätsbestimmung erfolgte über die Peak-to-Peak Höhe der Messdaten. Die Auswertung der Intensitätsverläufe im  $N(E)$ -Spektrum ist sehr schwierig aufgrund des nicht-konstanten Untergrunds. Hierbei ist die Intensität des Signals stark abhängig von dem für die Intensitätsbestimmung gewählten Bereich. Dies kann zu Artefakten führen, die die Auswertung erschweren. Zudem war die Intensität des

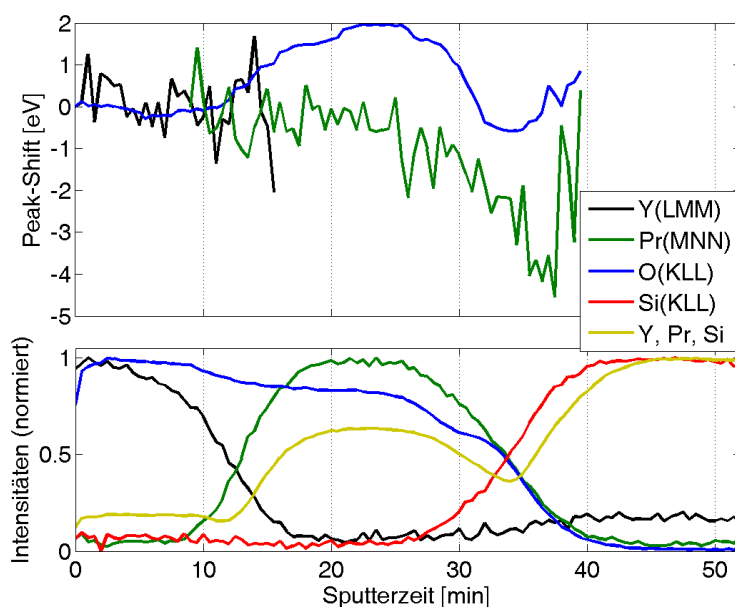
Untergrunds bei den gemachten Messungen nicht gleich, wodurch sie schlecht vergleichbar sind. Durch das Differenzieren der Daten wird der Intensitätsverlauf aufgrund des weggefallenen Untergrunds nicht mehr von der Wahl des Energiebereichs, der zur Berechnung der Intensitätswerte ausgewertet wird, beeinflusst. Der Nachteil, der sich durch das Differenzieren ergibt, besteht darin, dass zusätzlich eine Mittelung durchgeführt werden muss, um ein starkes Variieren der Werte zu vermindern. Hierdurch können Detail-Informationen verloren gehen. Für die Auswertbarkeit und Vergleichbarkeit der Messdaten überwiegen jedoch die positiven Eigenschaften des differenzierten Spektrums. Zur qualitativen Analyse der Messdaten werden die  $(dN(E)/dE)$ -Spektren in einem Stapel-Plot dargestellt. Aufgrund der großen Menge von Sputterzyklen wird dabei nur jeder 4. Zyklus berücksichtigt (siehe Abbildung 58). Der Verlauf des Kohlenstoffsignals wird in der qualitativen Analyse nicht berücksichtigt, da er schon nach dem ersten Sputterzyklus vollständig abgetragen war.



**Abbildung 58:** Tiefenprofil-Messung an der Probe Y10-625, differenzierte Mess-Signale während des Sputterns. Darstellung jedes vierten Sputter-Zyklus in einem Stapel-Plot.

Aus Abbildung 58 geht hervor, dass bei den ersten Zyklen nur Yttriumoxid gemessen werden kann. Im niederenergetischen Bereich sind die charakteristischen Signale des Yttriums nur schwer zu erkennen, da sie im Vergleich zu ebenfalls in diesem Bereich auftretenden Praseodym-(87eV)- und Silizium-(92eV)-Signalen intensitätsarm sind. In dieser Region liegen die charakteristischen Yttrium-Signale bei 77 eV, 100 eV und 127 eV. Eine eindeutige Identifizierung der Schichten anhand der niederenergetischen Peaks ist nur schwer möglich. Anhand der hochenergetischen AUGER-Elektronen können die Schichten besser untersucht werden. Diese haben für den Praseodym-(MNN)-Übergang eine Energie von 699 eV und

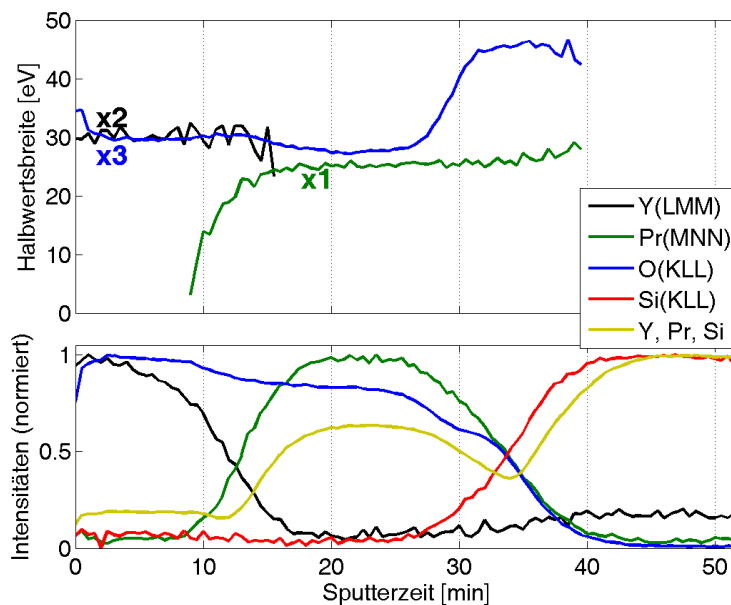
liegen für den Yttrium-(LMM)-Übergang bei 1746 eV. Betrachtet man den Signalverlauf in Bezug auf die Messzyklen, so lässt sich anhand der hochenergetischen Übergänge feststellen, dass bis zum 28. Zyklus noch ein Yttrium-Signal messbar ist. Ab dem 20. Zyklus ist zudem ein deutliches Praseodym-Signal zu verzeichnen. Dies könnte auf ein Intermixing des Yttriumoxids mit dem Praseodymoxid hindeuten und wird daher später noch genauer untersucht. Ab der 76. Schichtabtragung wird dann kein Praseodym mehr gemessen. Das Silizium-Signal kann ab der 56. Messung detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass sich, wie bei den zuvor untersuchten Praseodymoxidfilmen, ein Interface-Bereich zwischen dem Substrat und der Oxidschicht ausbildet. Betrachtet man den Signalverlauf des Sauerstoff-(KLL)-Signals, so wird deutlich, dass sich das Signal in etwa im Grenzbereich zwischen Yttrium- und Praseodym-Oxid zu größeren Energien verschiebt. In der Nähe des Siliziums vergrößert sich die Energie der O-(KLL)-Elektronen wieder. Dieses Verhalten in der Nähe des Substrats war auch schon bei den Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N zu beobachten.



**Abbildung 59:** *oben:* Energieverschiebung der Sauerstoff-(KLL)-, Praseodym-(MNN)- und Yttrium-(LMM)-Elektronen in Abhängigkeit von der Sputterzeit bei der Untersuchung der Proben Y10-625. *unten:* Verlauf der Signalintensitäten während des Sputterns.

Um zu klären, ob die Verschiebung des Sauerstoff-Signals in der Nähe des Grenzbereichs auf ein Interface hindeutet, wird das Shift-Verhalten des Sauerstoff-(KLL)-, des Yttrium-(LMM)- und die des Praseodym-(MNN)-Peaks während des Sputtermessung untersucht. Dazu werden die charakteristischen Signale in den nicht-differenzierten Spektren durch eine GAUß-Funktion angenähert, da die direkte Bestimmung der Peak-Position aus den Messdaten aufgrund der Energieschrittweite nur mit einer Genauigkeit von 0,5 eV erfolgen kann.

Für diesen Fit wird zusätzlich ein iterativer SHIRLEY Verlauf zur Beschreibung des Untergrunds herangezogen. Aus der angenäherten GAUß-Funktion wird das Maximum der Peaks bestimmt. Der Shift der Signale im Verhältnis zur Position der Peaks vor dem ersten Sputtern ist in Abbildung 59 *oben* dargestellt und wird mit dem Signalverlauf verglichen (siehe Abbildung 59 *unten*). Dabei wird ersichtlich, dass das Shift-Verhalten des Yttrium-Signals keinen Rückschluss auf den Grenzbereich zwischen den Oxidschichten zulässt. Für diesen Bereich ergeben sich auch keine spezifischen Veränderungen der Position des Praseodym-Signals. Das Sauerstoff-Signal hingegen verschiebt sich hier um etwa 2 eV zu größeren Energien. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich die chemische Umgebung im Grenzbereich zwischen den Isolatorschichten ändert. Im Bereich zwischen dem Praseodymoxid und dem Silizium-Substrat ist eine Verschiebung des Sauerstoff-Signals zu kleineren Energien zu beobachten. Nach einer Sputterzeit von 33 Minuten ist das Signal um ca. 0,5 bezüglich der Position vor dem ersten Sputtern verschoben. Die Pr(MNN)-Elektronen weisen in diesem Bereich ebenfalls einen Shift zu kleineren Energien auf. Die Verschiebung beträgt hierbei etwa 4,5 eV.



**Abbildung 60:** Vergleich der Halbwertsbreite des Sauerstoff-Peaks der Probe Y10-625 (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

Um die Zusammensetzung des Grenzbereichs zwischen Yttrium- und Praseodymoxid noch genauer zu untersuchen, wird im Folgenden die Halbwertsbreite des Sauerstoff-Signals genauer analysiert. Dabei wird wie auch schon bei der Bestimmung der Peak-Position ein Untergrund angenommen, der sich mit einer iterativen SHIRLEY-Funktion beschreiben lässt. Die Halbwertsbreite (FWHM) wurde anhand der FWHM einer angenäherten Gauß-Kurve ermittelt. Die Ergebnisse sind Abbildung 60 zu entnehmen. Dabei fällt auf, dass sich die

Halbwertsbreite im Übergangsbereich vom Yttriumoxid zum Praseodymoxid hin nur geringfügig vergrößert. Geht man davon aus, dass im Interfacebereich  $Y_2O_3$  und  $Pr_2O_3$  in polykristalliner Form vorliegen, so müsste hier eine deutliche Verbreiterung des Sauerstoff-Gesamtsignals zu messen sein. Dieses Signal würde sich anteilig aus einem O(KLL)-Peak des Praseodymoxids und einem des Yttriumoxids zusammensetzen. Aufgrund der größeren chemischen Bindung des Sauerstoffs an das Yttrium im Vergleich zur Bindung an das Praseodym, sind die jeweiligen Signalanteile um etwa 2 eV gegeneinander verschoben. Da sich die Halbwertsbreite aber nur wenig ändert, könnte dies darauf hindeuten, dass in diesem Bereich eine Kristallstruktur aus einer Verbindung von Yttrium, Praseodym und Sauerstoff ausbildet. Bei dieser Überlegung unberücksichtigt bleibt zunächst die anteilige Zusammensetzung der Grenzschicht. Es wäre durchaus auch möglich, dass sich ein dominantes Sauerstoff-Signal des Yttriums und ein intensitätsschwaches Sauerstoff-Signal des Pr-Oxides überlagern. In diesem Fall wäre die Änderung der Halbwertsbreite nur sehr gering. Sputtert man weiter zur Praseodymoxid-Schicht, so dominiert das Sauerstoff-Signal aus dem  $Pr_2O_3$  das Sauerstoff-Signal des  $Y_2O_3$ , wodurch die Änderung der Halbwertsbreite wiederum sehr gering wäre.

### 6.3 Quantitative Auswertung zur Probe Y10-625

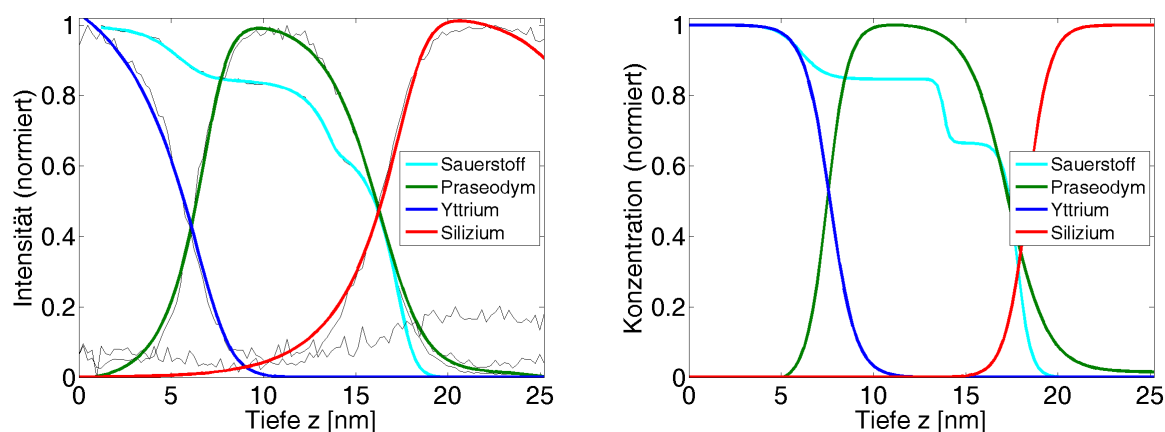
Mit dem in Kapitel 5.2.3 erarbeiteten Modell sollen die Konzentration nun so gefittet werden, dass die berechneten Intensitäten möglichst gut mit den Messdaten übereinstimmen. Um die Signale richtig anzufitten, muss zunächst elementspezifisch ein Grundmodell aus tanh-Funktionen erstellt werden. Dabei wurde für das Yttrium ein negativer tanh angenommen, der das Abfallen der Konzentration beim Übergang vom Yttrium- hin zum Praseodymoxid beschreibt. Zur Modellierung der Praseodym-Konzentration wurde ein tanh benutzt, um den Anstieg der Konzentration im Bereich der Isolatorschichten sowie ein negativer um den Abfall der Praseodym-Konzentration im Grenzbereich zum Silizium zu modellieren. Zur Beschreibung der Silizium-Konzentration wurde ein einfacher tanh verwendet. Die Sauerstoff-Signal-Intensität wird durch drei negative tanh-Funktionen modelliert, die addiert werden. Dabei beschreibt ein tanh das Sauerstoff-Verhalten im Bereich zwischen den Isolatorschichten, die beiden weiteren das Verhalten im Grenzbereich zwischen dem  $Pr_2O_3$  und dem Silizium.

Die Messdaten werden in Abhängigkeit von der Sputterzeit aufgenommen. Damit das Modell nach Gleichung 15 angewendet werden kann, müssen sie neu skaliert werden, um eine Signal-Abhängigkeit von der Sputtertiefe zu erhalten. Diese Skalierung wird anhand von Röntgenreflektometrie-Messungen (x-ray-reflection, XRR) durchgeführt (vgl. Anhang A.2). Vereinfacht wird bei der Umskalierung wiederum angenommen, dass die Sputterrate unabhängig vom Material und somit für alle Schichten gleich ist. Da bei dieser Probe, im Vergleich zu den bereits quantitativ untersuchten, zusätzlich noch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Yttriumoxid berücksichtigt werden muss, wurden die mittleren freien Weglängen entsprechend Tabelle 6 neu gewählt.



Schicht	Übergang			
	O(KLL)	Pr(MNN)	Y(LMM)	Si(KLL)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3 Å	16,7 Å	33,3 Å	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1 Å	13,8 Å		25,8 Å
Si	18,0 Å			35,8 Å
angenommen	12,2 Å	15,3 Å	33,3 Å	25,8 Å

**Tabelle 6:** Übersicht über die mittlere freie Weglänge der gemessenen AUGER-Elektronen in verschiedenen chemischen Umgebungen, sowie die angenommenen mittleren freien Weglängen bei der Simulation der Yttriumoxid-Proben.



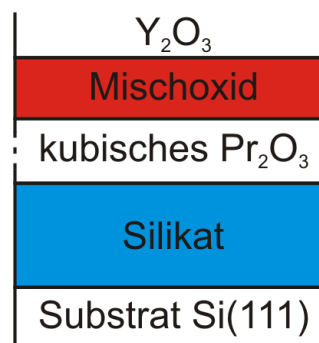
**Abbildung 61:** *links:* Vergleich zwischen den simulierten Intensitätsverläufen und den normierten Intensitäten der Messdaten aus den Untersuchungen der Probe Y10-625. *rechts:* Der durch die simulation ermittelte Konzentrationsverlauf für Praseodym, Sauerstoff und Silizium in Abhängigkeit von der Schichttiefe.

Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Intensitäts-Simulationen und die sich daraus ergebenden Stoffkonzentrationen. Hieraus geht hervor, dass sich ein Grenzbereich in einer Tiefe von 5 bis 10 nm zwischen dem Yttriumoxid und dem Praseodymoxid ausbildet, in dem ein Intermixing der Verbindungen stattfindet. Hierbei nimmt die Yttrium-Konzentration graduell ab und die Praseodym-Konzentration graduell zu. In diesem Bereich ist zudem eine graduelle Abnahme der Sauerstoffkonzentration zu beobachten. Diese Änderung kann dadurch erklärt werden, dass Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine größere Gitterkonstante als Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat. Bei gleicher Stöchiometrie ist daher auch die Konzentration des Sauerstoffs im Praseodymoxid geringer. Im vorliegenden Fall ist die Konzentration des Sauerstoffs 15,5% geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Gitterkonstante des Praseodymoxids 5% größer ist als die des Yttriumoxids. Der Fehler bei der Ermittlung der Gitterkonstanten ist darauf zurückzuführen, dass unter an-

derem der Wirkungsquerschnitt für  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nicht gleich ist. Anhand dieser Daten lässt sich jetzt die Dicke des Grenzbereichs abschätzen. Hierzu wird festgelegt, dass ein Interface eindeutig vorliegt, wenn die Intensität von 90% auf 10% abgefallen ist<sup>7</sup>. Da die Intensitätsverläufe für alle Elemente getrennt angefitet sind, werden die Interfacedicken für alle beteiligten Stoffe berechnet und dann gemittelt. Hierbei ergibt sich im Mittel für die Dicke der Grenzschicht zwischen den Isolatorschichten ein Wert von 2,7 nm (siehe hierzu Tabelle 7 und Abbildung 62). Für das Interface, das sich bei der Rekonstruktion des kubischen Praseodymoxids ausbildet, ergibt sich eine Dicke von 4,6 nm. Da die Werte für diesen Bereich jedoch sehr stark variieren wäre es möglich, dass dieses Modell dieses Interface nicht hinreichend genau genug beschreibt. So wäre es zum Beispiel möglich, dass sich in diesem Bereich nicht nur ein einziges Silikat ausbildet. Unter Umständen könnte hier zunächst eine Schicht  $\text{SiO}_2$  vorliegen und sich darauf noch eine weitere polykristalline Praseodymoxid Schicht gebildet haben.

Element	Interface YO/PrO	Interface PrO/Si
Yttrium	3,0 nm	—
Praseodym	2,4 nm	5,0 nm
Sauerstoff	2,7 nm	6,0 nm
Silizium	—	2,7 nm
Mittelwert	2,7 nm	4,6 nm

**Tabelle 7:** Dicke der Grenzbereiche zwischen den Yttrium- und Praseodymoxidschichten, sowie zwischen der Praseodymoxidschicht und dem Silizium. Die Werte ergeben sich aus den simulierten Konzentrationsverläufen für die Probe Y10-625.

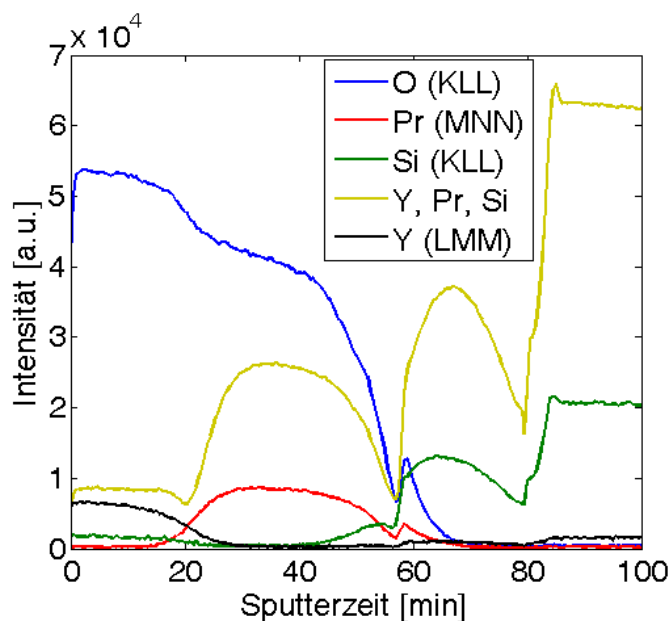


**Abbildung 62:** Schematische Darstellung der Schichtfolge der Probe Y10-625.

## 6.4 Messungen an der Probe Y10-400

Die im Folgenden untersuchte Probe Y10-400 besteht aus einer 13,5 nm dicken  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Schicht, die bei  $625^\circ\text{C}$  auf Silizium aufgewachsen ist. Durch 30 min ex-situ Erhitzen in 1 bar  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ist, wie auch bei der Probe Y10-625, der Phasenübergang vom A-Typ zum C-Typ hervorgerufen worden. Nach diesem Vorgang hat man eine 10 nm dicke  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht bei  $400^\circ\text{C}$  aufgebracht.

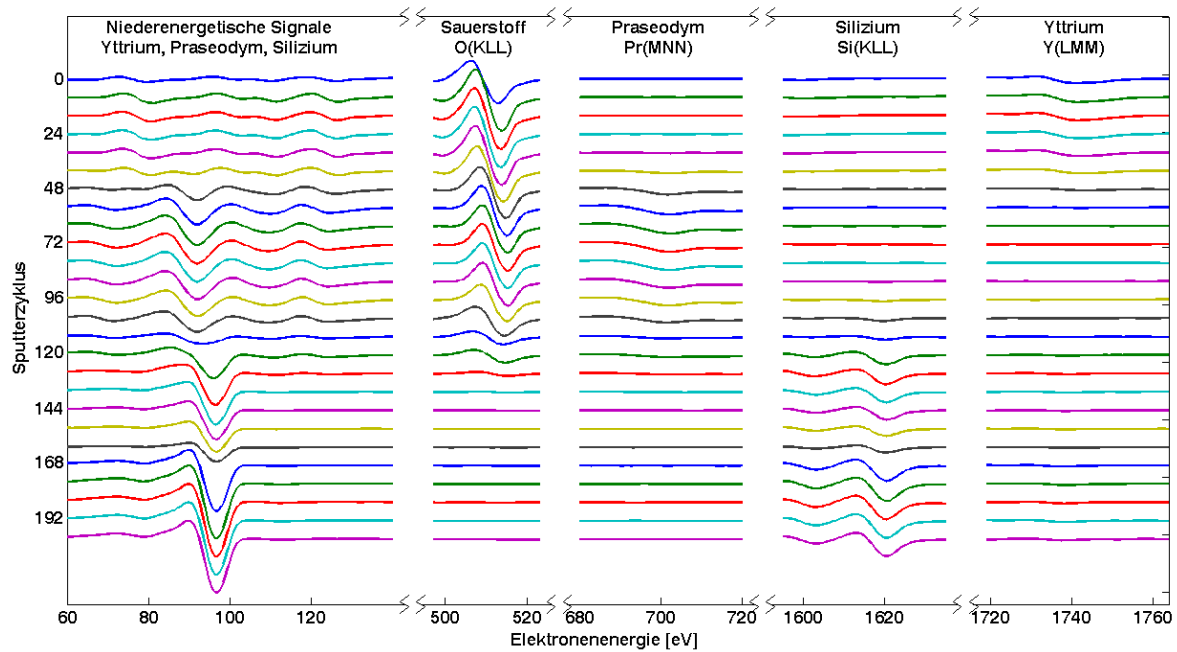
<sup>7</sup>Konvention mit Prof. Dr. Joachim Wollschläger



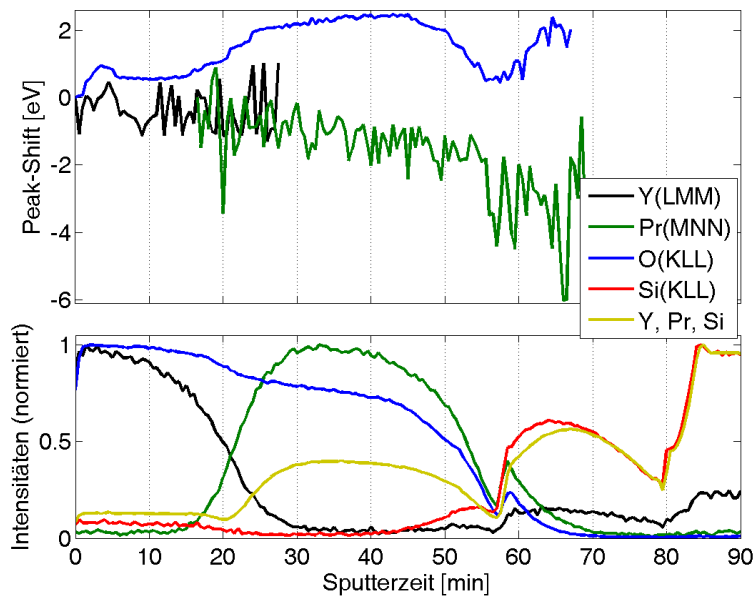
**Abbildung 63:** Signalintensitätsverlauf bei der Tiefenprofilanalyse der Probe Y10-400.

In Abbildung 63 ist der Intensitätsverlauf der Signale während der Tiefenprofilmessung dargestellt. Um den Einfluss des Untergrunds bei der Berechnung der Peak-to-Peak Höhen zu vermindern, wurden die Intensitäten anhand der Signale des differenzierten Spektrums gebildet. Dabei wird deutlich, dass nach einer Sputterzeit von ca. 50 min Messfehler auftreten, die auf einen Defekt der Messapparatur zurückzuführen sind. Aus diesem Grund können bei dieser Probe nur die Messdaten bis zur 50. min ausgewertet werden, wodurch eine Auswertung des Grenzbereichs zwischen Praseodymoxid und Silizium nicht möglich ist.

Um die Messdaten qualitativ auszuwerten, werden die differenzierten  $(dN(E)/dE)$ -Spektren wiederum in einem Stapel-Plot dargestellt. Da die Sputterrate bei gleichen Systemparametern geringer war als bei der Probe Y10-400, wird hierbei nur jeder 8. Zyklus abgebildet. Der Verlauf des Kohlenstoffsignals bleibt wiederum unberücksichtigt, da er nach dem ersten Sputtervorgang vollständig entfernt war. Der Stapel-Plot zu dieser Messung ist in Abbildung 64 zu sehen. Hieraus geht hervor, dass bei den ersten Zyklen nur Yttriumoxid gemessen werden kann. Im hochenergetischen Bereich ist das charakteristische Yttrium-Signal bei 1746 eV bis zum 48. Messzyklus zu detektieren. Ab dem 40. Zyklus ist zudem ein deutliches Praseodym-Signal der Pr(MNN)-Elektronen bei 699 eV zu messen. Dies könnte, wie auch bei der Probe Y10-400, auf ein Intermixing der Isolatorschichten hindeuten. Aufgrund der unterschiedlichen mittleren freien Weglänge der charakteristischen Praseodym- und Yttrium-Elektronen kann die Existenz eines Interface-Bereichs jedoch nicht nur durch das gleichzeitige Auftreten der Signale begründet werden. Hierzu werden die Daten im Folgenden genauer qualitativ und in Kapitel 6.5 quantitativ untersucht. Ab



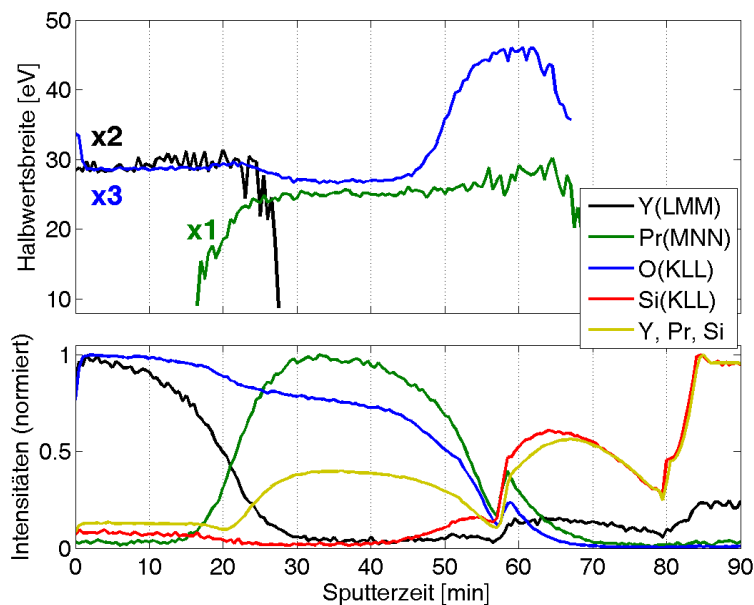
**Abbildung 64:** Tiefenprofil-Messung an der Probe Y10-625, differenzierte Mess-Signale während des Sputterns. Darstellung jedes achten Sputter-Zyklus in einem Stapel-Plot.



**Abbildung 65:** *oben:* Energieverschiebung der Sauerstoff-(KLL)-, Praseodym-(MNN)- und Yttrium-(LMM)-Elektronen in Abhängigkeit von der Sputterzeit bei der Untersuchung der Probe Y10-400. *unten:* Verlauf der Signalintensitäten während des Sputterns.

der 120. Schichtabtragung wird kein Praseodym mehr detektiert, was darauf hindeutet, dass hier die aufgetragenen Oxidschichten vollständig abgetragen sind. Da das Silizium-(KLL)-Signal schon ab der 96. beobachtet werden kann, könnte dies auf die Ausbildung eines Interface-Bereichs zwischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und Silizium hindeuten. Betrachtet man den Signalverlauf des Sauerstoff-(KLL)-Signals, so wird deutlich, dass das Signal im Übergangsbereich von Yttrium- hin zum Praseodym-Oxid zu größeren Energien verschoben ist. In der Nähe des Siliziums wird die Energie der O-(KLL)-Elektronen wieder geringer. Da das Sauerstoff-Signal ein ähnliches Verhalten wie bei der schon untersuchten Probe zeigt, soll dieses genauer untersucht und die Ergebnisse mit denen der Probe Y10-625 verglichen werden.

Betrachtet man den Shift des Sauerstoff-Signals (siehe Abbildung 65), so ist zu erkennen, dass die Energie bei einer Sputterzeit von etwa 20 min hin zu größeren Energiewerten verschoben ist. Im gleichen Bereich ist auch zu erkennen, dass sich die Signalintensität des Sauerstoffs im Intensitätsspektrum verringert. Im Gegensatz zur vorher untersuchten Probe Y10-625 setzt der Shift des Signals schon ein, bevor sich die Intensität des O(KLL)-Signal verringert (vergleiche Abbildung 65, unten). Die Verschiebung beträgt hierbei 1,9 eV und ist somit 0,3 eV kleiner als der gemessene Shift bei der Probe Y10-625. Bei einer Sputterzeit von 50 min verringert sich die AUGER-Elektronen-Energie für den O(KLL)-Übergang wieder von 512,7 eV auf 510,5 eV. Diese Energie-Verschiebung um 2,2 eV fällt wie auch beim Übergangsbereich zwischen den Isolatorschichten 0,3 eV kleiner aus als bei der Probe Y10-625.



**Abbildung 66:** Vergleich der Halbwertsbreite des Sauerstoff-Peaks der Probe Y10-400 (*oben*) mit dem Verlauf der Signalintensitäten (*unten*) während des Sputterns.

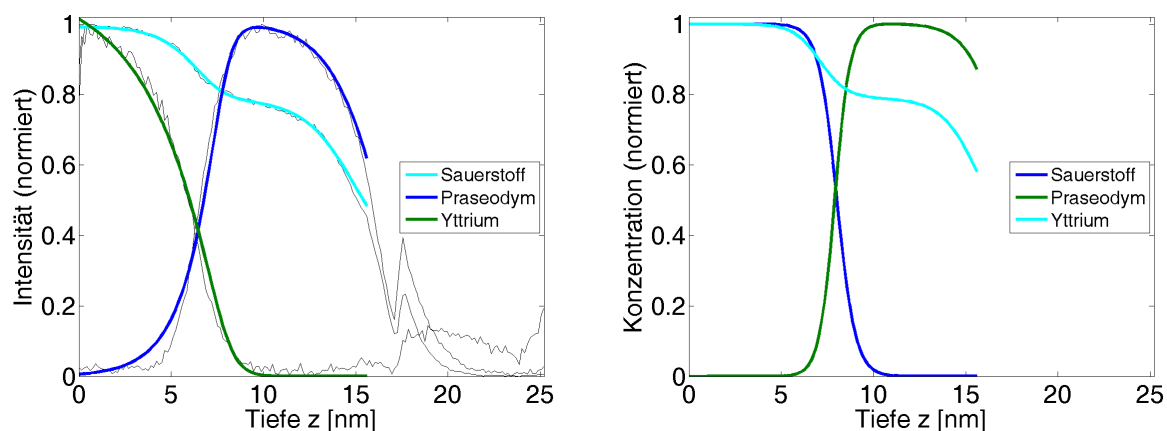
In Abbildung 66 ist die Änderung der Halbwertsbreite im Vergleich zum Intensitätsverlauf dargestellt. Vergleicht man die Halbwertsbreite des Sauerstoff-Peaks im Bereich des Interfaces zwischen  $Y_2O_3$  und  $Pr_2O_3$  dieser Messungen mit der vorherigen, so fällt auf, dass der Bereich, in dem sich die Halbwertsbreite ändert, schmalbandiger ist. Gleichzeitig ist die Vergrößerung der FWHM mit 0,19 eV ausgeprägter als bei der Probe Y10-625 (0,12 eV). Dies bedeutet, dass die Halbwertsbreite des Sauerstoff-Peaks bei der Messung an der Probe Y10-625 im Grenzbereich zwischen den Oxidschichten um 0,4% größer ist, als der bei der untersuchten Probe Y10-625.

## 6.5 Quantitative Auswertung zur Probe Y10-400

Anhand des in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Modells wird im Folgenden die Probe Y10-400 analysiert und die quantitativen Ergebnisse mit denen der Probe Y10-625 verglichen. Aufgrund der systematischen Messfehler ab einer Sputterzeit von 55 min kann hierbei nur der Übergangsbereich zwischen  $Y_2O_3$  und  $Pr_2O_3$  untersucht werden. Für das Interface zwischen Praseodymoxid und Silizium kann daher keine quantitative Analyse durchgeführt werden. Aus diesem Grund kann die Konzentration des Siliziums auch nicht berechnet werden.

Für die Modellierung der Yttrium-Konzentration wird, wie auch schon bei den quantitativen Auswertungen zur Probe Y10-625, eine einfache tanh-Funktion der Form genutzt, wie sie in Gleichung (16) vorgestellt wurde. Zur Beschreibung des Praseodym-Signal-Verlaufs wird erneut eine Summe aus zwei tanh-Funktionen für die Konzentration gewählt, um den Intensitätsverlauf zu simulieren. Da der Interface-Bereich zwischen dem Substrat und dem Praseodymoxid nicht auswertbar ist, kann die Sauerstoff-Konzentration in diesem Fall mit nur zwei Tangens-Hyperbolicus-Funktionen modelliert werden, mit denen der Intensitätsverlauf bis zu der Stelle berechnet wird, an der die Messaussetzer auftraten. Aufgrund dieser Messfehler kann der Intensitätsverlauf des Silizium-Signals nicht simuliert werden. Die benötigten Funktions-Parameter der Konzentrationen werden wiederum durch Anfitzen an die Messdaten angepasst. Die Ergebnisse für den Intensitätsverlauf sowie die sich daraus ergebenden Konzentrations-Verläufe sind in Abbildung 67 zu sehen.

Aus den angefitzten Konzentrationen geht hervor, dass sich in einer Tiefe von 5 bis 10 nm zwischen dem Yttriumoxid und dem Praseodymoxid ein Interface-Bereich ausbildet. Hierbei nimmt die Yttrium-Konzentration graduell ab und die Praseodym-Konzentration graduell zu. Wie auch schon bei den Auswertungen zur Probe Y10-625, ist in der gleichen Region eine graduelle Abnahme der Sauerstoff-Konzentration zu beobachten. Diese Änderung lässt sich durch die größere Gitterkonstante des  $Pr_2O_3$  im Vergleich zu der des  $Y_2O_3$  erklären. In der Praseodymoxidschicht der Probe Y10-400 ergibt sich eine um 20% verringerte Konzentration des Sauerstoffs im Vergleich zu der Konzentration in der Yttriumoxidschicht. Da die Oxide in gleicher Stöchiometrie vorliegen, ergibt sich aus diesen Daten, dass die Gitterkonstante des Praseodymoxids 6,7% größer ist als die des Yttriumoxids. Im Vergleich zu der Probe Y10-625 ist die Verminderung der Sauerstoffkonzentration



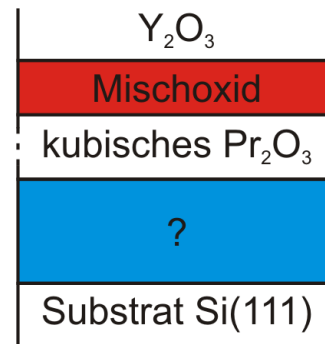
**Abbildung 67:** Y10-400: *links:* Vergleich zwischen den simulierten Intensitätsverläufen und den normierten Intensitäten der Messdaten. *rechts:* Der durch die Simulation ermittelte Konzentrationsverlauf für Praseodym, Sauerstoff und Silizium in Abhängigkeit von der Schichttiefe.

on im Praseodyoxid bei der Probe Y10-400 4,5% größer. Da die stoffspezifischen Parameter wie Wirkungsquerschnitt und Stöchiometrie bei beiden untersuchten Proben gleich sind, könnte die Differenz dadurch erklärt werden, dass die Konzentrationen bei beiden Proben unterschiedlich gut angefüllt wurden.

Anhand der durch Simulation ermittelten Konzentrationsverläufe kann wiederum die Dicke des Grenzbereichs berechnet werden. Die Interfacedicken werden getrennt aus den Konzentrationsverläufen der beteiligten Elemente berechnet. Dabei wird wiederum die Konvention verwendet, dass ein Interface eindeutig vorliegt, wenn die Intensität zwischen 90% und 10% der maximalen Intensität liegt. Hierbei ergibt sich eine mittlere Dicke des Interface-bereichs zwischen  $Y_2O_3$  und  $Pr_2O_3$  von 2,4 nm (vergleiche Tabelle 8 und Abbildung 68). Somit wäre das Interface für die bei 400°C aufgebraute Yttriumoxid-Schicht im Vergleich zu der bei 625°C aufgebraute 0,3 nm dünner. Aufgrund des großen Fehlers von  $\pm 1$  nm, der sich aus dem Umskalieren der Datensätze und dem Fitten der Daten ergibt, kann hierfür jedoch keine definitive Aussage getroffen werden. Zur genaueren Klärung, ob die Interfacebreite grundsätzlich von der Proben temperatur abhängt, bei der die zweite Oxidschicht aufgebracht wird, sind noch weitere Untersuchungen notwendig. Über die Zusammensetzung des Interfaces, das sich bei der Umstrukturierung der hexagonalen Struktur des Praseodymoxids zum kubischen zwischen dem Oxid und dem Substrat ausbildet, kann aufgrund der Messfehler bei der Untersuchung der Probe Y10-400 keine Aussage getroffen werden.

Element	Interface YO/PrO	Interface PrO/Si
Yttrium	2,1 nm	—
Praseodym	2,0 nm	—
Sauerstoff	3,2 nm	—
Silizium	—	—
Mittelwert	2,4 nm	—

**Tabelle 8:** Dicke der Grenzbereiche zwischen den Yttrium- und Praseodymoxidschichten, sowie zwischen der Praseodymoxidschicht und dem Silizium. Die Werte ergeben sich aus den simulierten Konzentrationsverläufen für die Probe Y13-400.



**Abbildung 68:** Schematische Darstellung der Schichtfolge der Probe Y13-400.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Ergebnisse der Untersuchungen an ultradünnen Oxidschichten mittels AUGER-Spektroskopie diskutiert.

Zur Vorbereitung der Messungen wurde das bestehende Mess-System umgebaut, um eine Ansteuerung der Mess-Elektronik mit dem PC zu gewährleisten. Im Rahmen der Arbeit wurde dazu eine Steuersoftware entwickelt, die dem Einstellen von Messparametern sowie dem Auslesen der Mess-Signale dient. Durch diese Maßnahme konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Messgenauigkeit erheblich verbessert werden. Des Weiteren wurde es durch dieses Programm erstmals möglich Langzeitmessungen von Proben aufzunehmen. Zudem sind hierbei Unterprogramme realisiert, die dem Benutzer verschiedene Analysemöglichkeiten der Messdaten bieten, wodurch die Benutzerfreundlichkeit und Produktivität der Messapparatur entscheidend verbessert wird.

Es wurden Untersuchungen an Praseodymoxid-Schichten durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass durch den Beschuss dieser Schichten mit hochenergetischen Elektronen während der AUGER-Messungen Aufladungen entstehen. Diese wurden effizient durch Verkippen der Probe relativ zum Primärelektronen-Strahl minimiert. Auch mit den genannten Systemverbesserungen war eine Unterscheidung von kubischem  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  mittels AUGER-Spektroskopie nicht möglich. Systematische Fehler wurden durch Referenzmessungen an einer zweiten Apparatur am IHP ausgeschlossen. Es ist daher davon auszugehen, dass durch den Einfluss hochenergetischer Elektronen während des Messvorgangs Sauerstoffatome aus der unter UHV-Bedingungen weniger stabilen  $\text{PrO}_2$ -Struktur desorbieren und sich eine  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie ausbildet.

In weiteren Messungen am IHP wurde erstmals die genauere Zusammensetzung des Interface-Bereichs zwischen den genannten Praseodymoxid-Strukturen und dem Substrat mittels Sputter-AUGER-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden TEM-Messungen bestätigt, nach denen sich das Interface in zwei Stufen ausbildet. Durch Simulation der gemessenen Tiefenprofile konnte gezeigt werden, dass sich ein Grenzbereich von 3 - 3,5 nm Gesamtdicke ausbildet. Im substratnahen Bereich wurde dabei eine signifikant höhere Sauerstoffkonzentration als im oxidnahen Bereich nachgewiesen. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell erklärt dies durch die Bildung einer substratnahen etwa 1,2 nm dicken  $\text{SiO}_2$  Schicht, welche mit Praseodym beziehungsweise Praseodymoxid durchmischt ist. Im oxidnahen Bereich liegt eine 2,2 nm dicke Schicht vor, in der eine Reduktion der Oxidationsstufe des aufgetragenen Praseodymoxids stattfindet, wobei die Sauerstoffkonzentration geringer als bei der für hohe Temperaturen im UHV stabilen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie ist.

Weitere Untersuchungen an Schichtsystemen aus kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass an der Isolator-Schichtgrenze ein Durchmischen beider Materialien stattfindet.

Um zusätzliche Erkenntnisse über die Zusammensetzung des Interface-Bereichs zwischen Yttrium- und Praseodymoxid zu erhalten, könnten weitere Proben mit AUGER-Spektroskopie untersucht werden. Von besonderem Interesse wäre dabei die Dicke des Interface-Bereichs als Funktion der Proben temperatur, bei der das Yttriumoxid auf das  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  aufgebracht wird. Da eine Untersuchung von  $\text{PrO}_2$ -Strukturen mittels AUGER-Spektroskopie nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht möglich ist, müssen zur Untersuchung dieser Strukturen alternative Analysemethoden wie XPS verwendet werden.

## A Anhang

### A.1 Probenbezeichnung

Probenname		Präparation
in der Arbeit	offiziell	
Pr10-600-O/A	M1399B	10 nm PrO <sub>2</sub> , ex-situ: 600°C in O <sub>2</sub>
Pr5-500-O	M1477C	5 nm PrO <sub>2</sub> , ex-situ: 500°C in O <sub>2</sub>
Pr5-500-N	M1479C	5 nm Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ex-situ: 500°C in N <sub>2</sub>
Pr10-600-O/B	M1559A	10 nm PrO <sub>2</sub> , ex-situ: 600°C in O <sub>2</sub>
Pr10-600-N	M1559B	10 nm Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ex-situ: 600°C in N <sub>2</sub>
Y10-625	M1574	10 nm Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aufgebracht bei 625°C auf 12,0 nm Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y10-400	M1596	10 nm Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aufgebracht bei 400°C auf 13,5 nm Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Tabelle 9:** Übersicht über die verwendeten Probenbezeichnungen, den offiziellen Probennamen und die Präparation der Proben.

## A.2 Y10-625-XRR-Messung

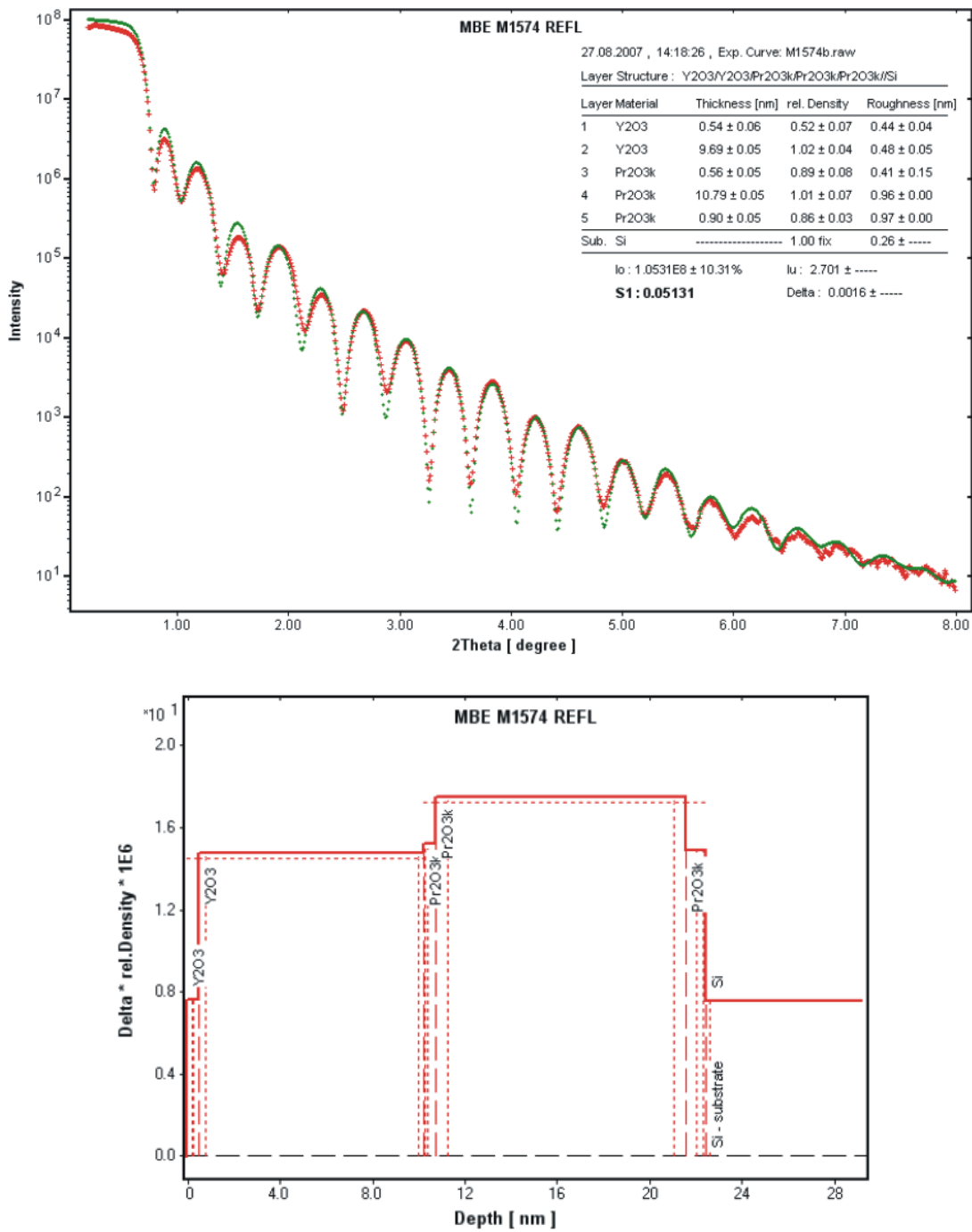


Abbildung 69: Röntgenreflektometrie-Messung an der Probe Y10-625.

### A.3 Y10-400-XRR-Messung

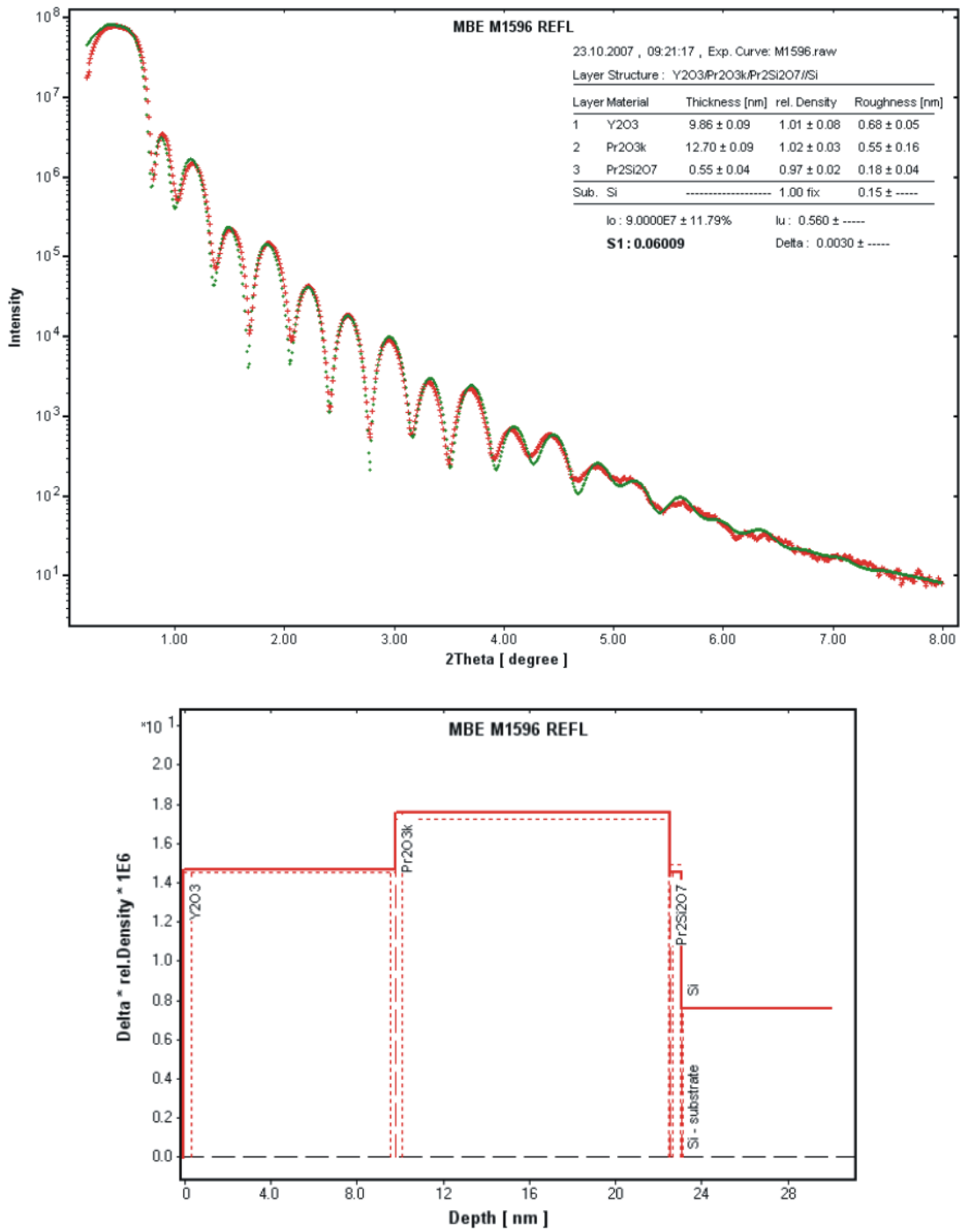


Abbildung 70: Röntgenreflektometrie-Messung an der Probe Y10-400.

## Literatur

- [1] SCHÜTH, F.: *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie.* Chemie in unserer Zeit, 40:92–103, 2006.
- [2] ASAMI, K., KUSAKABE K. ASHI N. and Y. OHTSUKA: *Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts.* Applied Catalysis, 156:43–56, 1997.
- [3] SCHAEFER, A., SCHROEDER T. LUPINA G. BORCHERT Y. DABROWSKI J. WENGER CH. and M. BAEUMER: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts.* Surface Science, 601:1473–1480, 2007.
- [4] SCHROEDER, T., LEE T.-L. LIBRALESSO L. JOUMARD I. and J. ZEGENHAGEN: *Structure and strain relaxation mechanismus of ultrathin epitaxial pr2o3 films on si(111).* Applied Physics, 97:074906–1, 2005.
- [5] KWO, J., M. HONG-B. BUSCH D.A. MULLER Y.J. CHABAL A.R. KORTAN J.P. MANNAERTS B. YANG P. YE H. GOSSMANN A.M. SERGENT K.K. NG J. BUDE W.H. SCHULTE E. GARFUNKEL and T. GUSTAFSSON: *Advances in high k gate dielectrics for si and iii-v semiconductors.* Journal of Crystal Growth, 251:645–650, 2003.
- [6] BOWRON, D. T., G. A. SAUNDERS R. J. NEWPORT B. D. RAINFORD and H. B. SENIN: *Exafs studies of rare-earth metaphosphate glasses.* Phys. Rev. B, 53(9):5268–5275, 1996.
- [7] STETTER, J.R., W.R. PENROSE and S. YAO: *Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ecs.* Journal of the Electrochemical Society, 150:11–16, 2003.
- [8] DAVIS, LAWRENCE E., NOEL C. MACDONALD, PAUL W. PALMBERG, GERALD E. RIACH, and ROLAND E. WEBER: *Handbook of Auger Electron Spektroskopie.* Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, second edition, February 1976.
- [9] BERGSTRÖM, I. and R. D. HILL. *Arkiv Fysik*, 8:21, 1954.
- [10] VICKERMAN, JOHN C.: *Surface Analysis - The Pricipal Techniques.* John Wiley & Sons, 2005.
- [11] OECHSNER, H. (editor): *Thin Film and Depth Profile Analysis.* Springer-Verlag, 1984.
- [12] ERTL, GERHARD and JÜRGEN KÜPPERS: *Low energy electrons and surface chemistry.* VCH, Weinheim [u.a.], 2. completely rev. edition, 1985.
- [13] PALMBERG, P.W. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 13:214, 1976.

- [14] JEUTTER, NICOLE: *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [15] TSUTSUMI, KENICHI, TOSHIAKI SUZUKI, and YUJI NAGASAWA: *Effective methods to prevent charging in auger electron spectroscopy*. JEOL News, 36E(1):66 – 70, 2001.
- [16] PARK, JAE-WON: *Sample charging of insulators with rough surfaces during Auger electron spectroscopy analysis*. Journal of Vacuum Science Technology, 15:292–293, März 1997.
- [17] KANAYA, K. und S. ONO: *Electron Beam Interactions with Solids*. Proceedings of 1st Pfefferkorn Conference, Seite 69, 1982.
- [18] DIVISION, PHYSICAL ELECTRONICS: *Technical Manual Model 10-155 Cylindrical-Auger Electron Optics*. Perkin Elmer, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344.
- [19] ALBERS, THOMAS: *Untersuchung ionenstoßinduzierter Effekte bei der Tiefenprofilanalyse an oxidischen Multischichtsystemen mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie*. Verlag Shaker, 1994.
- [20] DEITER, CARSTEN: *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*. Doktorarbeit, Universität Bremen, 2005.
- [21] TAKAYANAGI, K., TANISHIRO Y. TAKAHASHI S. TAKAHASHI M.: *Structure analysis of  $si(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}$  reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, 164:367–392, 1985.
- [22] GEVERS, SEBASTIAN: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf  $Si(111)$ -Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [23] LANDOLT, BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. 1975.
- [24] BERTRAM, FLORIAN: *Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten*. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [25] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, CH. WENGER, J. DABROWSKI, H.-J. MÜSSIG und P. STORCK: *On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodymium sesquioxide films on  $Si(111)$* . Journal of Applied Physics, 99(1):014101, 2006.
- [26] GREULING, ANDREAS: *Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.

## Abbildungsverzeichnis

1	Vergleich des AUGER-Prozesses mit der Röntgen-Fluoreszenz. . . . .	3
2	Schematische Darstellung der Ein-/ Ausdringtiefen verschiedener Strahlungsformen bei Elektronenbeschuss. . . . .	5
3	Experimentelle Daten der inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen. . . . .	6
4	Wahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen-Erzeugung. . . . .	6
5	Vergleich zwischen einem nicht-differenzierten und differenzierten AUGER-Spektrums. . . . .	8
6	Qualitative Analyse durch Vergleich eines gemessenen differenzierten AUGER-Spektrums mit einem Standard-Spektrum. . . . .	9
7	Beispiel zur Ermittlung von Peak-to-Peak-Höhen. . . . .	12
8	Relative Sensitivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. . . . .	13
9	Abhängigkeit der Signalintensität von vom Primär-Elektronen-Strom. . . . .	14
10	Schematische Darstellung der Prozesse bei der Aufladung von isolierenden Schichten. . . . .	16
11	Schematische Zeichnung der Komponentenordnung an der Vakuumkammer. . . . .	17
12	Aufbau einer AUGER-Elektronen-Optik. . . . .	18
13	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Ionenkanone. . . . .	20
14	Schematische Darstellung der Mechanismen bei einer Stoßkaskade. . . . .	21
15	Schematische Darstellung einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe. . . . .	22
16	Darstellung einer Ionengetterpumpe und einer Titan-Sublimationspumpe. . . . .	23
17	Si(111) 7x7 Überstruktur. . . . .	24
18	Phasendiagramm des Praseodymoxids. [23] . . . . .	25
19	Dreidimensionale Ansicht der Einheitszellen verschiedener Praseodymoxid-Strukturen. . . . .	25
20	Aufsicht auf die Gitterstruktur von kubischem $\text{PrO}_2$ und kubischem $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . . . . .	26
21	TEM-Aufnahme einer Praseodymoxidschicht. . . . .	27
22	Hauptfenster der Mess-Software. . . . .	29
23	Grafische Oberfläche zur Berechnung von Peak-to-Peak-Verhältnissen. . . . .	30
24	Beispiel für die Auswertung der Peak-to-Peak-Verhältnisse. . . . .	31
25	Pr10-600-O/A: Signalverlauf. . . . .	34
26	Pr10-600-O/A: Peak-to-Peak-Verhältnisse. . . . .	35
27	Pr10-600-O/A: Peak-Shifts. . . . .	36
28	Schematische Zeichnung der verwendeten Probenhalter. . . . .	36



29	Pr5-500-O: Signalverläufe bei verschiedenen Anstellwinkeln. . . . .	37
30	Pr5-500-O: Peak-to-Peak-Verhältnisse bei verschiedenen Anstellwinkeln. . .	38
31	Pr5-500-O: Peak-Shift bei verschiedenen Anstellwinkeln. . . . .	39
32	Pr5-500-O: Peak-Shift in Bezug auf den gemessenen Probenstrom. . . . .	40
33	Pr5-500-O. Shift-Verhalten des O(KLL)- und Pr(MNN)-Signals bei Probenstrom $I \approx 0$ . . . . .	40
34	Vergleich des Signalverlaufs während der Messungen an den Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. . . . .	41
35	Vergleich der Peak-to-Peak-Verhältnisse während der Messungen an den Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. . . . .	42
36	Vergleich der Position charakteristischer Signale für die Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. . . . .	43
37	Beitrag der AUGER-Elektronen zur Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Tiefe. . . . .	44
38	Verlauf der Peak-to-Peak-Verhältnisse während der Sputtermessung an der Probe Pr5-500-O. . . . .	45
39	Verlauf der Peak-to-Peak-Verhältnisse während der Sputtermessung an der Probe Pr5-500-N. . . . .	46
40	Position der charakteristischen Signale während des Sputterns der Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. . . . .	48
41	Vergleich der Halbwertsbreite während des Sputterns der Proben Pr5-500-O und Pr5-500-N. . . . .	49
42	Differenziertes Intensitäts-Spektrum der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N. . . . .	52
43	Tiefenprofil der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N. . . . .	53
44	Pr10-600-O/B und Pr10-600-N: Intensitäts-Verhältnis der Praseodym(MNN)- und O(KLL)-Elektronen. . . . .	54
45	Pr10-600-O/B und Pr10-600-N: Peak-Positionen. . . . .	55
46	Stack-Plot der Messung an der Probe Pr10-600-O/B. . . . .	56
47	Pr10-600-O/B: Peak-Verschiebung. . . . .	57
48	Pr10-600-O/B: Halbwertsbreite. . . . .	58
49	Stack-Plot der Messung an der Probe Pr10-600-N. . . . .	59
50	Pr10-600-N: Peak-Verschiebung. . . . .	60
51	Pr10-600-O/B: Halbwertsbreite. . . . .	61
52	Simulation des Intensitätsverlaufs beim Sputtern. . . . .	64
53	Pr10-600-O/B: Simulationsergebnisse. . . . .	65
54	Pr10-600-N: Simulationsergebnisse. . . . .	66

55	Darstellung der Schichtabfolge der Proben Pr10-600-O/B und Pr10-600-N.	67
56	TEM-Aufnahme des Grenzbereiches zwischen Praseodymoxid und Substrat.	68
57	Signalverläufe bei der Messung an der Probe Y10-625 mit verschiedenen Systemparametern. . . . .	70
58	Stack-Plot der Messung an der Probe Y10-625. . . . .	71
59	Y10-625: Peak-Shift. . . . .	72
60	Y10-625: Halbwertsbreite. . . . .	73
61	Y10-625: Simulationsergebnisse. . . . .	75
62	Schematische Darstellung der Schichtfolge der Probe Y10-625. . . . .	76
63	Signalintensitätsverlauf bei der Tiefenprofilanalyse der Probe Y10-400. . .	77
64	Stack-Plot der Messung an der Probe Y10-400. . . . .	78
65	Y10-400: Peak-Shift. . . . .	78
66	Y10-400: Halbwertsbreite. . . . .	79
67	Y10-400: Simulationsergebnisse. . . . .	81
68	Schematische Darstellung der Schichtfolge der Probe Y13-400. . . . .	82
69	Röntgenreflektometrie-Messung an der Probe Y10-625. . . . .	86
70	Röntgenreflektometrie-Messung an der Probe Y10-400. . . . .	87

# Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank richtet sich in erster Linie an Prof. Dr. Joachim Wollschläger für die Ermöglichung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Ebenso möchte ich ihm für die vielen Gespräche danken, die mir bei der Interpretation der Ergebnisse eine große Hilfe waren. Gleiches gilt auch für Prof. Dr. Manfred Neumann, der mir oft mit Rat und Tat zur Seite stand.

Gregor Steinhoff möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei Umbauarbeiten der Apparatur danken. Ebenfalls möchte ich mich bei der Feinmechanischen Werkstatt sowie der Elektronik-Werkstatt für die Unterstützung beim Umbau der Messapparatur bedanken.

Bei meinen Bürokollegen Timo, Martin, Sebastian, Andreas, Florian und Daniel möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, vor allem für die kurzen Auszeiten mit „Slide A H.“ und „Pool“ bedanken.

Bernd, Sebastian und Daniel möchte ich für die guten Absprachen bei der Benutzung der Messapparatur danken.

Außerdem gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ - nicht zuletzt für die witzigen Abende außerhalb des Physikgebäudes.

Für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich mich schließlich noch bei Timo, Carsten, Bernd und Thomas bedanken.

Mein ganz herzlicher Dank gilt auch meiner Familie für ihre jahrelange Unterstützung. Und „last but not least“ gilt mein besonderer Dank meiner Freundin Maren, die mich an vielen Abenden und Wochenenden mit der Physik teilen musste, mich jedoch trotzdem immer unterstützt und aufgebaut hat.

