



Diplomarbeit

Photoelektronenspektroskopie an Praseodymiumoxidschichten auf Si(111)

Autor: Holger Tobergte

Betreuer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Abgabe: 21. Dezember 2007

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

Osnabrück, den 21. Dezember 2007

(Holger Tobergte)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Äußerer Photoelektrischer Effekt	3
2.2	Photoelektronenspektroskopie	4
2.3	Rekombination	6
2.3.1	AUGER-Effekt	6
3	Effekte in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	9
3.1	Chemical Shift	9
3.2	Spin-Bahn-Aufspaltung	10
3.2.1	RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung (<i>L-S</i> -Kopplung)	10
3.2.2	<i>j-j</i> -Kopplung	11
3.2.3	Beispiele für die Aufspaltungen ΔE_j	12
3.3	Austausch- und Multiplettaufspaltung	13
3.4	Vielteilchen-Prozesse	13
3.4.1	Ladungs-Transfer-Satelliten	14
3.5	Streuung von Photoelektronen	15
3.5.1	Inelastische Streuung	15
3.5.2	Elastische Streuung	17
3.6	Stöchiometrie	17
3.7	Zerstäuben von Oberflächenschichten	18
3.7.1	Das Thermal-Spike-Modell	18
3.7.2	Das Stoßkaskadenmodell	19
4	Experimentelles	21
4.1	ESCA-Apparatur	21
5	Das Material	25
5.1	Sauerstoff	25
5.2	Silizium	25
5.3	Praseodym	25
5.4	Phasenübergänge von Praseodymoxid	25
5.5	Probenpräparation	26
5.6	Beispielspektren von Praseodymoxiden	27
5.7	Nähere Betrachtung der Linienentfaltung des <i>3d</i> Zustandes des Praseodymoxids	29
5.7.1	Der <i>3d</i> Bereich	29

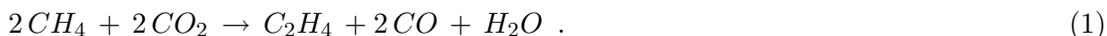
5.7.2	Der $4d$ Bereich	31
5.8	Erläuterung der Peakbestimmung am Beispiel der Kohlenstoff $1s$ Region . . .	32
6	Messergebnisse und Diskussion	35
6.1	Probe M1400B	35
6.1.1	Auswirkungen der Reinigung der Probenoberfläche mit Isopropanol .	35
6.1.2	Auswirkungen des Heizens der Probe	40
6.1.3	Stöchiometrische Betrachtung der Probe M1400B	45
6.2	Probe M1511B	48
6.2.1	Spektrenverlauf der Probe M1511B im Tiefenprofil	48
6.2.2	Stöchiometrische Betrachtung der Probe M1511B	52
6.2.3	Die Probe nach der Tiefenprofilmessung	55
6.3	Probe M1510B	56
6.3.1	Spektrenverlauf der Probe M1510B im Tiefenprofil	56
6.3.2	Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1510B	59
6.4	Probe M1479C	61
6.4.1	Spektrenverlauf der Probe M1479C im Tiefenprofil	62
6.4.2	Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1479C	65
6.5	Probe M1479B	67
6.5.1	Spektrenverlauf der Probe M1479B im Tiefenprofil	68
6.5.2	Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1479B	70
7	Zusammenfassung und Ausblick	73
	Literaturverzeichnis	75
	Abbildungsverzeichnis	76
	Tabellenverzeichnis	79
A	Danksagung	80

1 Einleitung

Der Einsatz von Katalysatoren gewinnt in der heutigen Zeit immer mehr an Bedeutung, da viele chemische Produktionsprozesse katalysiert ablaufen. Hierbei sind vor allem Katalyseprozesse, die an Oberflächen von Festkörpern ablaufen interessant, wie sie zum Beispiel im Autoabgaskatalysator stattfinden [1].

Seltene-Erd-Oxide sind aufgrund ihrer hohen Sauerstoffspeicherkapazität und -mobilität viel versprechende Kandidaten für eine Vielzahl solcher Katalyseprozesse [2, 3, 4], den sogenannten Prozessen der „heterogenen Katalyse“. In diesem Anwendungsbereich, der ca. 90 % aller chemischen Produktionsprozesse ausmacht, werden die Oxide zum Beispiel als Dotiermaterial eingesetzt. Außerdem ermöglicht der Einsatz von Katalysatoren die Nutzung zusätzlicher Ressourcenquellen. Beispielsweise können einige Basisprodukte der Kunststoffindustrie synthetisch hergestellt werden, anstatt durch die Raffination von Erdöl.

Ethylen kann als ein solches Beispiel herangezogen werden. Es wird für die Produktion von Polyethylen benötigt und lässt sich auch aus Methan und Kohlenstoffdioxid herstellen, wie Reaktionsgleichung (1) zeigt



Bei dieser Reaktion ist insbesondere Praseodymoxid aufgrund seiner Selektivität für C_2 -Verbindungen interessant, um einen möglichst hohen Ethylenenertrag zu erzielen [5]. Der Katalyseprozess ist allerdings noch nicht vollständig verstanden. Es ist lediglich bekannt, dass die Instabilität der Sauerstoff-Gitteratome einen wesentlichen Teil zum Mechanismus der Katalyse beitragen. Einen Erklärungsansatz kann man in Modellsystemen von heteroepitaktischen Oxidfilmen finden, an denen der Sauerstofftransport untersucht werden kann [6]. Um aussagekräftige Resultate zu erzielen benötigt man hier eine besonders hohe Qualität des Films. Die hohe Güte kann man mit Si(111) als Substratmaterial erzielen. Auf dieses Material kann man Praseodymoxid mit einer geringen Gitterfehlانpassung von lediglich 0,5 % epitaktisch aufwachsen [6].

In der vorliegenden Diplomarbeit sollen Praseodymoxidschichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen auf Si(111)-Substrat aufgebracht wurden untersucht werden. Insbesondere interessiert uns hierbei ihr Verhalten, wenn man sich von der Oberfläche in größere Probentiefen hinein bewegt. Zu diesem Zweck bedienen wir uns der *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA). Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode ist es möglich, die elementspezifischen Bindungsenergien von Elektronen der Probenatome zu bestimmen. Des weiteren bietet die Apparatur vor Ort die Möglichkeit Tiefenprofile aufzunehmen, indem man schichtweise die Oberfläche der Probe abträgt und dann zwischen den Sputterzyklen einzelne Spektren aufnimmt.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Diplomarbeit steht die Frage, ob die Oxidationsstufe der Probe in allen Tiefen konstant ist, oder ob sie sich abhängig von der untersuchten Probentiefe ändert.

Einleitend sollen aber zuerst in Kapitel 2 und 3 die theoretischen Grundlagen vermittelt werden, um daran anschließend in Kapitel 4 die genutzte Apparatur vorzustellen. Das untersuchte Material, sowie die Präparation werden in Kapitel 5 eingeführt, woran sich die Durchführung und Auswertung der Messungen in Abschnitt 6 anschließt. Den Abschluss der Arbeit bildet die Zusammenfassung der Messergebnisse, sowie ein Ausblick auf weitere Untersuchungen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Äußerer Photoelektrischer Effekt

Als *Photoelektrischen Effekt*, oder kurz *Photoeffekt*, bezeichnet man das Auslösen von Elektronen aus einem Festkörper mit Hilfe von kurzwelligem Licht. Dieser Effekt wurde erstmals 1887 von HEINRICH HERTZ untersucht, der erkannte, dass die Entladung einer geladenen Metallplatte schneller erfolgt, wenn diese unter Lichtbestrahlung steht. Anschließend stellte der frühere Assistent HERTZ', WILHELM HALLWACHS, einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Intensität des Lichts, sowie dem verwendeten Material her. So konnte er beobachten, dass der Photoeffekt erst oberhalb einer für jedes Material spezifischen Grenzfrequenz des Lichtes auftritt.

HALLWACHS stellte fest, dass die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen abhängig von der Frequenz ist. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist hingegen proportional zur eingestrahnten Lichtintensität.

Im Jahre 1905 konnte ALBERT EINSTEIN mit Hilfe der Ergebnisse von MAX PLANCK die *Lichtquantenhypothese* aufstellen, welche den Photoeffekt auch physikalisch deutet und erhielt 1921 den Nobelpreis für diese Arbeit. Nach EINSTEIN ist die Energie des Lichtes portioniert und proportional zur Frequenz des Lichtes. Diese Energieportionen, die ihre Energie nur als Ganzes an die Elektronen abgeben können, heißen *Photonen*.

Wenn ein Elektron die Energie eines Photons aufnimmt und den Festkörper ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen verlassen kann, so ergibt sich die Energie des anregenden Photons zu:

$$\begin{aligned} E &= h \nu \\ &= E_{kin} + \Phi_A . \end{aligned} \tag{2}$$

Wobei h das *Planck'sche Wirkungsquantum*, ν die Frequenz des eingestrahnten Photons und Φ_A die materialabhängige Austrittsarbeit ist, welche aufgebracht werden muss, damit das Elektron den Festkörper überhaupt verlassen kann. Stellen wir diese Gleichung um, so erhalten wir eine maximale kinetische Elektronenenergie von

$$E_{kin} = h \nu - \Phi_A . \tag{3}$$

Diese Formel gibt die Energie der Elektronen an, die sich auf dem FERMI-Niveau befinden, dem besetzten Niveau mit der höchsten Energie E_F im Grundzustand. Für näher am Atomkern befindliche Elektronen, also solche, die stärker gebunden sind, muss man Gleichung (3) noch um die effektive Bindungsenergie E_{Bin} erweitern. Diese muss aufgebracht werden, um die untersuchten Elektronen erst einmal auf das FERMI-Niveau zu bringen. Daraus folgt dann die Gleichung:

$$E_{kin} = h \nu - \Phi_A - E_{Bin} . \tag{4}$$

In Abbildung 1 ist diese Gleichung schematisch dargestellt.

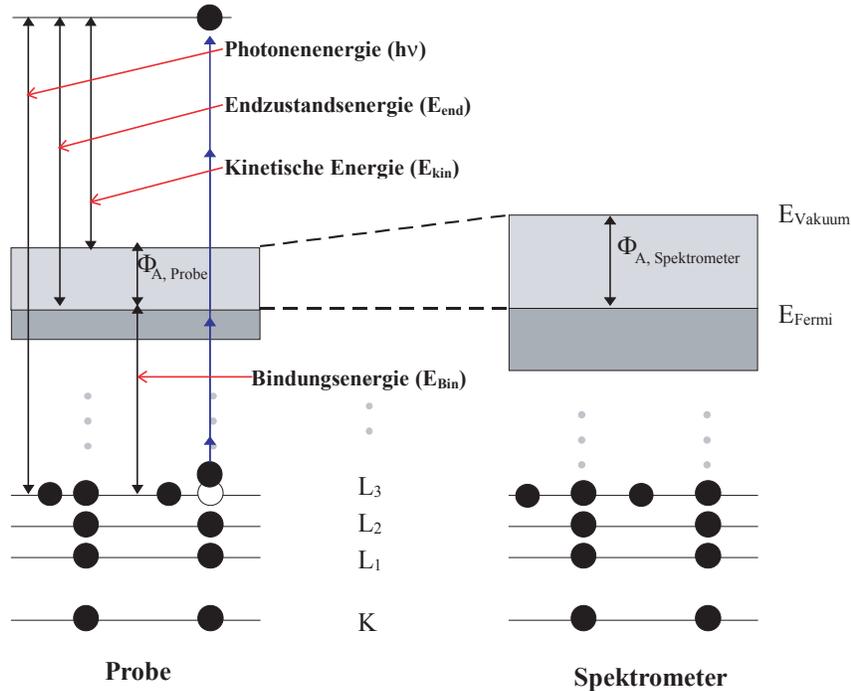


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Energien in der Photoelektronenspektroskopie. Die Summe von Bindungsenergie (E_{Bin}), Austrittsarbeit (Φ_A) und kinetischer Energie des Photoelektrons (E_{kin}) entsprechen der Energie der eingestrahlten Photonen ($h\nu$).

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem Photoelektrischen Effekt (siehe Kapitel 2.1). Die Bestimmung der Bindungsenergie erlaubt Rückschlüsse auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften des untersuchten Festkörpers. Man bestimmt sie experimentell, indem die kinetische Energie der Elektronen mit Hilfe eines Elektronenanalysators gemessen wird. Die Frequenz der emittierten Strahlung lässt sich einfach ermitteln und die Austrittsarbeit Φ_A ist eine materialabhängige Konstante des Spektrometers, die auch für die Probe gilt, solange diese elektrisch leitend mit dem Spektrometer verbunden ist. Man kann die Anzahl der detektierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie bestimmen, wodurch man den Elektronen eine entsprechende Bindungsenergie zuordnen kann.

Photoelektronenspektroskopie, wird seit Beherrschung der Ultrahochvakuumtechnik Ende der 1960er Jahre betrieben. Man unterteilt sie methodisch bedingt in zwei Bereiche ein, die sich aufgrund ihrer Anregungsenergien unterscheiden: die *Ultraviolett-Photoelectron-Spectroscopy* (UPS) und die *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA, oder XPS).

UPS benutzt man vor allem zur Valenzbanduntersuchung. Die Anregungsenergien des Lichtes liegen hierbei im Bereich von ca. 10 - 50 eV. Man erzeugt diese Strahlung im Allgemeinen

mit Hilfe von Gasentladungslampen, deren Linienbreite meistens im Bereich von nur wenigen eV liegt.

Im Anwendungsbereich der quantitativen und qualitativen Analyse, sowie in der Untersuchung des Bindungscharakters chemischer Verbindungen und in der Untersuchung von Zustandsdichteverteilungen benutzt man meistens ESCA. Die Anregungsenergien liegen hier im Bereich von ca. 100 - 10 000 eV und die Linienbreite beträgt ca. 0,45 - 3,80 eV. Im Labor erzeugt man die zur XPS nötige Röntgenstrahlung mit Hilfe einer Röntgenröhre. Man beschießt eine Anode mit Elektronen und erhält ein Röntgenspektrum aus einem kontinuierlichen Röntgenbrems- und einem charakteristischen Spektrum. Für die Messung ist die intensitätsstärkste Röntgenlinie des charakteristischen Spektrums ausschlaggebend. In Tabelle 1 sind exemplarisch einige Anregungsenergien und Halbwertsbreiten charakteristischer Röntgenlinien herausgearbeitet [7].

Anodenmaterial und Übergang	Energie (eV)	Breite (eV)
YM _ζ	132,3	0,47
ZrM _ζ	151,4	0,77
MoM _ζ	192,3	1,53
TiL _α	395,3	3,00
CrL _α	572,8	3,00
NiL _α	851,5	2,50
CuL _α	929,7	3,80
MgK _α	1253,6	0,70
AlK _α	1486,6	0,85
SiK _α	1739,5	1,00
ZrL _α	2042,4	1,70
TiK _α	4510,0	2,00
CrK _α	5417,0	2,10
CuK _α	8048,0	2,60

Tabelle 1: Anregungsenergien und Halbwertsbreiten charakteristischer Röntgenlinien verschiedener Elemente.

Man erkennt anhand von Tabelle 1 schnell, dass Magnesium und Aluminium sich aufgrund sehr geringer Halbwertsbreiten und für XPS-Messungen ausreichend hoher Energien gut als Anodenmaterial eignen. Aus diesem Grund wurden alle Messungen, die Gegenstand dieser Diplomarbeit sind, mit monochromatisierter AlK_α-Röntgenstrahlung gemessen.

Eine Verbesserung des Messverfahrens und einen fließenden Übergang zwischen UPS und XPS könnte man mit dem Einsatz von Synchrotronstrahlung erreichen. Diese ermöglicht neben Durchstimbarkeit der Strahlung auch eine weit höhere Intensität.

2.3 Rekombination

Ein System, aus dem Elektronen herausgelöst werden, ist bestrebt, das entstandene „Loch“ wieder aufzufüllen, um so in einen energetisch günstigen Zustand zu gelangen. Einen energetisch optimalen Zustand wird ein System erst dann erreichen, wenn ein fehlendes Elektron in den kernnahen Schalen durch ein Elektron aus höher liegenden Orbitalen ersetzt wird. Bei diesem Vorgang wird Energie frei, welche in Form von Lichtquanten emittiert wird. Dieses Phänomen macht man sich unter anderem in der Röntgenemissionsspektroskopie zunutze. Hierbei ist noch erwähnenswert, dass die Anzahl strahlender Übergänge mit zunehmender Kernladungszahl ansteigt [8].

2.3.1 AUGER-Effekt

Bei kleiner werdenden Kernladungszahlen sinkt die Wahrscheinlichkeit für strahlende Übergänge im Rahmen der Rekombination. Im gleichen Maße steigt aber die Wahrscheinlichkeit für einen anderen inneratomaren Rekombinationsprozess, den AUGER-Effekt.

Im Jahre 1925 wurde dieser erstmals von PIERRE VICTOR AUGER beobachtet, während er den Photoeffekt an Gasatomen untersuchte. Es handelt sich um einen Zwei-Elektronen-Prozess, bei dem das Elektron, das ein in Kernnähe vorhandenes „Loch“ füllt, die dabei entstehende Energie an ein anderes Elektron abgibt. Dieses AUGER-Elektron wiederum kann nun den Festkörper verlassen, insofern genügend Energie bereit gestellt wurde. Man kann das ausgelöste Elektron detektieren, während in der Elektronenhülle des Herkunftsatoms zwei sekundäre „Löcher“ zurückbleiben. Das zur Rekombination nötige kernnahe Loch wird durch Herauslösen eines tiefliegenden Elektron mittels Röntgenstrahlung, oder Elektronenbeschuss erzeugt. Die Bezeichnung der AUGER-Übergänge, richtet sich nach den Schalen im Atom, aus denen die beteiligten Elektronen stammen.

Bei einem KL_1L_2 -Übergang zum Beispiel wird ein Elektron aus der K -Schale herausgelöst. Das Elektron, welches das entstandene Loch auffüllt, stammt aus der L_1 -Schale und das Elektron, das wiederum durch die hierbei frei werdende Energie aus dem Atom gelöst wird, ist in der L_2 -Schale lokalisiert. Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs sieht man in Abbildung 2.

Der AUGER-Übergang KL_1L_2 entspricht in der bekannten Orbitalschreibweise $KL_1L_2 \equiv 1s\ 2s\ 2p_{\frac{1}{2}}$.

Im $1s$ -Niveau befindet sich das primäre Elektronenloch. Das Relaxationselektron, welches die kernnahe Lücke schließt, befindet sich im $2s$ -Orbital. Das Elektron, welches durch die freiwerdende Energie herausgelöst wird, befand sich ursprünglich im $2p_{\frac{1}{2}}$ -Orbital.

Die kinetische Energie ergibt sich dann zu:

$$E_{kin} = E(K) - E(L_1) - E(L_2)^* - \Phi_A . \quad (5)$$

Die einzelnen Energien lassen sich auch in Abbildung 3 wieder finden.

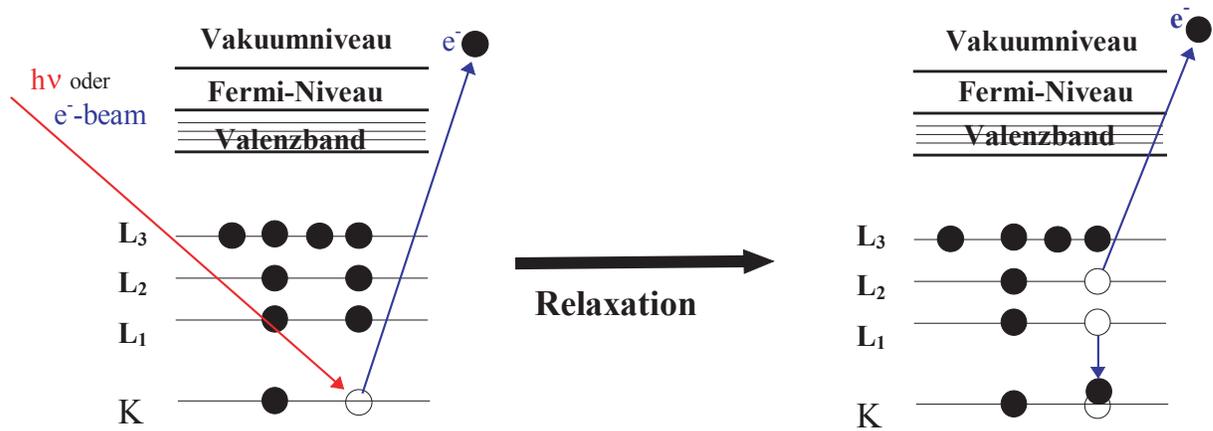


Abbildung 2: Schematische Darstellung des AUGER-Effekts, sowie der Schalen, die an diesem Vorgang beteiligt sind.

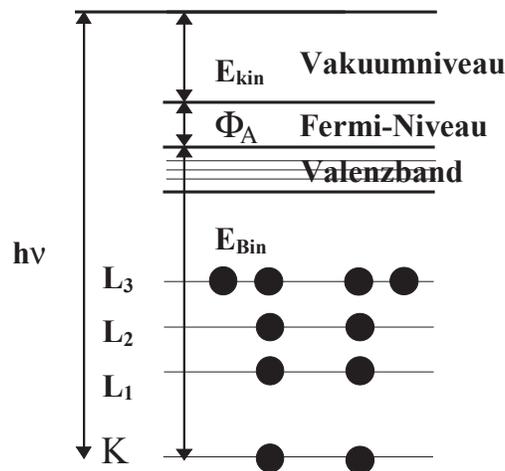


Abbildung 3: Darstellung der Energien, die bei Rekombinationsprozessen zu beachten sind. Die eingestrahelten Photonenenergie $h\nu$, die Bindungsenergie E_{Bin} , die aufgebracht werden muss um das Elektron auf das FERMI-Niveau anzuheben, die materialabhängige Austrittsarbeit Φ_A und die kinetische Elektronenenergie E_{kin} .

In der Gleichung entspricht $E(K)$ der Bindungsenergie des unteren Lochzustands, $E(L_1)$ dem Ausgangsniveau des rekombinierenden Elektrons, $E(L_2)^*$ der effektiven Bindungsenergie des AUGER-Elektrons und Φ_A der Austrittsarbeit. Aufgrund der Relaxation der Elektronen weicht $E(L_2)^*$ von der Energie $E(L_2)$ des ungeladenen Atoms ein wenig ab. Als Folge davon, dass

in Gleichung (5) die Photonenenergie nicht mit einbezogen wird, kann man zwischen Photo- und AUGER-Elektronen unterscheiden, da die Bewegungsenergie der Photoelektronen von der Energie der anregenden Strahlung abhängt und somit durch einen Anodenmaterialwechsel verändert werden kann.

In dem Spezialfall, dass ein primäres und eines der beiden sekundären Elektronenlöcher in derselben Schale liegen, spricht man von einem COSTER-KRONIG-Übergang und für den Fall, dass sogar beide sekundären Löcher in der gleichen Schale zu finden sind wie das primäre, spricht man vom Super-COSTER-KRONIG-Übergang [9], welcher in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist.

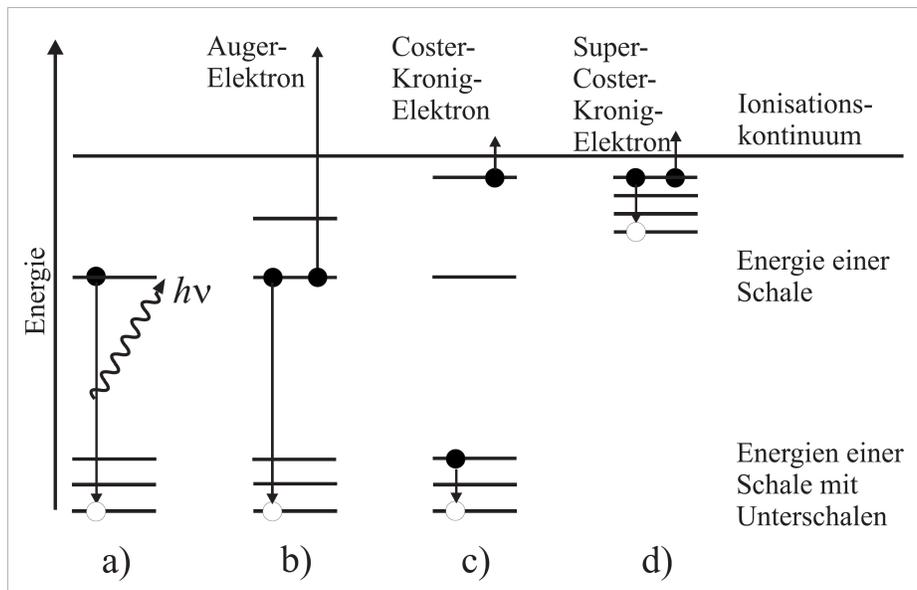


Abbildung 4: Möglichkeiten der Relaxation eines Rumpfniveauloches: a) strahlender Übergang, b) AUGER-Prozess, c) COSTER-KRONIG-Prozess, d) Super-COSTER-KRONIG-Prozess.

3 Effekte in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

In der Photoelektronenspektroskopie gibt es eine Vielzahl von Effekten, die bei der Auswertung der gemessenen Spektren berücksichtigt werden müssen. Diese Effekte hängen nicht nur mit der Energieverteilung der detektierten Elektronen zusammen, sondern werden auch durch den Anregungs- beziehungsweise den Messprozess hervorgerufen.

3.1 Chemical Shift

Gehen zwei Atome eine chemische Bindung ein, so ändern sich nicht nur die Energieniveaus der Valenzelektronen sondern aufgrund der mit der Bindung einhergehenden Verschiebung der Potentiale auch die Niveaus der rumpfnahen Elektronen. Diese Verschiebung ändert sich je nach Art des Bindungstyps und der Elektronegativität der an der Bindung beteiligten Atome. Da gerade in Festkörpern die Beiträge verschiedener Faktoren nicht korrekt einbezogen werden können [10], erschwert dies die theoretischen Berechnungen in diesem Bereich. Praktische Messungen an Referenzmaterialien hingegen sind durchaus in der Lage, die Struktur chemischer Verbindungen aufzuklären. In Abbildung 5 sieht man ein Beispiel für ein gemessenes Photoelektronenspektrum und die auftretenden Bindungsenergien von $1s$ Elektronen in unterschiedlichen atomaren Umgebungen.

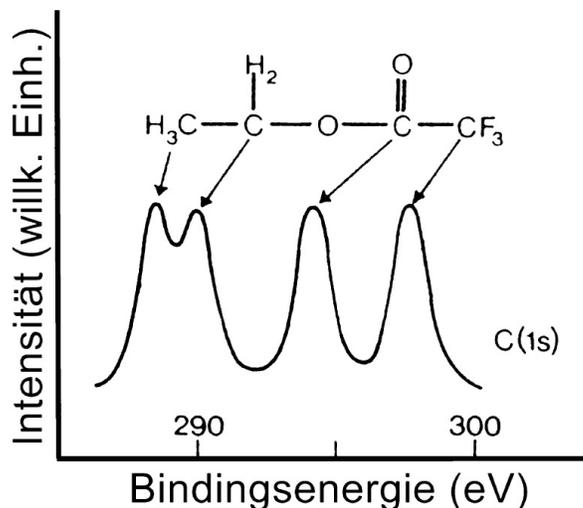


Abbildung 5: Zuordnung verschiedener Bindungsenergien der Kohlenstoff $1s$ Elektronen in Abhängigkeit der Bindung (übernommen aus [11]).

Man kann Gleichung 4 E_{Bin} um zwei Terme erweitern, die die effektive Bindungsenergie angeben, wenn das Atom eine chemische Bindung eingeht. Die Gleichung für E_{Bin} lautet dann [12]:

$$E_{Bin} = E_B(Atom) + \Delta(E_{chem} + E_{Mad}) . \quad (6)$$

Der Term $\Delta E_{chem} = K q_A$ gibt dabei die Verschiebung der Ladungen im Atom A relativ zu einem bekannten Referenzzustand an. Dabei beschreibt K in der Gleichung die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen und q_A ist der Ladungsunterschied des Zustands zu seinem Referenzwert. Der MADELUNG-Term E_{Mad} beschreibt hingegen den Einfluss aller anderen Molekül- oder Festkörperatome auf das betrachtete.

Summiert man nun die Quotienten aus der effektiven Ladung q_B und dem Atomabstand R_{AB} über alle Atome, so erhält man für den gesamten Einfluss der effektiven Bindungsenergie eine Gleichung, die man auch als *Potential Modell* bezeichnet:

$$E_{Bin} = E_B(Atom) + K q_A + \sum_{B \neq A} \left(\frac{q_B}{R_{AB}} \right) . \quad (7)$$

Dieses Modell beruht ausschließlich auf elektrostatischen Betrachtungen [13]. In der Praxis wird der Wert für K empirisch angepasst. Hieraus lassen sich mit Kenntnis der atomaren Bindungsenergie die chemischen Verschiebungen eines Elementes berechnen [14, 15, 16, 17]. Arbeiten aus den 80er Jahren haben AUGER- und *Photoelektronenspektren* [18, 19, 20, 21] beziehungsweise Absorbtionsspektren [22] ausgewertet, wodurch man den Chemical Shift besser verstanden hat und eine genauere theoretische Auswertung möglich wurde.

3.2 Spin-Bahn-Aufspaltung

Ein weiterer wichtiger Effekt bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung einzelner Elektronen. So führen zum Beispiel entgegengesetzte, beziehungsweise gleichgerichtete Kopplungen des Bahndrehimpulses und des Spins zu unterschiedlichen Energiewerten bei Zuständen mit der gleichen Hauptquantenzahl. Im Spektrum kann man in einem solchen Fall beispielsweise eine Aufspaltung in ein Doublett beobachten. Die verschiedenen Kopplungstypen werden nun näher beschrieben.

3.2.1 RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung (L - S -Kopplung)

Jedes Elektron besitzt einen Bahndrehimpuls \vec{l} und einen Spin \vec{s} . Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung $s_i - l_i$ der einzelnen Elektronen i kleiner als die gegenseitige Kopplung der Bahndrehimpulse oder der Spindrehimpulse verschiedener Elektronen, addieren sich die Einzelbahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls \vec{L} und die Einzelspins zu einem Gesamtspin \vec{S} . Die Summe der Einzelbahndrehimpulse ergibt den Gesamtdrehimpuls $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ mit $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$, für dessen Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl gilt: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2$ mit $l_1 \geq l_2$. Den Gesamtspin erhält man, durch Aufsummieren der Einzelspins: $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ mit $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$. Es gilt ausserdem $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2$ mit $s_1 \geq s_2$. Aus den Spin- und den Bahndrehimpulsanteilen kann man wiederum einen Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ bilden. Für diesen gilt wiederum $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$.

Beispielhaft wollen wir ein Heliumatom im Grundzustand betrachten. Die Elektronenkonfiguration entspricht $1s^2$. Über den Gesamtspin des Systems lässt sich aussagen: $S = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$, also $S = 0$, oder $S = 1$.

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl entspricht $J = L + S, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$. Wenn L

gleich Null ist, kann man den Gesamtdrehimpuls wie folgt definieren:

$$J = \begin{cases} 0 & \text{für } S = 0 \\ 1 & \text{für } S = 1 \end{cases} .$$

Exemplarisch ist in Abbildung 6 die vektorielle Darstellung der L - S -Kopplung für variierende Gesamtdrehimpulse $J = 1, 2, 3$ bei festem Bahndrehimpuls $L = 2$ und Spin $S = 1$ skizziert.

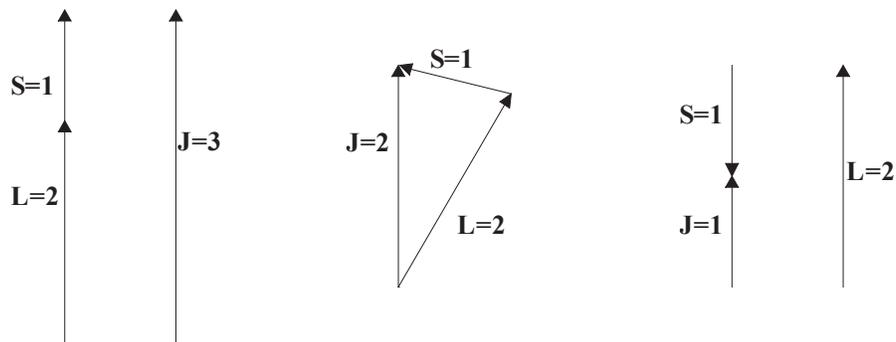


Abbildung 6: Vektorielle Addition von Spindrehimpuls und Bahndrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls für den Fall $L = 2$ und $S = 1$.

3.2.2 j - j -Kopplung

Die j - j -Kopplung tritt nur bei schweren Atomen auf, da die Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron mit der Kernladungszahl Z stark abnimmt. Die Wechselwirkung für jedes einzelne Elektron ($l_i - s_i$) ist groß gegenüber der Wechselwirkung verschiedener Elektronen ($l_i - l_j$) und ($s_i - s_j$). In Abbildung 7 ist schematisch dargestellt, wie man sich die beiden verschiedenen Kopplungstypen vorstellen kann.

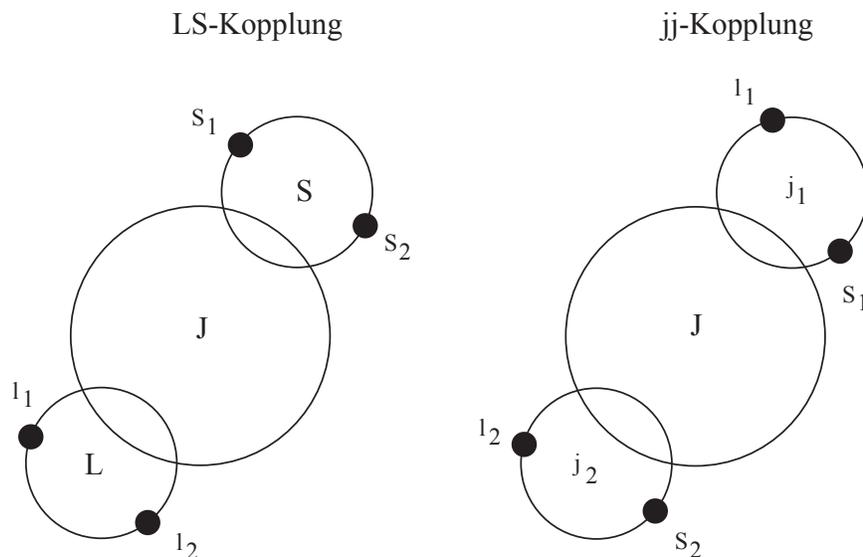


Abbildung 7: Skizze der L - S - und j - j -Kopplung.

Bei der j - j -Kopplung sind L und S nicht definiert. Hier wird aus dem Spin s_1 und dem Bahndrehimpuls l_1 des ersten Elektrons der Gesamtdrehimpuls j_1 gebildet. Auf die gleiche Art bildet man den Drehimpuls j_2 und so weiter. Diese Drehimpulse addieren sich dann vektoriell zu \vec{J} .

Es folgt: $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$.

3.2.3 Beispiele für die Aufspaltungen ΔE_j

Die Aufspaltung der ΔE_j wächst mit steigender Kernladungszahl Z bei konstanter Hauptquantenzahl n und fester Bahndrehimpulsquantenzahl l [23]. Als Beispiel soll hier die $2p_{\frac{3}{2}} - 2p_{\frac{1}{2}}$ -Aufspaltung der Elemente der zweiten Hauptgruppe dienen: Mg: 0,4 eV; Ca: 3,5 eV; Sr: 67 eV; Ba: 377 eV [24, 25, 26].

Es ist zu beobachten, dass bei konstanter Kernladungszahl Z und Hauptquantenzahl n die Spin-Bahn-Aufspaltung mit kleiner werdendem Bahndrehimpuls l wächst (siehe Tabelle 2). Die Intensitätsverhältnisse beider Doubletlinien kann man nun aus der Entartung $2j+1$ bestimmen und sie entsprechen den in der Messung beobachteten Flächenverhältnissen. Folglich gilt:

$$\frac{I_{j=l+s}}{I_{j=l-s}} = \frac{2(l + \frac{1}{2}) + 1}{2(l - \frac{1}{2}) + 1} = \frac{l+1}{l} \quad (8)$$

Einige Beispiele für die Spin-Bahn-Aufspaltung und den dazugehörigen Intensitätsverhältnissen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Übergang	Bahndrehimpuls	Aufspaltung ΔE_j (eV)	Intensitätsverhältnis
$4f_{\frac{7}{2}} - 4f_{\frac{5}{2}}$	3	1,9	4 : 3
$4d_{\frac{5}{2}} - 4d_{\frac{3}{2}}$	2	11,5	3 : 2
$4p_{\frac{3}{2}} - 4p_{\frac{1}{2}}$	1	62,9	2 : 1

Tabelle 2: Aufspaltungsenergie und Intensitätsverhältnis für die verschiedenen $n = 4$ Niveaus in Tantal, nach [11]

3.3 Austausch- und Multiplettaufspaltung

Neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann man in Photoelektronenspektren mancher Verbindungen auch eine reine Wechselwirkung nur zwischen den Spins beobachten. Man nennt diesen Effekt *Austauschaufspaltung*, wenn das Photoelektron aus einer Schale des Atoms ohne Bahndrehimpuls ($l = 0$) kommt und *Multiplettaufspaltung* für den Fall, dass der Bahndrehimpuls ungleich Null ist. Damit dieser Effekt überhaupt auftreten kann, ist es erforderlich, dass die äußere Schale nicht abgeschlossen ist und einen Gesamtspin von $S \neq 0$ hat. Wird nun ein Elektron aus einer inneren Schale herausgelöst, so wechselwirkt der zurückbleibende Lochzustand mit dem Spin $s = \frac{1}{2}$ eines nicht gebundenen Elektrons aus der Valenzschale. Bei einer „langsamen“ Emission des Elektrons, ist dieses in der Lage, die frei werdende Energie zusätzlich zu seiner eigenen aufzunehmen. Die gemessenen Photoelektronenenergien unterscheiden sich dann genau um diesen Energiebetrag. Die Größe der Aufspaltung wurde erstmals durch das sogenannte VAN VLECK Theorem [27] beschrieben.

Spätere Berechnungen berücksichtigten dann auch Intra-Schalen- oder Kovalenzeffekte [28, 29, 30, 31]. Diese Beschreibung der Austausch- oder Multiplettaufspaltung geht auf MITUZA und KOTANI zurück. Sie sind der Überzeugung, dass es sich hier um einen reinen Endzustandseffekt handelt [32].

Relativistische Berechnungen der elektronischen Struktur von EBERT [33], in denen nur Grundzustandseigenschaften berücksichtigt wurden, liefern bereits eine Austausch- und Multiplettaufspaltung. Folglich ist dies ein Grundzustandseffekt, der auch ohne Photoemissionsprozess auftritt.

Ein experimenteller Nachweis ist hier leider nicht möglich, da man zur Untersuchung immer ein Elektron entfernen müsste und somit nicht mehr den Grundzustand betrachtet. Alle gemessenen Spektren repräsentieren also vielmehr einen $(N - 1)$ -Zustand.

3.4 Vielteilchen-Prozesse

Bisher sind wir in der Hauptsache auf Einelektronenprozesse eingegangen. In den Untersuchungen von CARLSON [34] und KRAUSE [35] weisen die Photoelektronenspektren allerdings Strukturen auf, die man mit Bestimmtheit auf Mehrelektronenprozesse zurückführen kann. Hieraus kann man schließen, dass emittierte Elektronen nicht nur über Austauschwechselwirkung mit anderen Elektronen reagieren sondern auch über die COULOMB-Wechselwirkung. Folglich kann es durch den eigentlichen Einteilchen-Anregungsprozess auch zu Energieabgabe an andere Elektronen kommen, also zu einem Vielteilchenprozess. Für diese Art der Anregung ist wiederum Energie nötig, die dem Primärelektron zum Zeitpunkt der Detektion dann fehlt. Bei solchen Mehrelektronenprozessen überwiegen die Zweielektronenprozesse, da sie ei-

ne weitaus höhere Auftretswahrscheinlichkeit als Dreielektronenprozesse haben [36]. Man kann grundsätzlich zwischen zwei Arten von Zweielektronenanregungen unterscheiden:

- shake-up Satelliten
- shake-off Satelliten .

Durch Anregung des Primärelektrons kann gleichzeitig ein Elektron aus dem Valenzband des Atoms angeregt werden. Gelangt dieses Elektron durch die Energiezufuhr in einen höheren gebundenen Zustand, so spricht man von einem „shake-up-Prozess“. Das Primärelektron hat in diesem Fall durch die Energieabgabe eine geringere kinetische Energie. Im Spektrum kann man solche Elektronen einfach ausmachen, da sie sich zu höheren Bindungsenergien (geringerer kinetischer Energie) verschieben und somit neben der Position im Spektrum angesiedelt sind, an der man sie eigentlich erwarten würde.

Als „shake-off-Prozess“ bezeichnet man hingegen den Vorgang, wenn die Anregung ausreichend groß ist, um nicht nur das Primärelektron aus dem Atom zu lösen sondern auch gleichzeitig das angeregte Valenzelektron. In diesem Fall entsteht ein zweifach ionisiertes Atom mit einem Loch im Valenzband und einem im kernnahen Bereich.

Prinzipiell sind in einem Photoelektronenspektrum unendlich viele Satelliten neben der Hauptkennlinie vorhanden. Aufgrund verschiedener Anregungswahrscheinlichkeiten ist jedoch nur eine endliche Anzahl auch tatsächlich beobachtbar. Die Verschiebung und die relative Intensität der detektierten Satelliten kann im Vergleich zur Hauptlinie neben dieser ebenfalls zur Identifizierung der chemischen Umgebung des betreffenden Elementes dienen [37, 38]. Eine schematische Darstellung der Satelliten ist in Abbildung 8 gegeben.

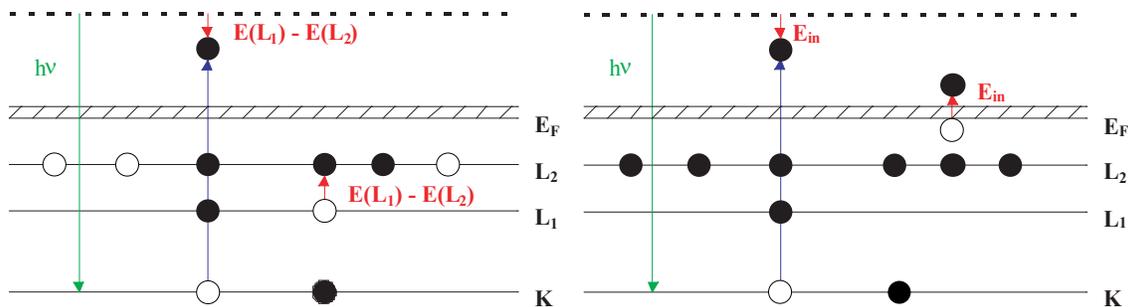


Abbildung 8: Schematische Darstellung von shake-up Satellit, links und shake-off Satellit, rechts. $E(L_1) - E(L_2)$: Energie, die das Primärelektron an das Sekundärelektron abgibt, wodurch dieses in einen höheren Energieniveau angehoben wird. E_{in} : Energie, die das Primärelektron an das Sekundärelektron abgibt, wodurch dieses den Festkörper verlassen kann.

3.4.1 Ladungs-Transfer-Satelliten

In XPS-Spektren vieler Übergangsmetalloxide kann man weitere Satelliten beobachten. Die Verluste in der kinetischen Energie der Elektronen treten auf, wenn diese aufgrund eines

Ladungs-Transfer-Prozesses (auch: Charge-Transfer) vom Ligand $2p$ -Zustand (Sauerstoff $2p$ in Oxiden) in einen Metall d -Zustand gelangt: $3d^n L \rightarrow 3d^{n+1} \underline{L}$ [11]. Die benötigte Charge-Transfer-Energie Δ beträgt:

$$\Delta = E(3d^{n+1} \underline{L}) - E(3d^n L) . \quad (9)$$

3.5 Streuung von Photoelektronen

Wird ein Elektron in einem Festkörper angeregt, so wechselwirkt es mit weiteren Atomen des Festkörpers, abhängig von seiner freien Weglänge. Einerseits kann das Photoelektron mit einem oder mehreren Elektronen wechselwirken und somit bei der Translation durch den Festkörper Energie verlieren (inelastische Streuung), zum anderen kann es in den Potentialen der einzelnen Atomkerne eine attraktive Wechselwirkung erfahren. Das Elektron wird somit von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt (elastische Streuung).

3.5.1 Inelastische Streuung

Die Strahlung der Röntgenröhre dringt bis zu einigen μm in die Probe ein. Somit werden auch Elektronen in dieser Tiefe angeregt. Allerdings erreichen nur die Elektronen aus den obersten Atomlagen ungestört, also mit dem vollen Betrag an kinetischer Energie, den Detektor. Elektronen aus tiefer liegenden Schichten erfahren zunehmend Energieverluste durch Stoßprozesse. Den mittleren Weg zwischen zwei Stoßereignissen eines Elektrons bezeichnet man hierbei als „mittlere freie Weglänge“ λ . In einem gemessenen Spektrum führt diese Art der „Dämpfung“ zu einer reduzierten Intensität gegenüber dem Primärspektrum.

Die Anzahl der Elektronen, die ohne einen Energieverlust die Oberfläche der Probe erreichen, ist abhängig von ihrer Tiefe z in der Probe und verhält sich gemäß $e^{-\frac{z}{\lambda}}$ [11]. Wenn man nun noch in Betracht zieht, dass sich die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei flacher werdendem Einfallswinkel verringert, so kann man eine Gesamtintensität I des Primärspektrums messen, die der Relation (10) gehorcht.

$$I \propto \int_{-z_0}^0 dz I_0 e^{-\frac{z}{\lambda \cos(\Theta)}} = \lambda \cos \Theta (1 - e^{-\frac{z_0}{\lambda \cos(\Theta)}}) \quad (10)$$

Die Intensität I_0 am Ort der Anregung ist über die gesamte Probe konstant. Ferner entspricht z_0 der Dicke der betrachteten Schicht. Die Gültigkeit der Relation wurde in einer Serie von Experimenten nachgewiesen [39, 40]. Für einen homogenen Kristall, in dem $z_0 \rightarrow \infty$ gilt, ergibt sich für die Intensität der Ausdruck:

$$I \propto \lambda \cos \Theta . \quad (11)$$

Für verschiedene Metalle wurde die inelastische mittlere freie Weglänge gemessen. Abgesehen von einzelnen Materialien [41] sind für viele andere Verbindungen experimentell ermittelte Werte für die mittlere freie Weglänge kaum verfügbar. Häufig benutzt man in Energiebereichen oberhalb von 100 eV die Beziehung $\lambda \propto E^{0,75}$ [42]. Mit Aufkommen eines größeren Interesses an nanostrukturierten Oberflächen ist eine detailliertere Auswertung der Röntgenphotoelektronen-Peaks notwendig geworden, so dass die Berechnungen der mittleren freien Weglängen in den Fokus der Forschung gerückt sind [43].

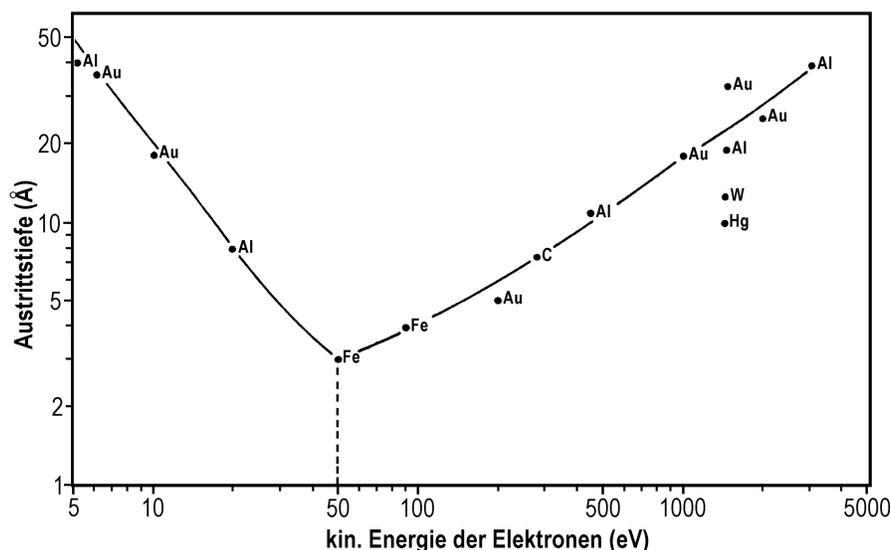


Abbildung 9: Austrittstiefe von Elektronen für verschiedene Metalle in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie.

Gegenüber dem Primärspektrum wird also eine reduzierte Intensität von den Elektronen gemessen, welche keine Energie abgegeben haben.

Es werden aber auch inelastisch gestreute Elektronen gemessen. Also solche Elektronen, die bei ihrem Weg durch die Probe bis hin zur Oberfläche kinetische Energie verloren haben, aber trotzdem detektiert werden. Man spricht hier vom *inelastischen Untergrund*. Diesen Untergrund zieht man bei der späteren Interpretation der Messwerte ab, um das Primärspektrum zu erhalten. Erst dann kann man zum Beispiel eine genaue Flächenuntersuchung der gemessenen Peaks machen. Über diese lassen sich beispielsweise Aussagen über die Verhältnisse der Konzentrationen der einzelnen in der Probe enthaltenen Materialien machen. Den Untergrund selber kann man zur Betrachtung einzelner Systeme heranziehen, zum Beispiel bei Nanostrukturen auf einer Oberfläche [44] oder bei Schichtsystemen [45, 46, 47].

Der einfachste Weg, den Untergrund abzuziehen, ist, ihn durch eine lineare Funktion zu beschreiben und diese von den gemessenen Werten zu subtrahieren. D.A. SHIRLEY hat 1972, speziell für Metalle, eine andere Methode zur Untergrundbestimmung auf mathematischer Basis erarbeitet [48]. Nach SHIRLEY ist der inelastische Anteil proportional zum Integral aller Intensitäten mit höherer kinetischer Energie. Hierbei wird angenommen, dass die Verlustwahrscheinlichkeit über den gesamten Energiebereich konstant ist.

S. TOUGAARD stellte in einem Artikel 1987 ein physikalisches Verfahren vor, um den Untergrund zu berechnen [49], welches er aus dem Ansatz von SHIRLEY entwickelte. In diesem Verfahren reduziert er die Berechnung des Untergrundes auf die Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Elektronen λ und die Ermittlung der Verlustfunktion K . Für viele Festkörper und verschiedene Zustände hat die Verlustfunktion ein charakteristisches Aussehen. Daher wurde von TOUGAARD eine universelle Verlustfunktion vorgeschlagen [50], in der Form:

$$K(T) = B \frac{T}{(C + T^2)^2} . \quad (12)$$

Dabei beschreibt $T = (E' - E)$ den Energieverlust des Elektrons pro Zeit- und Wegeinheit innerhalb des Festkörpers. Für Metalle wie Silber, Gold und Kupfer, sowie für Übergangsmetalle wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erzielt [51]. Für Silizium [52] und andere Nichtleiter jedoch führte diese Anwendung der Verlustfunktion zu gravierenden Abweichungen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Bandlücke nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt wird [53]. Die Verwendung anderer, spezieller Verlustfunktionen könnte aber auch dieses Problem beheben, indem man eine Bandlücke simuliert [54].

3.5.2 Elastische Streuung

Auch die elastische Streuung, also die Beugung der Photoelektronen an umgebenden Atomen in geordneten Festkörpern, spielt eine wichtige Rolle in der Elektronenspektroskopie.

Wenn man die Streuung an einem Atom betrachten, kann das Elektron als ebene Materiewelle angenommen werden, deren DE-BROGLIE-Wellenlänge in den meisten Fällen deutlich geringer ist als die Gitterkonstante eines Kristalls.

Die Elektronenhülle der umgebenden Atome spielt bei der Streuung keine Rolle, so dass es ausreichend ist, die sphärischen Kernpotentiale zu betrachten. Dies lässt sich durch eine Entwicklung der Elektronenwelle zu einer Kugelwelle beschreiben [55]. Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist ein komplexer Streufaktor der Form $f_j(\Phi_j) = |f_j(\Phi_j)| e^{i\Psi_j(\Phi_j)}$. Man kann den Betrag sowie die Phase der Streufaktoren, die man benötigt, zum Beispiel aus bekannten Tabellen [56, 57] entnehmen.

3.6 Stöchiometrie

Die Intensität des Photoelektronensignals der einzelnen Elemente lässt sich zur Bestimmung der Konzentration eines Stoffes in einer Probe verwenden. Mit Hilfe eines einfachen Modells kann man die Stöchiometrie, also die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Elemente, direkt aus dem Photoelektronenspektrum bestimmen [58].

Die Anzahl der aus einem Zustand in ein bestimmtes Raumwinkelelement emittieren Elektronen beträgt demzufolge

$$N_0 = I_0 n \frac{d\sigma}{d\Sigma} . \quad (13)$$

Hierbei entspricht I_0 der Intensität der Primärstrahlung am Ort des betrachteten Atoms, $\frac{d\sigma}{d\Sigma}$ stellt den differentiellen Photoionisationsquerschnitt dar und n die Anzahl der Atome, welche Elektronen in das betrachtete Raumwinkelement abstrahlen.

Da die Elektronen nicht am Ort ihrer Emission gemessen werden können, gilt es, ihren Transport durch die Probe zur Oberfläche ebenfalls zu berücksichtigen. Mit Hilfe der obigen Relation ergibt sich für die Anzahl der zu messenden Elektronen ausserhalb der Probe Gleichung (14)

$$N(E) = I_0 n \frac{d\sigma}{d\Sigma} \lambda \cos(\Theta) . \quad (14)$$

Die Variablen λ und Θ stehen in der Gleichung für die mittlere freie Weglänge, beziehungsweise den Winkel zwischen der Probenormalen und der Richtung zum Analysator.

Die gemessene Intensität kann allerdings auch von Spektrometereigenschaften beeinflusst werden, welche auch Energieabhängig sein können. Das gemessene Spektrum $I(E)$ ergibt sich also rechnerisch über $I(E) = N(E) Q(E)$. Hierbei ist $Q(E)$ die Spektrometerfunktion, die MÄHL für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer bestimmt hat [59].

3.7 Zerstäuben von Oberflächenschichten

Das Standardverfahren um Oberflächen im UHV (Ultra-Hoch-Vakuum) zu reinigen und um Schichten von der Oberfläche abzutragen, ist die Beschleunigung von Ionen hoher kinetischer Energie (1-5 eV) auf die Oberfläche. Zu diesem Zweck werden meisten Edelgase mit Elektronen ionisiert und dann fokussiert auf die Probe beschleunigt. Durch Variation des Fokuspunktes wird eine Rasterung der Probenoberfläche mit dem Ionenstrahl erreicht.

Experimentell stellt man sowohl einen Oberflächenabtrag als auch eine Durchmischung (Mixing) der obersten Atomlagen durch den Ionenbeschuss fest. Zur Beschreibung dieses Zerstäubungsprozesses stehen mehrere unabhängige Modelle zur Verfügung.

3.7.1 Das Thermal-Spike-Modell

Beim Thermal-Strike-Modell geht man davon aus, dass durch das Auftreffen eines Primärteilchens hoher kinetischer Energie auf das Target letzteres lokal soweit erhitzt wird, dass die thermische Energie einiger Atome in der Umgebung des Einschlagpunktes ausreicht, um den Kristallverband zu verlassen [60]. Das Thermal-Spike-Modell findet bei Primärteilchenenergien größer als 20 keV seine Anwendung. Erst ab dieser Teilchenenergie ist die räumliche Energieerhöhung ausreichend um genügend Probenpartikel in Schwingung zu versetzen, so dass man von einer Temperaturerhöhung im Sinne der Boltzmann-Statistik sprechen kann [53]. Es kommt also praktisch zu einem lokalen Schmelzen und Verdampfen des Festkörpers, womit der Abtrag und Mixing-Effekt beim Zerstäuben erklärt werden kann. Dieses Modell kann in der vorliegenden Diplomarbeit allerdings keine Anwendung finden, da hier nur mit Teilchenenergien von weniger als 5 keV gearbeitet wird.

3.7.2 Das Stoßkaskadenmodell

Liegt die Primärteilchenenergie unter 20 keV, beschreibt das binäre Stoßkaskadenmodell den Zerstäubungsprozess besser als das Thermal-Spike-Modell. Die Grundlage dafür sind in der SIGMUNDSCHEN Stoßtheorie beschrieben [61]. In diesem Modell wird angenommen, dass das eintreffende Primärteilchen ein Targetatom aus seinem Gitterplatz herausschlägt. Nach diesem Stoß fliegen Primär- und Targetteilchen in verschiedene Richtungen weiter und regen weitere Targetteilchen an. Es entsteht eine Stoßkaskade, die solange weiter anwächst, bis die Energie der freien Teilchen nicht mehr ausreicht, um weitere Teilchen aus dem Kristallgitter zu lösen. Einige Teilchen, die in Richtung Oberfläche beschleunigt wurden, konnten diesen verlassen, die anderen sind nur innerhalb der ersten Atomlagen der Probe umverteilt worden.

Das Stoßkaskadenmodell kann man auch auf die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen übertragen. Es ist also nicht auszuschließen, dass im Rahmen des Ablösens von Oberflächenschichten für das Erstellen von Tiefenprofilen auch eine Durchmischung innerhalb der Probe stattfindet, welche die Stöchiometrie in tieferen Schichten beeinflusst.

4 Experimentelles

4.1 ESCA-Apparatur

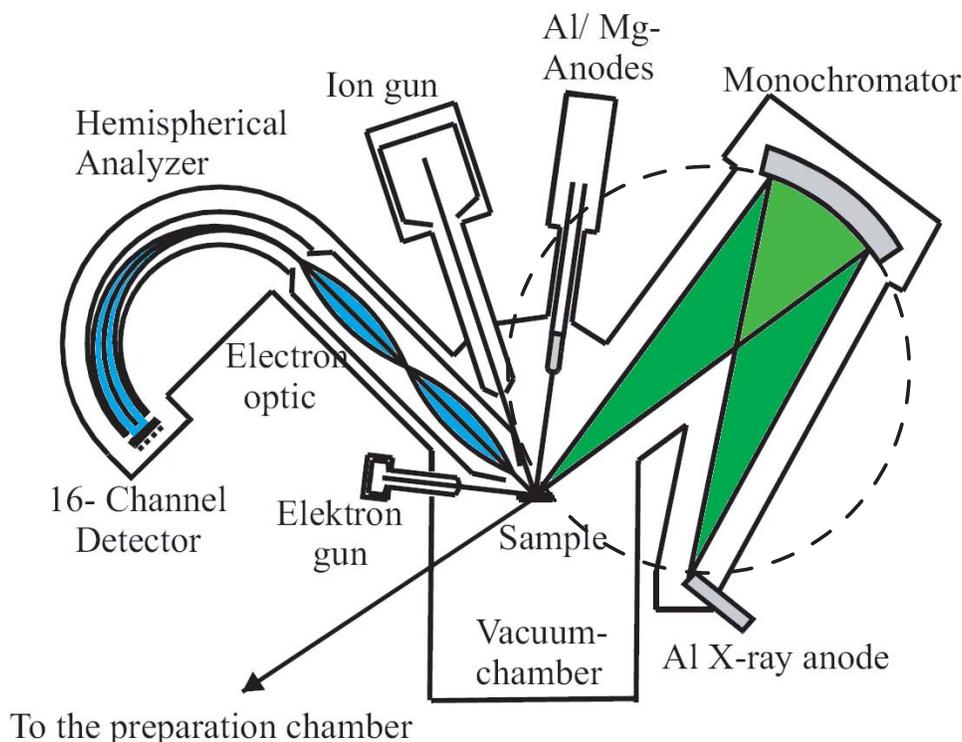


Abbildung 10: Prinzipskizze des verwendeten Photoelektronenspektrometers PHI 5600ci mit eingezeichnetem ROWLAND-Kreis.

Alle vorgenommenen ESCA-Messungen dieser Diplomarbeit wurden mit dem kommerziell erhältlichen Photoelektronenspektrometer PHI 5600ci von der Firma Physical Electronics aufgenommen. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt. Diese Apparatur wurde zur einfacheren Bearbeitung verschiedener Proben von der hausinternen feinmechanischen Werkstatt um eine Präparationskammer erweitert. In dieser ist es zum Beispiel möglich Proben zu brechen, feilen, oder zu heizen. Nach der Bearbeitung der Probe kann man diese dann über ein Transfersystem in die Hauptkammer einbringen.

Für Proben, bei denen eine Präparation unter Vakuumbedingungen nicht nötig ist, wird an der Hauptkammer ein „Quick-Entry-System“ genutzt, mit dem man den Umweg über die Präparationskammer umgehen kann. Die Kammer für den Quick-Entry verfügt über ein sehr kleines Volumen und ist mit Stickstoff zu belüften, um zu gewährleisten, dass man sehr schnell wieder in einem Druckbereich ist, in dem man die Probe in Richtung Probenhalter schleusen kann.

Der für unsere Untersuchungen nötige Unterdruck wird in der Hauptkammer durch eine Ionengetterpumpe und eine Titanverdampferpumpe gehalten. Um diesen Unterdruck, zum Beispiel nach Wartungsarbeiten an der Anlage zu erreichen oder zum differentiellen Pumpen der Io-

nenquelle sind mechanische Pumpen in Form von in Reihe geschalteten Drehschieber- und Turbomolekularpumpen angeschlossen. Für das Pumpen der Präparationskammer sind die mechanischen Pumpen ausreichend, da man in ihr den Unterdruck nicht ganz so hoch halten muss um gute Mess- und schnelle Schleusergebnisse zu erzielen.

An der Anlage stehen zwei Strahlungsquellen zur Verfügung. Zum einen eine Al/Mg-Doppelanode, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV bei 300 W Leistung betrieben wird. Mit dieser Röntgenquelle wird die Probe mit dem gesamten Röntgenspektrum, inklusive Bremsstrahlung, beleuchtet. Die weit häufiger verwendete Röntgenquelle allerdings ist die Al-Einzelquelle, welche mit 150 W bei 11 kV betrieben wird.

Die Strahlung erreicht über einen Quarzkristall-Toroid-Monochromator, der zusammen mit der Röntgenquelle auf einem ROWLAND-Kreis liegt, schließlich die Probe. Die Strahlung wird durch den Kristall unter Ausnutzung der Bragg-Bedingung auf ca. 0,3 eV monochromatisiert. Bei diesem Vorgang bewirkt die Struktur des Kristalls eine Fokussierung des Strahls auf einen kreisförmigen Fleck mit einem Durchmesser von etwa 1 mm.

Die Detektion der Photoelektronen erfolgt über einen 11° 180° Elektronenanalysator. Dieser ist im Prinzip ein Kugelkondensator, in welchem Elektronen verschiedener kinetischer Energie unterschiedlich stark abgelenkt werden. Das folgende 16-Kanal-Detektor-System erreichen nur diejenigen Elektronen, welche die passende Energie aufweisen können.

Ein vorgeschaltetes Doppellinsensystem bestimmt die laterale Akzeptanz, welche von 30 μm Durchmesser bis zu einer Fläche von 3 mm \times 10 mm variiert werden kann, sowie die Winkelakzeptanz, welche im Bereich von $\pm 2^{\circ}$ bis $\pm 7^{\circ}$ in drei Stufen gewählt werden kann.

Ausserdem werden die Elektronen in dem Linsensystem auf eine konstante Energie, die so genannte Pass-Energie, abgebremst, so dass der Analysator im Constant Analyser Energy Modus (CAE-Modus) betrieben werden kann. Die Energieauflösung ist somit unabhängig von der anfänglichen Elektronenenergie. Diese Energieauflösung beträgt 1,5 % der Pass-Energie. Röntgenquelle, Probe und Analysator liegen in einer Ebene, wobei der Winkel zwischen Analysator und Monochromator 90° beträgt. Die Standardanode und der Analysator schließen einen Winkel von $54,44^{\circ}$ ein, den so genannten „Magischen Winkel“. Der Manipulator ist in drei zueinander senkrechten, lateralen Richtungen beweglich, ausserdem kann man die Probe durch ihn um die Hochachse und die Achse senkrecht zu der durch Monochromator und Analysator aufgespannten Ebene rotieren. Um Aufladungseffekte bei nicht leitenden Proben zu vermeiden, ist es möglich einen Neutralisator zu aktivieren, welcher die Probe mit Elektronen versorgt um den Verlust an Photoelektronen auszugleichen.

Zur Erstellung von Tiefenprofilen steht uns an der Apparatur ein Sputtersystem zur Verfügung. Mit Hilfe einer Sputtergun kann man die Probe mit Argonionen beschießen. Dieser Beschuss kann Adsorbate sowie einen Teil der Probe selber ablösen. Bei der Erstellung eines Tiefenprofils werden somit eine gewisse Zeit lang Ionen auf die Probe geschossen und anschließend wird ein Spektrum aufgenommen. Bei den Proben, die in dieser Diplomarbeit behandelt werden, wiederholen wir den Vorgang so lange, bis wir auf das Probensubstrat stoßen. Erst dann kann man sicher sein, dass man die ganze Probe durchgesputtert hat und sich an die Auswertung der Daten in den unterschiedlichen Probentiefen machen. Das ionisierte Argon kann während des Sputtervorgangs mit einer maximalen Spannung von 5 kV beschleunigt werden, wobei an der Probe ein Ionenstrom von bis zu 3 μA erreicht werden kann. Alle nicht ionisierten Argonatome werden dabei direkt über eine differentielle Pumpstufe aus der Ionenquelle abgepumpt.

In den in dieser Arbeit gemessenen Spektren interessieren uns vor allem die Regionen, aus denen man Rückschlüsse auf die Bindungen von Sauerstoff, Praseodym, Silizium und Koh-

lenstoff ziehen kann. Kohlenstoff sollte sich in den Proben nur in Form von Oberflächenverunreinigungen finden lassen. Das Wafermaterial Silizium wird man erst in höherer Menge detektieren, wenn man in größeren Probentiefen misst. Sauerstoff liegt vor dem Sputtern der Proben auch in Form von Verunreinigungen durch Adsorbate vor, die hauptsächlich aus CO , CO_2 und OH -Gruppen bestehen. Zur Bestimmung, der Praseodymoxidstöchiometrie benötigen wir schließlich sowohl die Messwerte für Praseodym, als auch die für Sauerstoff.

In all den durchgeführten Messungen liegt die Sputterzeit für jeden Zyklus zwischen 1,5 und 3 Minuten, bei einem Kammerdruck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Bei der späteren Auswertung ist noch zu beachten, dass das Messprogramm bei jedem Tiefenprofil zuerst zwei Messzyklen ohne vorheriges Sputtern aufnimmt.

5 Das Material

5.1 Sauerstoff

Sauerstoff, oder Oxygenium (griechisch oxy = scharf, spitz, sauer; gen = erzeugen), ist ein farb- und geruchloses Gas, das 21% der uns umgebenden Luft ausmacht. Sauerstoff (O) ist das häufigste Element auf der Erde und es ist für jede Form der Verbrennung oder Korrosion notwendig. Elementar tritt Sauerstoff überwiegend in Form eines kovalenten Homodimers auf, also einer chemischen Verbindung von zwei Sauerstoffatomen mit der Summenformel O_2 . Atomarer Sauerstoff, das heißt Sauerstoff in Form freier, einzelner Sauerstoffatome, kommt stabil nur unter extremen Bedingungen vor, zum Beispiel im Vakuum des Weltalls, oder in heißen Sternenatmosphären.

5.2 Silizium

Silizium (latein silex = Kiesel) ist ein klassisches Halbmetall, das sowohl Eigenschaften von Metallen als auch von Nichtmetallen besitzt. Reines, elementares Silizium (Si) hat eine grauschwarze Farbe und weist einen typisch metallischen, oftmals bronzenen bis bläulichen Glanz auf. Außerdem ist es ein Elementhalbleiter. Wie nur wenige andere Stoffe (wie Wasser) beobachtet man bei Silizium eine Dichteanomalie. Seine Dichte ist in flüssiger Form höher als in fester.

5.3 Praseodym

Praseodym (griechisch praseos = lauchgrün) wurde 1885 entdeckt. Praseodym (Pr) kommt meistens in Silikat- und Phosphatverbindungen vor und wird wie die restlichen Lanthanide über Schmelzelektrolyse gewonnen. Die Elektronenkonfiguration ist $[Xe]4f^25d^16s^2$. Praseodym zeichnet sich dadurch aus, dass es selbst innerhalb der Vakuumanlage sehr schnell oxidiert und dabei zum grünlichen Pr_2O_3 übergeht. Wenige Langmuir Sauerstoff (1 Langmuir $O_2 = 10^{-6}$ mbar pro Sekunde) reichen hierbei für einen vollständigen Übergang des zweiwertigen Pr zum dreiwertigen Pr_2O_3 aus.

Das Praseodymdioxid wurde lange Zeit als System mit gemischten Valenzen bezeichnet, das schon im Grundzustand aus drei- und vierwertigem Praseodym besteht. Dieses Problem wird auch noch im weiteren Verlauf der Diplomarbeit behandelt.

5.4 Phasenübergänge von Praseodymoxid

Aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität im Praseodymoxid sind die Basisstrukturen in ihrer Zusammensetzung sowohl vom Sauerstoff-Partialdruck als auch von der Temperatur abhängig [62]. Die Struktur von Praseodymoxid kann daher insbesondere unter UHV-Bedingungen stark von der Ausgangsstruktur abweichen, da zum Beispiel bei einem Gesamtdruck von 10^{-10} mbar in der Anlage ein extrem niedriger Sauerstoff-Partialdruck von etwa 10^{-11} mbar vorliegt. Dies macht sich dahingehend bemerkbar, dass PrO_2 bereits bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 60 mbar und einer Temperatur von $270^\circ C$ vollständig zu Pr_6O_{11} umgewandelt wird [63]. Die Umwandlung kann man bei niedrigen Partialdrücken und hohen Temperaturen fortsetzen bis

die Struktur von kubischem Pr_2O_3 erreicht ist, welches laut [62] auch bei hohen Temperaturen verbunden mit geringen Sauerstoff-Partialdrücken stabil ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse beruhen auf Untersuchungen an Praseodymoxidpulvern und sind daher nur bedingt auf die in dieser Arbeit gemessenen kristallinen Oxidschichten übertragbar. Allerdings kann man einen groben Überblick über die verschiedenen Phasen des Praseodymoxids dem Phasendiagramm in Abbildung 11 entnehmen.

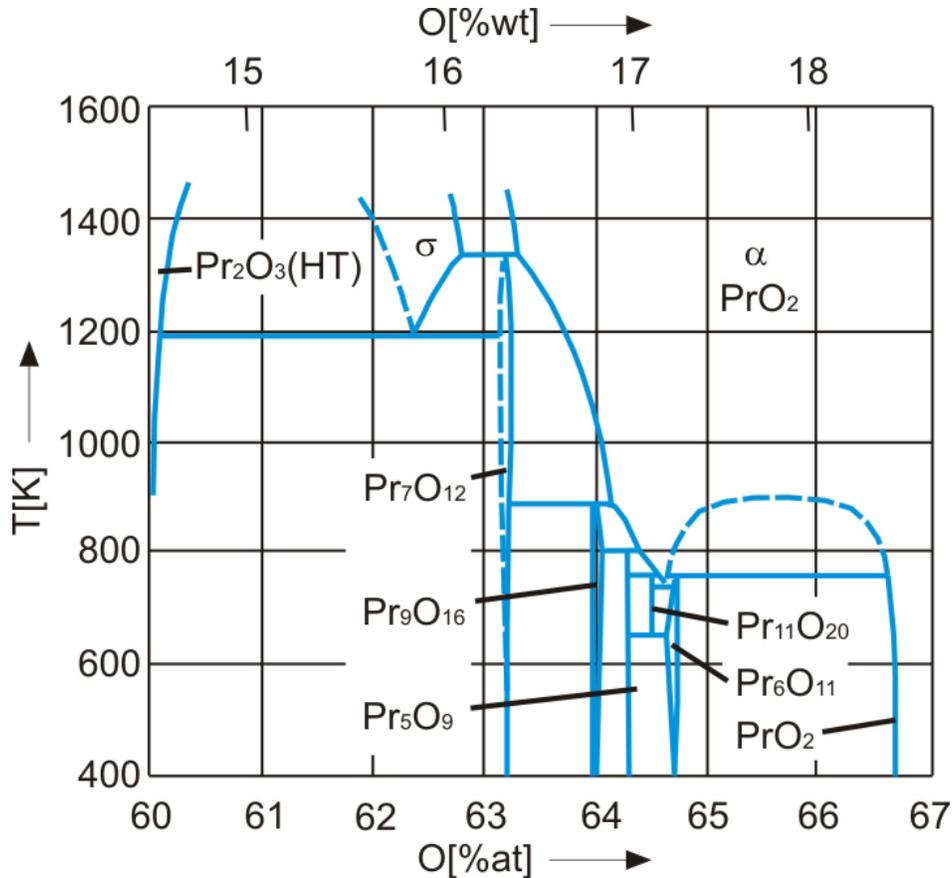


Abbildung 11: Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids

5.5 Probenpräparation

In dieser Diplomarbeit werden wir uns auf die Untersuchung von Pr_2O_3 und PrO_2 konzentrieren. Hergestellt wurden die Proben am IHP in Frankfurt an der Oder. Es werden Bor-dotierte Siliziumwafer, deren Oberfläche in (111) Richtung orientiert sind, und die eine Stärke von $(525 \pm 15) \mu m$ aufweisen als Substrat verwendet.

Die Siliziumwafer müssen vor dem Aufbringen von Praseodym eine hohe Reinheit gewährleisten, da sich andernfalls eine Oberfläche ausbildet, die nicht geordnet ist. Um zu gewährleisten, dass die Waferoberfläche aus nicht verunreinigt ist, wird sie mit dem sogenannten *piranha etch* Verfahren gereinigt [64] und 30 Minuten in einer 40 % NH_4F -Lösung geätzt. Danach wird die Siliziumoberfläche etwa 5 Minuten lang mit entionisiertem Wasser gespült um sie zu passivieren. Auf diese Weise wird die natürliche SiO_2 -Schicht vom Wafer gelöst und eine

glatte, reine Siliziumoberfläche geschaffen, die keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann [65]. Der Wasserstoff-passivierte Wafer wird nun ins Ultrahochvakuum gebracht und für 5 Minuten auf 700°C erhitzt. Danach werden mittels Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) Praseodymoxidschichten aufgedampft die eine hexagonale Pr_2O_3 Struktur aufweisen. Die Temperatur des Substrates beträgt bei diesem Vorgang 625°C und das Adsorbat wächst mit einer Geschwindigkeit von 0,1 nm/s auf, bis eine Schichtdicke von 5 nm erreicht ist. Um hexagonales Pr_2O_3 , welches an Luft instabil ist, in die stabile kubische Struktur zu überführen, wird die Probe für 30 Minuten in 1 bar Stickstoffatmosphäre getempert [66]. Wenn man eine der Proben statt in N_2 in einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar tempert, so erhält man aus dem hexagonalen Pr_2O_3 nicht etwa kubisches Pr_2O_3 , sondern kubisches PrO_2 . Aus den Wafern werden in Osnabrück Proben einer Größe von ca. 5 mm × 5 mm gebrochen. Da die Praseodymoxidoberflächen der Proben auf dem Transport von Frankfurt (Oder) nach Osnabrück und bei ihrer Lagerung mit Luft in Kontakt kommen, müssen sie vor dem Einbringen ins Vakuum erneut gereinigt werden. Dies geschieht durch einfaches Abwischen mit Isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$).

Nach dem Einschleusen der Probe wird sie in der Röntgenoptik so justiert, dass die vom Detektor erfasste Zählrate die maximale Intensität besitzt, um für die Messung ein ausreichend hohes Signal zu gewährleisten.

Man hat nun die Möglichkeit die Probe auf unterschiedliche Art und Weise zu untersuchen. Entweder man entscheidet sich dafür, dass man nur die Oberfläche betrachten möchte, oder man aktiviert die Sputterkanone und ist somit auch in der Lage einen Teil der Oberfläche loszulösen, um die darunter liegenden Schichten zu analysieren. In beiden Fällen kann man Messungen machen, die den gesamten Energiebereich der Bindungsenergien anzeigen, oder man beschränkt sich auf kleinere Bereiche und hat somit genaue Ergebnisse der relevanten Regionen (Region of Interest, ROI) und hält die für die Messung benötigte Zeit gering.

5.6 Beispielspektren von Praseodymoxiden

Im Folgenden werden Spektren von Praseodymoxid aus der Literatur betrachtet und eine beispielhafte Auswertung durchgeführt. Abbildung 12 zeigt Spektren einiger Praseodymoxide im Bereich der Bindungsenergie der $3d_{\frac{3}{2}}$ und $3d_{\frac{5}{2}}$ Orbitale. Die hier dargestellten Spektren zeigen unterschiedliche Oxidationsstufen und wurden alle bis auf eines mit AlK_{α} -Strahlung aufgenommen. Das oberste Spektrum wurde unter Bestrahlung mit MgK_{α} -Strahlung aufgenommen, um einen Satelliten näher zu betrachten. Man erkennt ohne die noch folgenden Entfaltungen zu beachten, dass sich die dreiwertigen Oxide in ihrer Struktur stark ähneln. Dabei variieren die einzelnen Signalintensitäten in den Zuständen von Spektrum zu Spektrum. Der Zustand bei 948 eV ist beim PrO_2 am intensivsten und entsteht durch die Überlagerung der drei- und vierwertigen Zustände des Dioxids. Zusätzlich wurde das $3d$ Spektrum des PrO_2 mit MgK_{α} -Strahlung aufgenommen, da man so den Satelliten, den das erste PrO_2 Spektrum bei ca. 972 eV aufweist, einem Sauerstoff KLL AUGER-Zustand zuordnen kann. Dieser verschiebt sich in der Bindungsenergieskala bei MgK_{α} -Anregung zu niedrigeren Werten im Spektrum und zwar um den Betrag der Differenz der Anregungsenergien. In dem in Abbildung 12 gezeigten Ausschnitt ist er bei Betrahlung mit der MgK_{α} -Strahlenquelle nicht mehr zu sehen, da die Differenz zu groß ist. Es ist allerdings gezeigt, dass der AUGER-Zustand keine möglichen Zustände innerhalb des $Pr3d$ Spektrums überlagert.

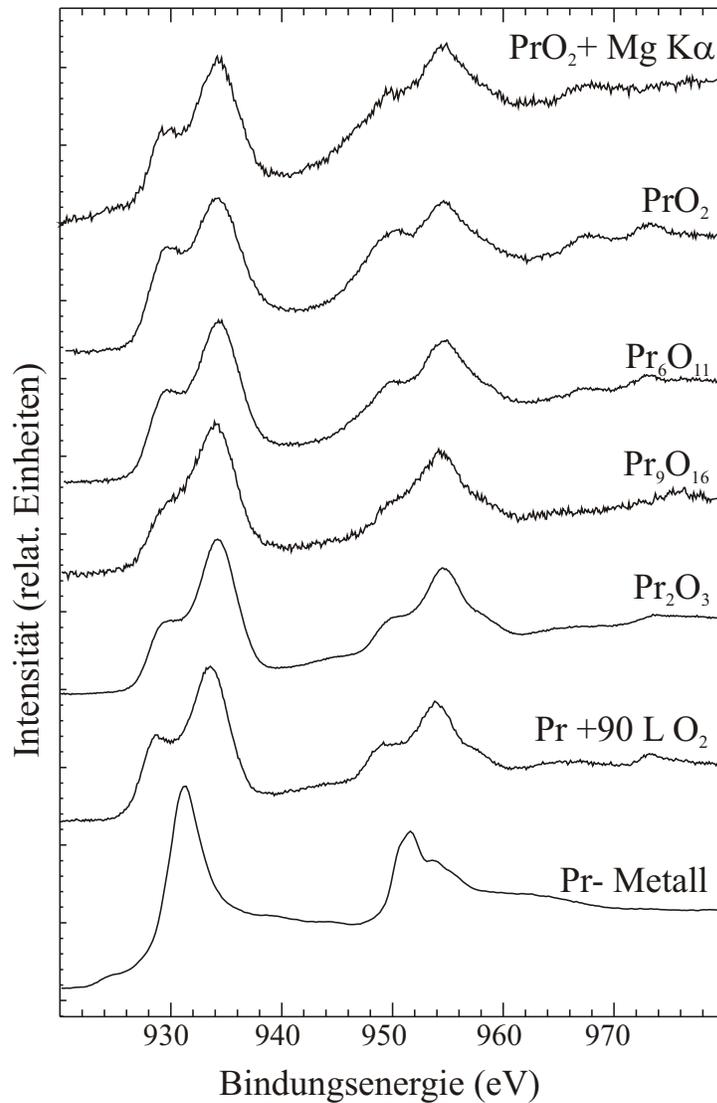


Abbildung 12: 3d Zustände der einzelnen Praseodymoxide. Das letzte Spektrum des PrO_2 wurde mit MgK_{α} -Strahlung aufgenommen. (Quelle: [67])

Bei Verwendung der unmonochromatisierten Magnesiumstrahlenquelle verschlechtert sich die Qualität des Spektrums zwar enorm, aber um eine eindeutige Peakzuordnung zu gewährleisten ist es ausreichend.

Da wir uns in dieser Arbeit nur mit PrO_2 und Pr_2O_3 beschäftigen wollen, gilt es nun weitere Unterscheidungsmerkmale herauszufinden. Man sieht schnell, dass Praseodymdioxid einen kleinen Peak bei einer Bindungsenergie von ca. 967 eV aufweist, den man beim Pr_2O_3 nicht finden kann. Dieser Peak ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal, das wir im weiteren Verlauf der Arbeit zur Probenbestimmung heranziehen werden.

5.7 Nähere Betrachtung der Linienentfaltung des 3d Zustandes des Praseodymoxids

Im Folgenden beschäftigen wir uns genauer mit den Spektren des Praseodymoxids und versuchen die einzelnen Peaks bestimmten Bindungen zuzuordnen. Zu diesem Zweck wurde der relevante Teil des Spektrums mit der Summe aus dem Untergrund und mehreren GAUSS-Funktionen angenähert. Durch die Lage der Maxima dieser Funktionen lassen sich dann Aussagen über das Bindungsverhalten der Probe machen.

5.7.1 Der 3d Bereich

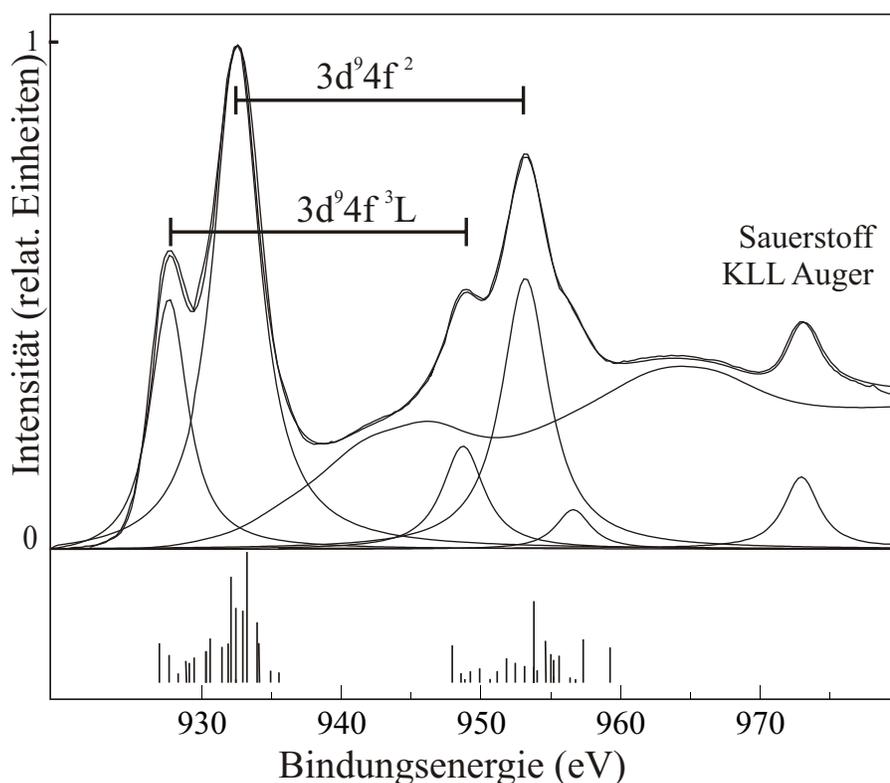


Abbildung 13: Linienentfaltung des 3d Zustandes des Sesquioxides Pr_2O_3 . Unter der Entfaltung sind Rechnungen im ANDERSON-Modell von OGASAWARA [68] zu sehen. (Quelle: [67])

Abbildung 13 zeigt die Entfaltung für das 3d Niveau von Pr_2O_3 , die mit Hilfe von GAUSS-Funktionen mit einer Linienbreite von 0,7 eV (FWHM= Full Width Half Maximum) erstellt wurde. Dieser Wert soll die spätere apparative Auflösung, welche erreicht werden kann, simulieren. Im ANDERSON-Modell [67] handelt es sich um eine Endzustandsmischung des 3d Niveaus, da erst im Endzustand die Charge-Transfer-Energie (CT Energie) von der gleichen Größenordnung wie die effektive Hybridisierungsenergie ist. Dabei relaxiert das Elektronensystem beim Herauslösen eines kernnahen 3d Elektrons (Core Elektron), die Niveaus werden abgesenkt und es kommt zu einem Elektronenübertrag aus dem Sauerstoff 2p Valenzband. Wie man weiter in Abbildung 13 sehen kann, sind die Strukturen innerhalb des 3d Spektrums

bei ca. 945 eV und ca. 963 eV Untergrundeffekten zuzuordnen, da sich hier das Untergrundspektrum an das Originalspektrum anschmiegt. Im Grundzustand des Pr_2O_3 befindet sich das Praseodymion in einer dreiwertigen $3d^{10}4f^2$ Konfiguration. Die kovalente Mischung zwischen der $3d^{10}4f^2$ und der $3d^{10}4f^3\bar{L}$ Konfiguration ist sehr klein, da die Charge-Transfer-Energie im Grundzustand bei 10,5 eV und die effektive Hybridisierungsenergie V_{eff} bei 1,94 eV liegt. Wenn es nun zu einer Relaxation des Systems kommt, wird die notwendige CT Energie Δ im Endzustand zu Δ_f , mit $\Delta_f = \Delta - U_{fc}$, wobei $U_{fc} = 13,5$ eV das Core Hole Potential darstellt, dass auf die 4f Niveaus wirkt und sie absenkt. Durch diesen Prozess liegt die CT Energie im Endzustand bei 2,4 eV und somit im Größenordnungsbereich der effektiven, kovalenten Hybridisierungsenergie [69]. Im Endzustand kommt es somit zu einer kovalenten Mischung aus einem $3d^94f^2$ und einem $3d^94f^3\bar{L}$ Zustand [68, 70, 71].

Bei der in Abbildung 13 gewählten Entfaltung handelt es sich um eine reine Spin-Bahn-Aufspaltung unter der Berücksichtigung der $3d4f$ Wechselwirkung, sowie den damit verbundenen Zuständen. Der Zustand bei 958 eV lässt sich allerdings nur durch Multiplettwechselwirkung gemäß dem ANDERSON-Bild erklären. Unter der Entfaltung sind die Rechnungen von OGASAWARA zu sehen, die auf dem ANDERSON-Modell basieren [68]. Die in der Entfaltung wiedergegebenen Zustände zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Intensitätsverlauf des berechneten Spektrums. Der Zustand bei 958 eV ist ebenfalls in den Rechnungen zu erkennen und wird daher auch in der Entfaltung berücksichtigt. Bei 970 eV liegt der Sauerstoff 1s AUGER-Satellit. Er gehört nicht zum Wechselwirkungsprozess innerhalb des Pr -Atoms und findet deshalb in den Rechnungen keine Beachtung.

Nachdem wir den $3d$ Zustand des Pr_2O_3 genauer untersucht haben, wollen wir uns nun dem Praseodymdioxid widmen, dessen Linienentfaltung in Abbildung 14 dargestellt ist. Das PrO_2 zeigt in etwa die bisher vom Pr_2O_3 bekannte Struktur. Bei 966,2 eV erkennt man jedoch einen weiteren Zustand. Der Sauerstoff KLL AUGER-Zustand liegt bei 972 eV und spielt in unserer Spektreninterpretation auch weiterhin keine Rolle. Die Linienentfaltung wurde hier in Analogie zu der beim Pr_2O_3 durchgeführt, so dass der Multiplettzustand bei 958 eV ebenfalls mit entfaltet wurde. Im eingefügten Bild sind die multiplettberücksichtigenden Berechnungen für den $3d_{\frac{5}{2}}$ Zustand zu erkennen, die BIANCONI auf dem ANDERSON-Modell basierend durchführte [72]. Zustand „A“ in der Abbildung gehört im Experiment zum $3d^94f^1$ Zustand bei 966,2 eV. Daran schließen sich die weiteren Zustände „B“ 952,7 eV und „C“ 948,0 eV an [72].

Mit der bisher verwendeten Theorie der Endzustandsmischung lässt sich dieses Spektrum nicht erklären, da wir bisher davon ausgingen, dass das ursprüngliche vierwertige PrO_2 im Grundzustand eine $3d^{10}4f^1$ Konfiguration besitzt. Da wir aber bei 966 eV einen weiteren Zustand erkennen können, muss man einen anderen theoretischen Ansatz zur Erklärung der Entfaltung finden. Das ANDERSON-Modell liefert einen solchen Ansatz. Man geht dabei davon aus, dass schon im Grundzustand eine Mischung aus dem $3d^{10}4f^1$ und dem $3d^{10}4f^2\bar{L}$ vorhanden ist. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn im Grundzustand die CT Energie von der gleichen Größenordnung oder kleiner als die effektive Hybridisierung ist, was auch wirklich zutrifft [67].

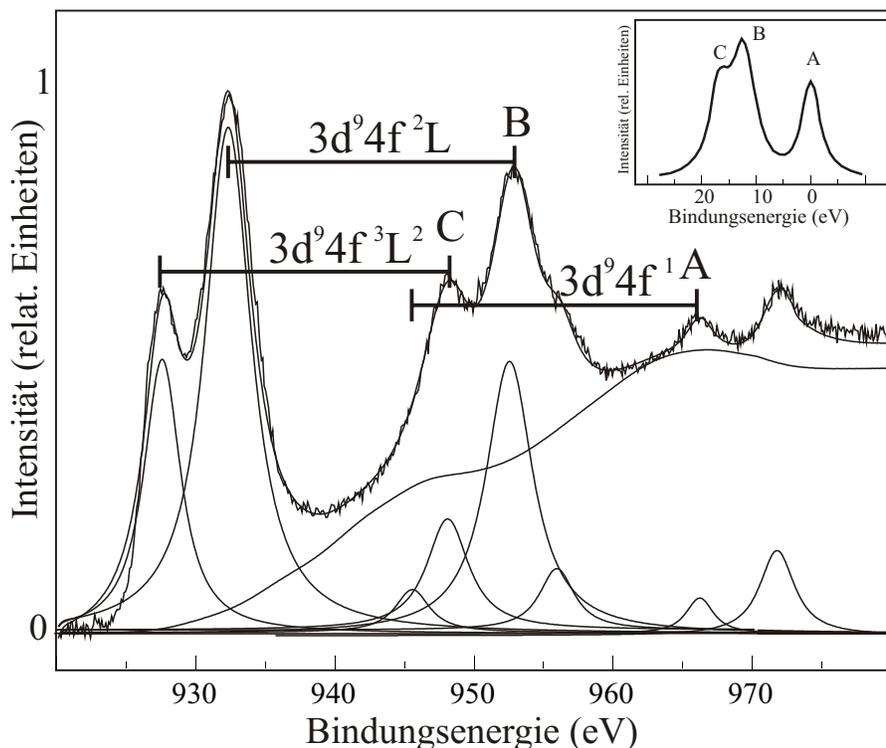


Abbildung 14: Linienentfaltung des 3d Zustandes des Dioxids PrO_2 . (Quelle: [67])

5.7.2 Der 4d Bereich

Wie man in Abbildung 15 sehen kann, zeigen die 4d Spektren des Praseodyms und seiner Oxide eine starke Multiplettwechselwirkung. Dabei wird deutlich, dass sich die spektrale Gestalt im Laufe der Oxidation stark verändert. Während das 4d Spektrum des reinen Metalls noch scharf strukturierte Linien und einen dominanten Hauptzustand bei ca. 114 eV zeigt, verwaschen diese Linien mit zunehmender Oxidation immer mehr und ein neuer Hauptpeak bildet sich bei ca. 117 eV heraus.

Für uns ist vor allem der Unterschied zwischen dem PrO_2 und dem Pr_2O_3 interessant. Beim Vergleich der beiden relevanten Spektren kann man beobachten, dass sich beim PrO_2 zwei neue Peaks bei ca. 129 eV und ca. 131 eV herausgebildet haben, die bei Pr_2O_3 noch nicht zu beobachten waren und somit als Unterscheidungsmerkmal in Frage kommen.

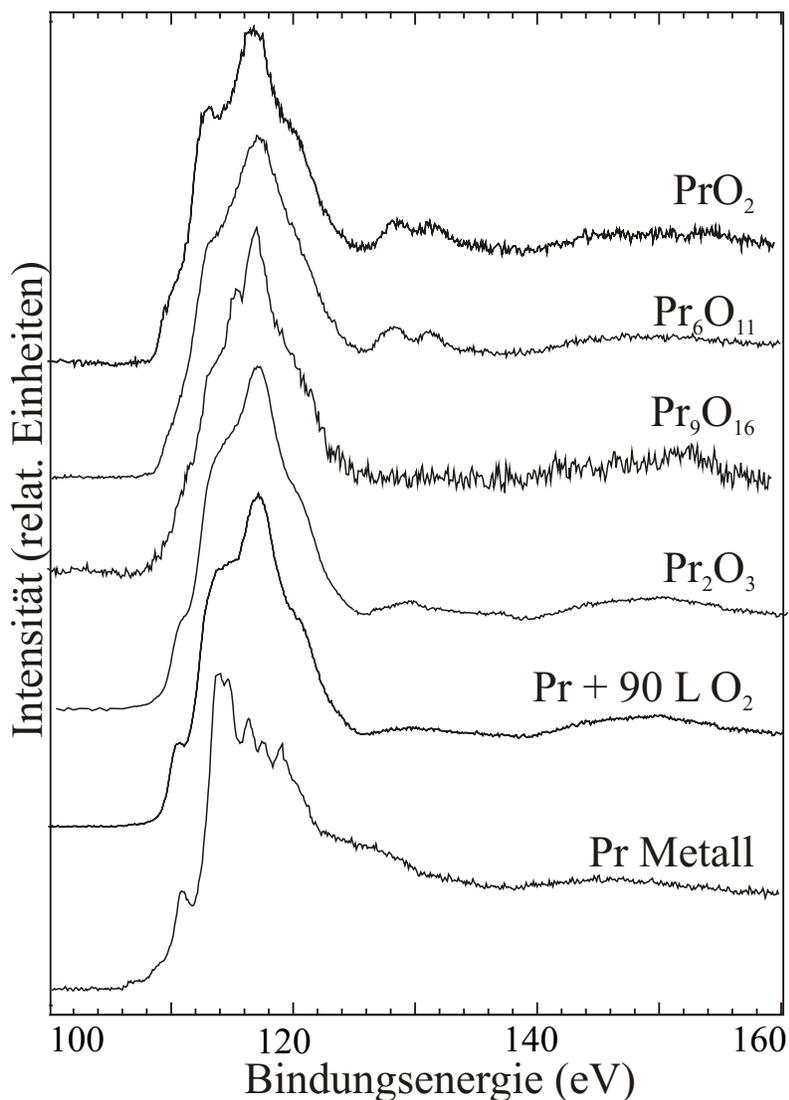


Abbildung 15: 4d Zustände des Praseodymoxids bei unterschiedlichen Oxidationsstufen.
(Quelle: [67])

5.8 Erläuterung der Peakbestimmung am Beispiel der Kohlenstoff 1s Region

Im Folgenden soll am Beispiel der Kohlenstoff 1s Region gezeigt werden, wie man die einzelnen Peaks bestimmen und auswerten kann. Die betreffende Region ist in Abbildung 16 dargestellt. Man erkennt schnell, dass sie sich aus zwei Maxima in ihrem Bindungsenergieverlauf zusammensetzt. Wir beginnen die Auswertung damit diese beiden Peaks zuzuordnen. In Abbildung 17 ist dargestellt, welche chemischen Verbindungen man einzelnen Bindungsenergien zuordnen kann. Die beiden Bindungsenergien, die wir zuordnen, liegen bei ca. 285 eV und ca. 289,5 eV. Die erste Energie kann man anhand von Abbildung 17 den Kohlenwasserstoffen (CH_x) zuordnen, während der zweite Peak dem CO_2 zugeordnet werden kann. Mit Hilfe bestimmter Programme wie XPS-Peak, oder Multipak können die stöchiometrische Zu-

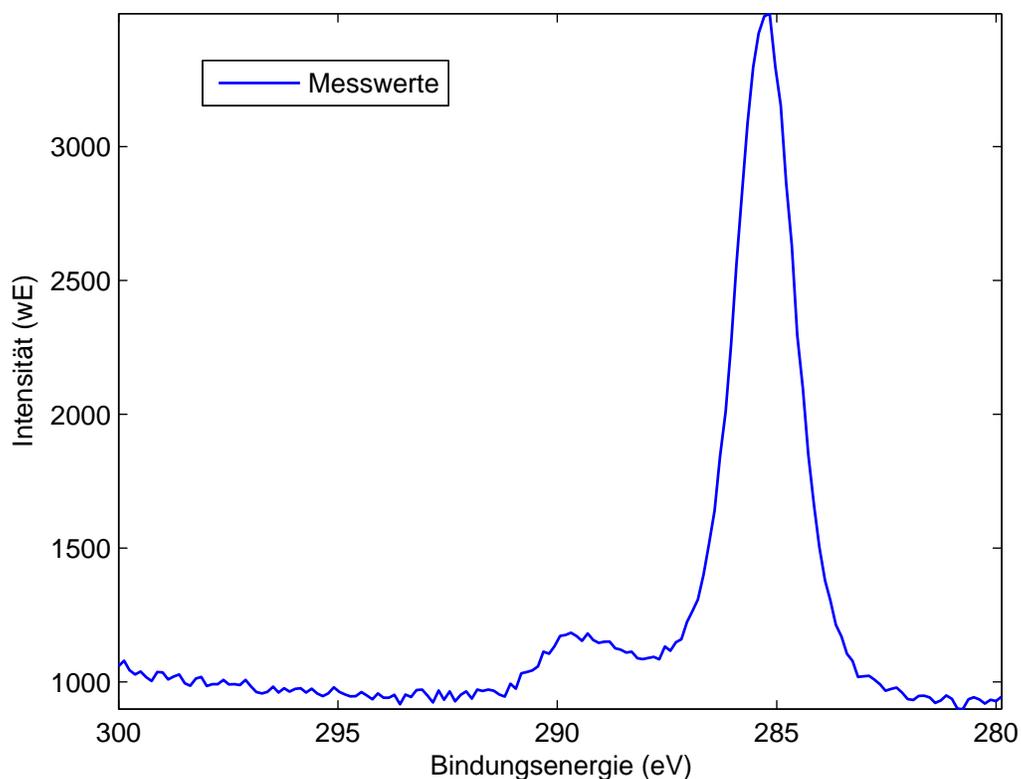


Abbildung 16: Beispielspektrum für die 1s Region des Kohlenstoffes

sammensetzungen dieses Bereiches bestimmt werden. Zu diesem Zweck fittet man die beiden Peaks so an, dass die Summe der Fits mit dem Untergrund den einhüllenden Messwerten entspricht. Ein Beispiel für diesen Vorgang, wenn auch in einer anderen Region, ist in Abbildung 13 zu sehen. Nachdem man die Messwerte angefittet hat, kann man den Flächeninhalt unter den annähernden Kurven ermitteln und ihn zueinander ins Verhältnis setzen. In Tabelle 3 ist aufgeführt, wie hoch die Kohlenstoffkonzentration bei den einzelnen Bindungsenergien ist.

Bindungsenergie (eV)	Anteil (%)
285	91
289,5	9

Tabelle 3: Beispiel für die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer 1s Kohlenstoffregion.

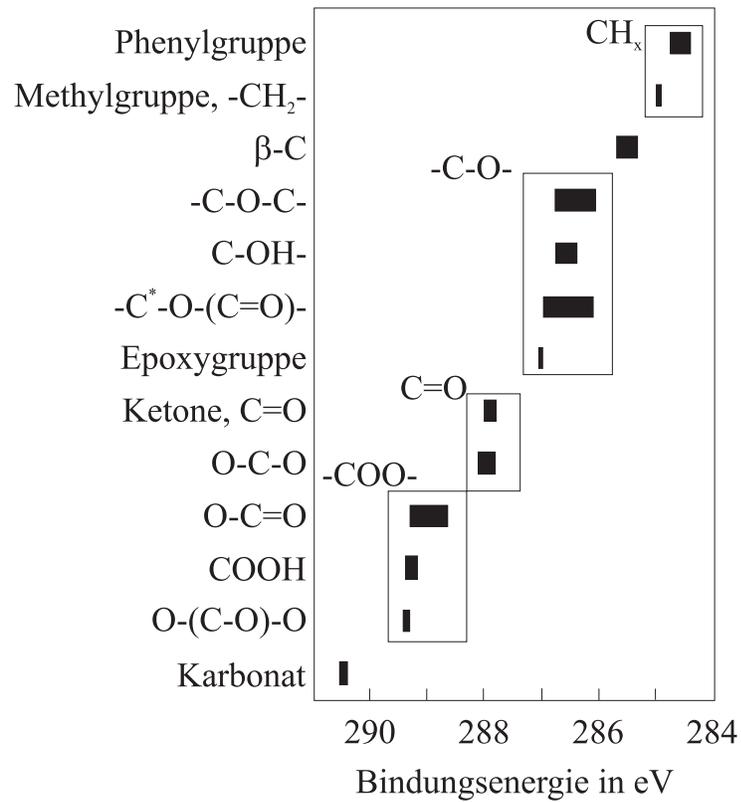


Abbildung 17: Bindungsenergien für ausgewählte Kohlenstoffspezies mit und ohne Sauerstofffunktionalisierung auf der Grundlage von Daten von BEAMSON und BRIGGS [73].

Wir können also festhalten, dass in der Beispielregion Bindungsenergien einer Probe zu sehen sind, deren Kohlenstoffanteil sich auf 9% CO_2 und 91% Kohlenwasserstoffe verteilt. So wie wir hier die Konzentrationen für eine einzelne Region bestimmt haben, kann man auch mit der Stöchiometrie einer ganzen Probe verfahren, um sich daraus Informationen über die atomaren Konzentrationen zu erschließen.

6 Messergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln der Arbeit wollen wir die Messergebnisse darstellen und diskutieren. Wir haben fünf verschiedene Proben untersucht, welche jeweils in der Form, wie sie in Kapitel 5.5 beschrieben ist, hergestellt wurden. In Tabelle 4 findet sich ein Überblick über die untersuchten Proben und die Umgebungsvariablen des Tempervorgangs.

Probenbezeichnung	Schichtdicke (nm)	Temperatur (°C)	Dauer (min)	Atmosphäre
M1400B	5	700	30	O_2
M1479B	5	600	30	N_2
M1479C	5	500	30	N_2
M1510B	5	700	30	O_2
M1511B	5	450	30	O_2

Tabelle 4: Überblick über die untersuchten Proben, sowie die Umgebungsvariablen beim Tempervorgang.

6.1 Probe M1400B

Wir betrachten zuerst eine Probe, die in Sauerstoff getempert wurde, um die Oberflächenstruktur und Zusammensetzung zu bestimmen. Wie man Tabelle 4 entnehmen kann, wurde Probe M1400B für 30 Minuten in O_2 getempert und sollte an der Oberfläche gemäß Kapitel 5.5 einen Film von kubisch angeordnetem Praseodymdioxid aufweisen.

6.1.1 Auswirkungen der Reinigung der Probenoberfläche mit Isopropanol

Bevor wir allerdings die Zusammensetzung der Probe näher untersuchen, müssen wir überprüfen, ob der Reinigungsvorgang mit Isopropanol (siehe Kapitel 5.5) Auswirkungen auf die gemessenen Spektren hat. Zu diesem Zweck schleusen wir eine ungereinigte Probe in die Vakuumkammer ein und nehmen ein Spektrum auf. Danach reinigen wir die gleiche Probe mit Isopropanol, schleusen sie erneut ein und nehmen ein weiteres Spektrum auf.

In Grafik 18 sehen wir eine Gegenüberstellung der beiden Spektren über den maximalen Bereich der Bindungsenergie (ein so genanntes „Survey“), die wir mit der verwendeten Apparatur erreichen können. Die Intensität der Signale geben wir hierbei in willkürlichen Einheiten (wE) an. Damit wir die beiden Spektren besser betrachten können und damit sie nicht direkt übereinander liegen, wurde der Intensitätsverlauf der ungereinigten Probe um 700 wE nach unten verschoben. Man erkennt, dass keiner der Peaks verschoben ist. Scheinbar hat die Behandlung der Probe mit Isopropanol also keine Auswirkungen auf ihre chemische Zusammensetzung. Nach diesem recht allgemeinen Überblick wollen wir nun die einzelnen Regionen, in denen die charakteristischen Peaks liegen, näher betrachten und führen zu diesem Zweck eine weitere Untersuchung durch. Wir messen wieder zuerst die unbehandelte Probe und anschließend die mit Isopropanol gereinigte. Im Unterschied zu der in Abbildung 18 dargestellten Messung nehmen wir kein durchgehendes Spektrum auf, sondern beschränken uns auf die zu

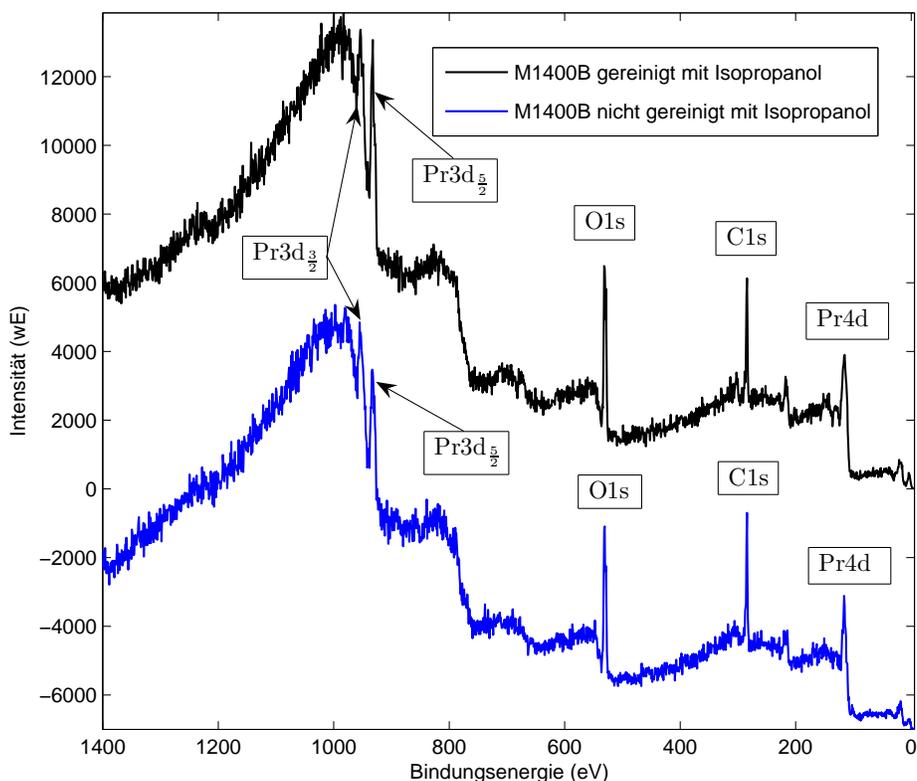


Abbildung 18: Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück.

betrachtenden Regionen. Auf diese Weise sparen wir Messzeit und erreichen zusätzlich eine gute Auflösung in den Bindungsenergieintervallen, welche untersucht werden sollen.

In Abbildung 19 sind die beiden Intensitätsverläufe für den Bereich des *Pr4d* Peaks vor und nach der Reinigung grafisch dargestellt, wobei das Spektrum der ungereinigten Probe um 500 wE nach unten verschoben wurde. Wie man in Grafik 19 sehen kann, ändert sich die Lage der Peaks nicht. Das Isopropanol scheint also diese Region nicht beeinflusst zu haben. Am rechten Rand des *4d* Bereichs des Praseodyms kann man in der Grafik auch noch eine kleine Erhebung ausmachen, die dem Siliziumsubstrat beziehungsweise einem Siliziumoxid zugeordnet werden kann. Da allerdings kein Silizium an der Probenoberfläche vorhanden ist und es somit auch nicht in Kontakt mit dem Reinigungsmittel kommen kann, ist eine gesonderte Betrachtung hier nicht nötig.

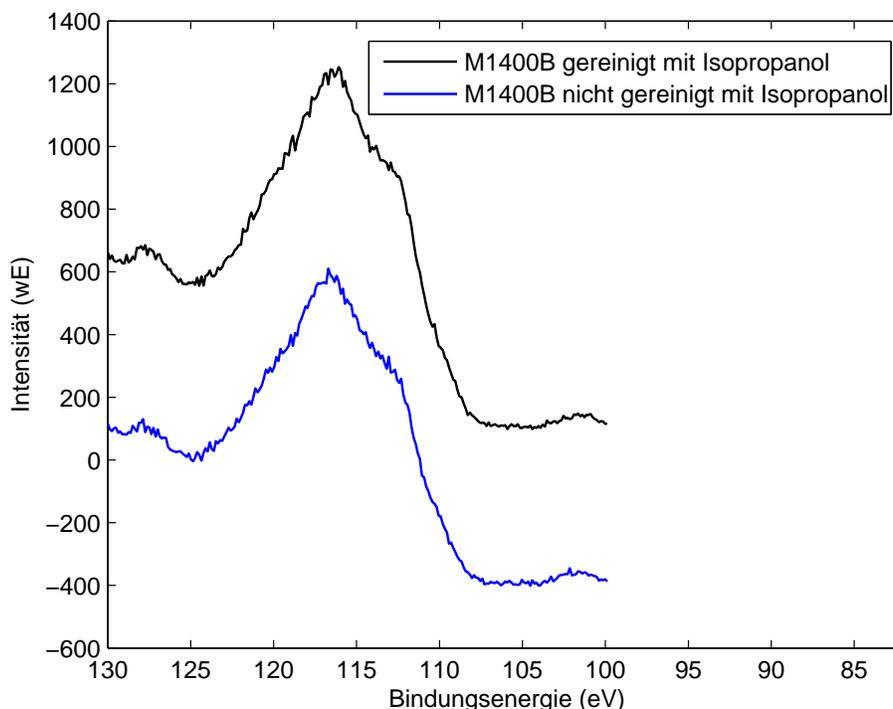


Abbildung 19: Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des *Pr4d* Peaks.

In Abbildung 20 betrachten wir den *3d* Bereich des Praseodyms. Auch in diesem Fall liegen die Peaks alle direkt übereinander und es lässt sich kein Unterschied in ihrer Lage feststellen. Als nächstes vergleichen wir die Spektren im Bereich des Sauerstoffpeaks, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Das Spektrum der ungereinigten Probe wurde um 500 wE nach unten verschoben. Der Eindruck, den man aus den ersten beiden Abbildungen bereits gewinnen konnte, setzt sich in dieser Grafik fort. Auch hier erkennt man keinerlei Unterschiede zwischen den beiden Intensitätsverläufen. Es ist allerdings interessant, dass man in diesem Ausschnitt nicht das *O1s*-Orbital mit nur einem Peak sieht, wie man es bei reinem Praseodymoxid erwarten würde, sondern, dass hier zwei Peaks zu sehen sind. Der Grund liegt in der Verunreinigung der Probenoberfläche. Der Peak bei 528,5 eV ist dem *PrO₂* zugehörig [74], während man den Peak, der 4 eV von diesem entfernt bei ca. 532,5 eV zu sehen ist Verunreinigungen wie *CO₂* und *H₂O* zuordnen kann.

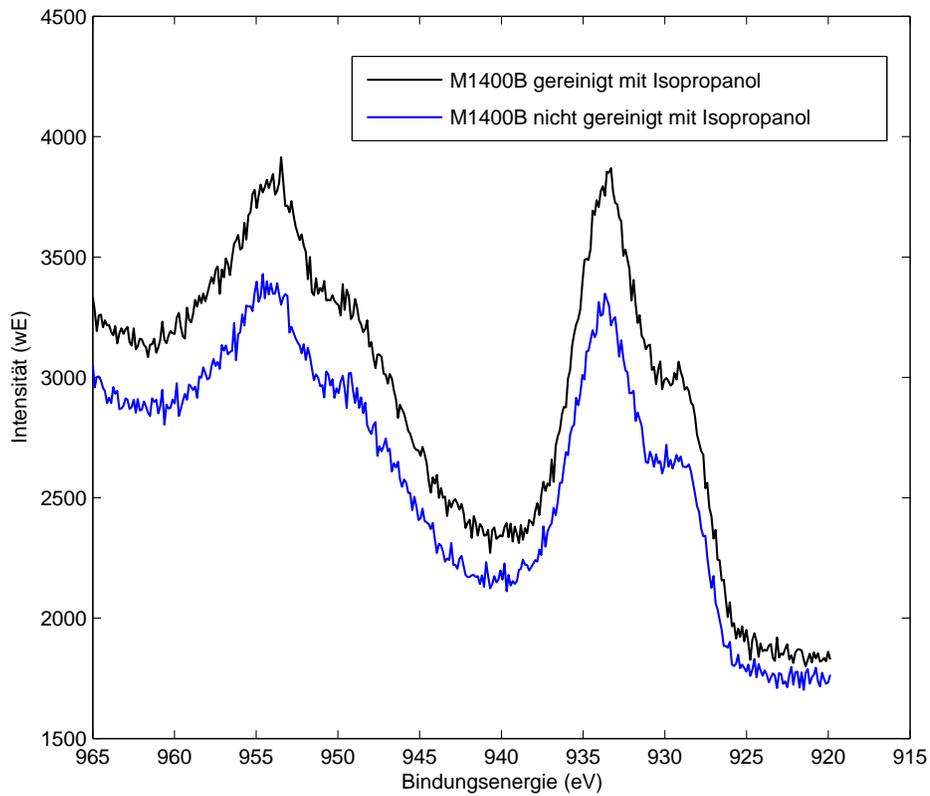


Abbildung 20: Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der *Pr3d* Region.

Abschließend untersuchen wir die Kohlenstoffregion nach etwaigen Veränderungen durch die Probenbehandlung mit Isopropanol. Es resultiert Abbildung 22, in welcher der Verlauf der ungereinigten Probe um 750 wE nach unten verschoben wurde.

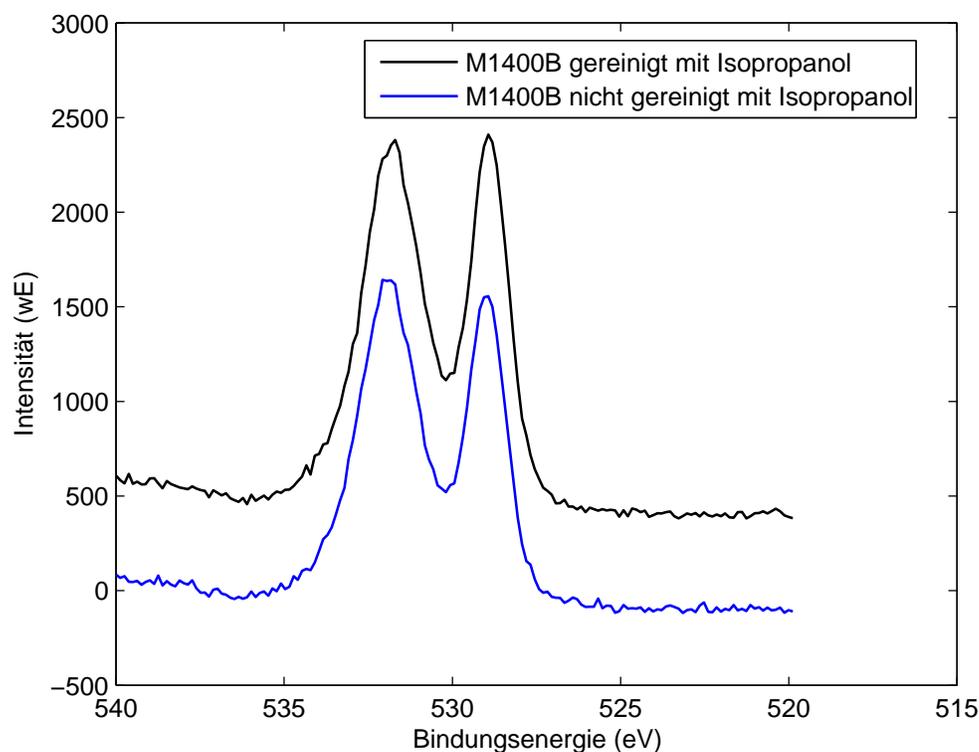


Abbildung 21: Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des Sauerstoffpeaks.

Wir stellen wiederholt keine Änderung in der Lage des Peaks fest. Um zu überprüfen, ob die Reinigung mit Isopropanol Verschmutzungen von der Oberfläche abgelöst hat, müssen wir die Intensitäten der Kohlenstoffpeaks untersuchen. Da die Probe allerdings vor und nach dem Reinigen nicht exakt identisch in den Strahlengang eingebracht worden sein kann, wäre es nicht zulässig die beiden Erhöhungen in Abbildung 22 direkt zu vergleichen. Wir können allerdings die Konzentrationsverhältnisse in den beiden Proben bestimmen. Mit Hilfe der Multipacksoftware kann man die Bereiche festlegen, welche zur Bestimmung der Konzentrationen herangezogen werden sollen. In Tabelle 5 sind die Konzentrationen angegeben, wie sie mit Multipack für die $1s$ Region des Kohlenstoff und Sauerstoff und die $3d_{\frac{5}{2}}$ Region des Praseodyms ermittelt wurden. Wie man in Tabelle 5 schnell erkennen kann, sinkt die Kohlen-

Probe	$C1s$ (%)	$O1s$ (%)	$Pr3d_{\frac{5}{2}}$ (%)
ungereinigt	55,61	38,03	6,36
gereinigt	46,10	45,70	8,21

Tabelle 5: Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Kohlenstoff und Praseodym in Probe M1400B vor und nach dem Reinigen mit Isopropanol.

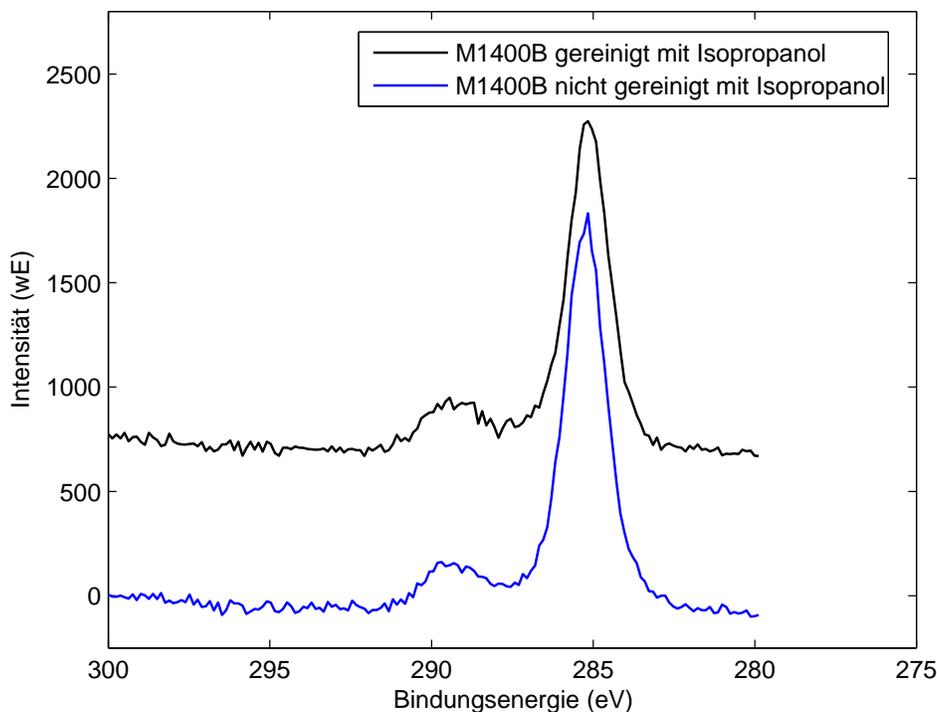


Abbildung 22: Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des Kohlenstoffpeaks.

stoffkonzentration im Verhältnis zu der der anderen Elemente durch die Reinigung erheblich. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Probenreinigung mit Isopropanol keinen negativen Einfluss auf die Messwerte nimmt, sondern nur Verschmutzungen entfernt. Es ist also absolut legitim, dass wir im weiteren Verlauf der Messungen alle Proben vor dem Einschleusen in die Vakuumkammer mit Isopropanol reinigen.

6.1.2 Auswirkungen des Heizens der Probe

In diesem Kapitel wollen wir uns mit der Frage befassen, ob es Auswirkungen auf die Probe hat, wenn wir diese vor dem Messen in der Präparationskammer heizen. Nach dem Heizen kann die Probe über ein Transfersystem wieder in die Hauptkammer eingeschleust werden, wodurch man den Kontakt mit Luft sowohl beim Tempern wie auch beim Transfer ausschließen kann. Zugrunde liegt diesen Untersuchungen die Überlegung, dass bei höheren Probertemperaturen Sauerstoff aus der Probe ausgasen könnte und sich somit die Zusammensetzung des Oxids und seine Struktur ändert.

Zuerst verschaffen wir uns über Surveys bei verschiedenen Temperaturen einen Überblick. Abbildung 23 zeigt den direkten Vergleich von Spektren, die ca. 30 Minuten bei 173°C, 363°C, 500°C, 600°C und 700°C im Vakuum getempert wurden. Wie man sieht, ändert sich die Lage

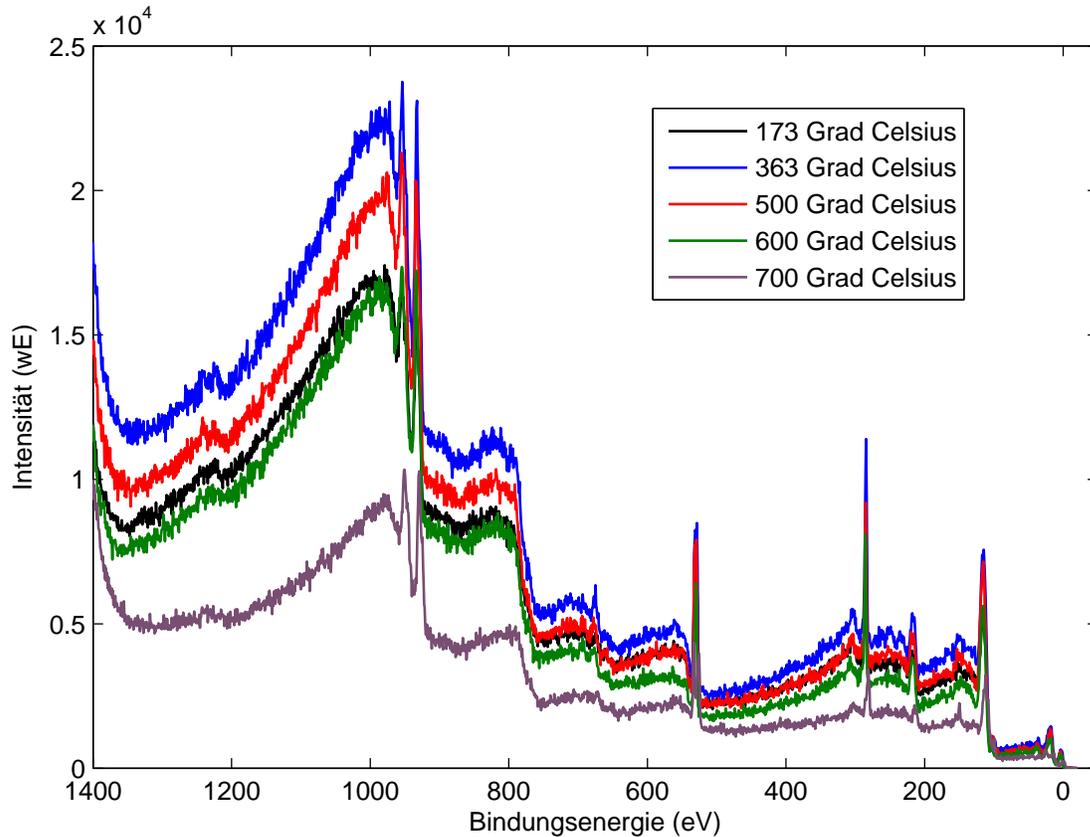


Abbildung 23: Vergleich von Surveys der Probe M1400B, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden.

der verschiedenen Peaks auf den ersten Blick nicht. Allerdings ist die Signalintensität für die verschiedenen Temperaturen nicht konstant. Dies hängt wiederum damit zusammen, dass die Proben nach jeder Messung wieder in die Präparationskammer eingeschleust werden müssen, um für die nächste Messung getempert zu werden. Nach dem erneuten Einbringen in die Analyse kammer hat sich ihre Lage im Vergleich zur vorhergegangenen Messung geändert. Nachdem wir uns einen groben Überblick verschafft haben, wollen wir jetzt, ähnlich wie in Kapitel 6.1.1, die einzelnen Regionen der Peaks genauer betrachten. Abbildung 24 zeigt die Region, in der sich der Siliziumpeak befindet, bei den unterschiedlichen Temperstufen.

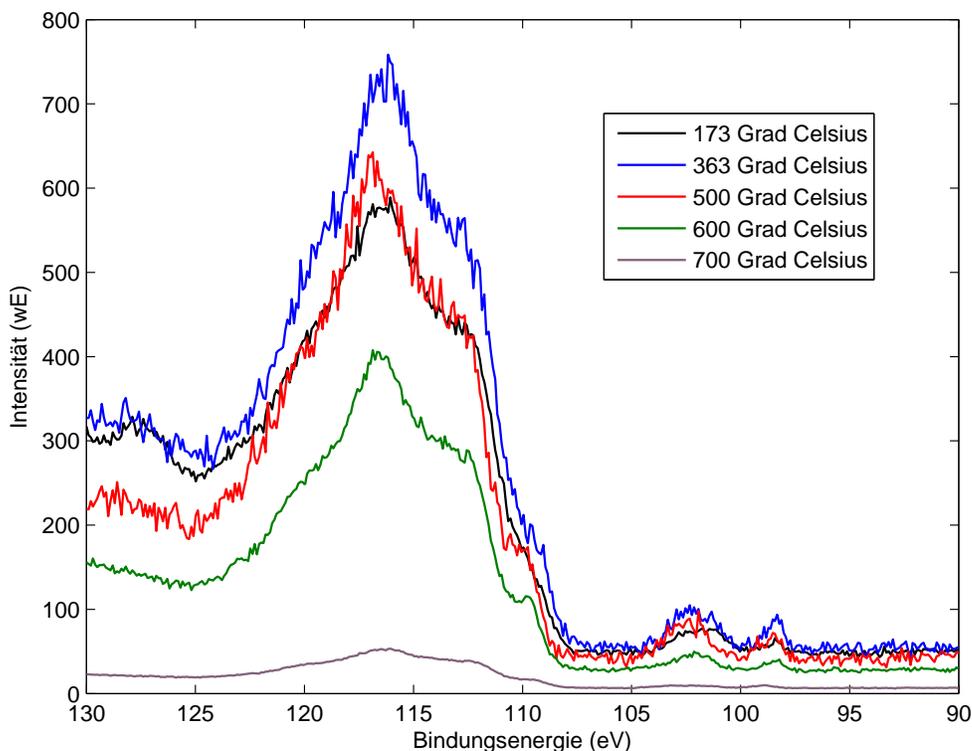


Abbildung 24: Siliziumregion der Probe M1400B bei verschiedenen vorhergegangenen Heiztemperaturen.

Wie man schnell sieht, erhalten wir keine großen Siliziumintensitäten, was daran liegt, dass wir immer noch oberflächensensitiv messen und noch nichts von der Oberfläche abgetragen haben. Eine Andeutung der Siliziumpeaks findet sich dennoch in der Grafik in Form von zwei leichten Erhebungen. Die Bindungsenergien können reinem Silizium, welches bei etwa 98 eV liegt, und SiO_x bei ca. 102 eV zugeordnet werden.

Es ist ein wenig verwunderlich, dass man hier Siliziumoxid vorfindet, da die verwendeten Wafer, wie auch schon in Kapitel 5.5 beschrieben, aus reinem Silizium bestehen und nicht aus Siliziumoxid. Das Silizium muss folglich Sauerstoff aus der Praseodymschicht entzogen haben. Wir werden versuchen diesem Sachverhalt in den späteren Kapiteln dieser Diplomarbeit näher zu untersuchen und ihn anhand der erstellten Tiefenprofile zu erklären.

Des Weiteren ist es sehr interessant, dass man bei einer Heiztemperatur von 173°C den in Kapitel 5.7.2 vorgestellten Peak bei ca. 129 eV beobachten kann. Dies legt nahe, dass wir es tatsächlich mit PrO_2 zu tun haben, wie wir auch schon in der Probenvorstellung festgehalten haben. Bei einer Temperatur von 363°C sieht man diesen Peak schon schlechter, was ein Indiz dafür sein könnte, dass der Anteil von PrO_2 in der Probe geringer wird. Ab einer Heiztemperatur von 500°C ist der Peak überhaupt nicht mehr feststellbar, was dafür spricht, dass auch kein PrO_2 mehr in der Probe vorliegt. Dies kann zwei Ursachen haben, die es im Folgenden noch zu untersuchen gilt. Entweder verliert unsere Probe an Sauerstoff und gibt diesen ans Vakuum oder andere Probenbestandteile, wie zum Beispiel das Silizium, ab, oder aber die kristalline Struktur des Praseodymoxids wird durch das Tempern zerstört. In letzterem Fall liegt das Praseodymoxid nicht mehr in der kubischen Struktur vor und wird instabil.

Nachdem wir die Region des Siliziums näher betrachtet haben, wollen wir nun untersuchen, was für Auswirkungen das Tempern auf die $Pr3d$ Region gehabt hat, welche in Abbildung 25 dargestellt ist. Man kann sehen, dass sich die Spektren im Bereich des $Pr3d_{\frac{3}{2}}$ und $Pr3d_{\frac{5}{2}}$

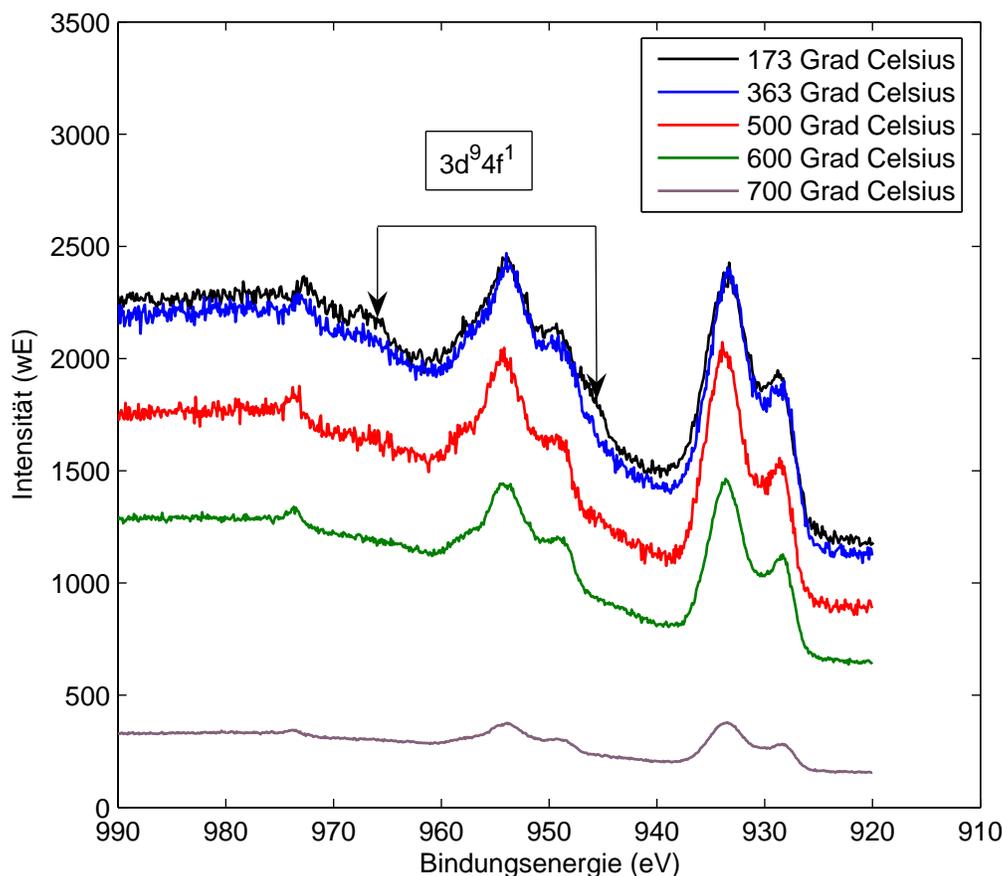


Abbildung 25: M1400B Praseodym $3d$ Region nach den unterschiedlichen Heizzyklen.

Peaks nicht wesentlich unterscheiden, wenn man einmal von der detektierten Intensität absieht. Auch den Sauerstoff KLL AUGER-Zustand, den wir schon in Kapitel 5.6 erwähnt haben, kann man hier sehr gut bei allen Spektren ausmachen.

Da die Siliziumregion nahe gelegt hat, dass sich das Praseodymdioxid ab einer gewissen Heiztemperatur umwandelt, wollen wir nun prüfen, ob wir diesen Effekt auch in den in Abbildung 25 gezeigten Spektren ausmachen können. Bei einer Heiztemperatur von 173°C kann man den schon in Kapitel 5.6 erwähnten Peak bei ca. 967 eV ausmachen, was bestätigt, dass wir es mit PrO_2 zu tun haben. Beim nächsten Tempersschritt auf 363°C ist der Peak schon sehr verwaschen und nicht mehr so deutlich auszumachen. Dies erhärtet den Verdacht, den wir schon bei der Betrachtung der Siliziumregion aufgestellt haben, dass schon bei geringen Heiztemperaturen die PrO_2 Konzentration in der Probe geringer wird. Schließlich ist der Peak ab einer Temperatur von 500°C gar nicht mehr auszumachen und somit enthält die Probe, wie auch schon vorher angenommen, ab diesem Punkt kein Praseodymdioxid mehr. Erhärtert wird diese Aussage außerdem dadurch, dass die Merkmale des $3d^9 4f^1$ Zustandes nur im Bin-

dungsenergieverlauf der Probe, die bei 173°C getempert wurde, deutlich auszumachen sind. Nachdem wir festgestellt haben, dass sich das PrO_2 beim Tempern in Pr_2O_3 umwandelt, widmen wir uns nun der Betrachtung der $O1s$ Region, die bei den verschiedenen Temperaturen in Abbildung 26 dargestellt ist. Man kann erkennen, dass sich die Lage der Peaks mit

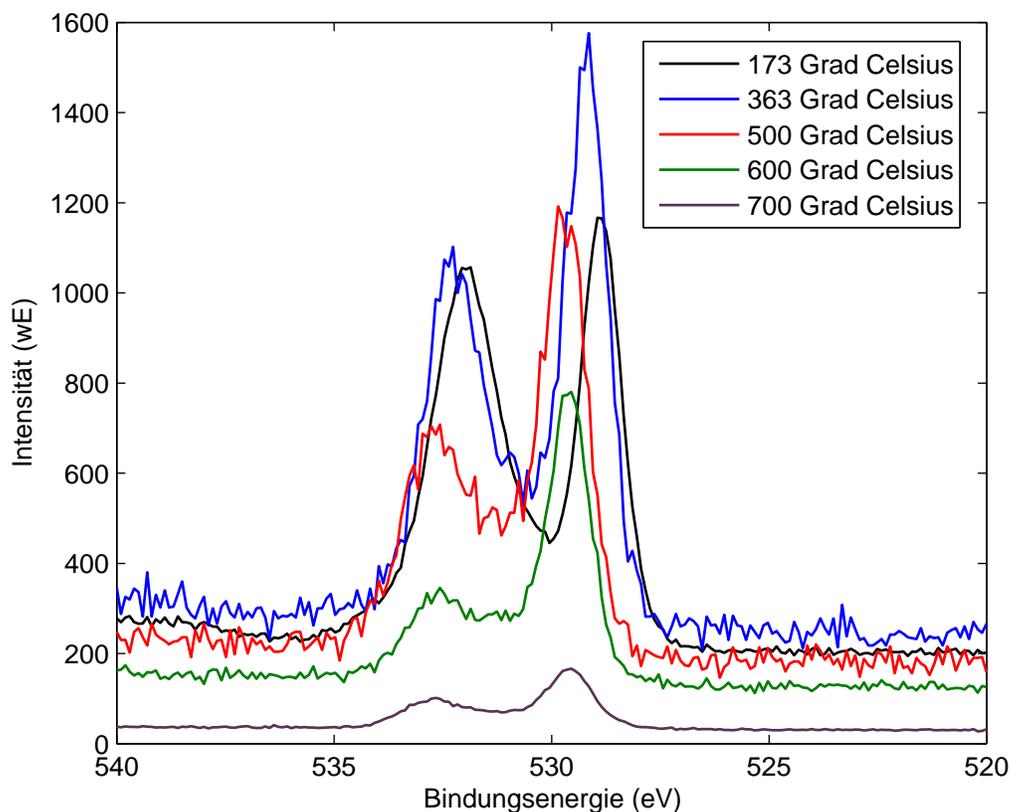


Abbildung 26: Sauerstoff 1s Region der Probe M1400B bei unterschiedlichen Temperaturen.

zunehmender Heiztemperatur verändert. Unsere besondere Aufmerksamkeit gilt dem Peak, den wir bei einer Temperatur von 173°C noch bei ca. 528,5 eV ausmachen können, und der dem PrO_2 zuzuordnen ist [74]. Dieser verschiebt sich bei den beiden folgenden Heiztemperaturen in Richtung höherer Bindungsenergien und bleibt schließlich bei ca. 529,5 eV lokalisiert. Dieses Verhalten stimmt wieder gut mit der von uns bereits aufgestellten Deutung überein. Bei einer Heiztemperatur von 173°C haben wir ein typisches Spektrum für den $O1s$ Bereich des PrO_2 , welches sich im Folgenden weiter in Richtung eines Pr_2O_3 Spektrums verschiebt, bis kein Praseodymdioxid mehr vorhanden ist und wir ein typisches Spektrum des Sesquioxids von Praseodym erhalten.

Um die Betrachtung der einzelnen Regionen abzuschließen, wollen wir nun die $C1s$ Region betrachten. Sie ist in Abbildung 27 dargestellt. Wir können festhalten, dass sich die Lage der Peaks im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verändert. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass der Peak, der dem CO_2 zugeordnet werden kann, mit steigender Tempertemperatur kleiner wird, bis er schließlich vollkommen verschwindet. Da wir aufgrund des sich wieder-

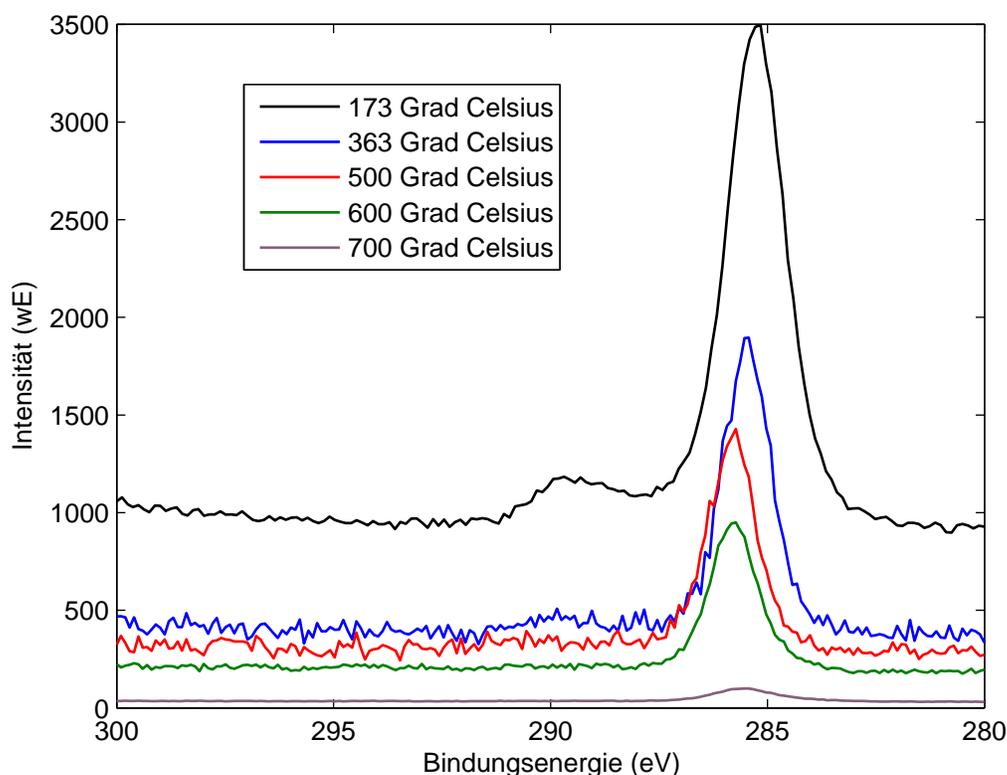


Abbildung 27: M1400B Kohlenstoff 1s Region bei unterschiedlichen vorausgegangenen Heiztemperaturen.

holenden Ein- und Ausschleusens erneut sehr unterschiedliche Intensitäten vorliegen haben, können wir die Intensitäten in Grafik 27 nicht direkt miteinander vergleichen. Man kann sich allerdings der Probenstöchiometrie zuwenden und auf diese Art und Weise versuchen das Probenverhalten in diesem Abschnitt näher zu bestimmen.

6.1.3 Stöchiometrische Betrachtung der Probe M1400B

Um die Konzentrationen der einzelnen Probenbestandteile miteinander vergleichen zu können, gilt es diese gemäß Kapitel 5.8 zu bestimmen. Wir beginnen damit die Konzentrationsverhältnisse makroskopisch für die gesamte Probe zu bestimmen, um danach die einzelnen Regionen auszuwerten. Nachdem wir die Konzentrationen der einzelnen Regionen zusammengetragen haben, gilt es die Aufspaltungen innerhalb der Regionen zu untersuchen. Wie man in Abbildung 26 sehen kann, verteilt sich die Sauerstoffkonzentration auf zwei unterschiedliche Peaks. Die Peaks verschieben sich zwar leicht, allerdings haben sie bei allen Messungen den gleichen Abstand voneinander. Dieser Abstand von etwa 4 eV deutet darauf hin, dass der Peak, der oberhalb der Bindungsenergie des Praseodymoxids liegt, dem CO_2 beziehungsweise H_2O zuzuordnen ist. Die Region, in der man die Bindungsenergie von Kohlenstoff beobachten kann, zeigt ebenfalls zwei Kohlenstoff-Peaks, die dem CO_2 und den CH -Gruppen zuzuordnen

Heiztemperatur (°C)	C	O	Si	Pr (at%)
173	52,01 %	38,19 %	2,96 %	6,84 %
363	56,74 %	32,70 %	3,25 %	7,31 %
500	57,09 %	3,96 %	3,97 %	7,98 %
600	60,28 %	27,24 %	3,42 %	9,07 %
700	39,23 %	41,00 %	4,35 %	15,42 %

Tabelle 6: Konzentrationen der relevanten Elemente in der Probe M1400B.

sind. Die Siliziumkonzentration verteilt sich auf Siliziumoxid und reines Silizium. Wir werden nun die Aufspaltung der einzelnen Konzentrationen ermitteln und danach versuchen diese zuzuordnen. Aus Tabelle 7 lassen sich einige interessante Aspekte schlussfolgern. Auffällig

Heiztemperatur (°C)	C		O		Si	
	CO_2	CH -Gruppen	H_2O, CO_2	PrO_x	SiO_x	Si
173	8 %	92 %	57 %	43 %	82 %	18 %
363	4 %	96 %	49 %	51 %	74 %	26 %
500	5 %	95 %	48 %	52 %	79 %	21 %
600	0 %	100 %	33 %	67 %	79 %	21 %
700	0 %	100 %	36 %	64 %	76 %	24 %

Tabelle 7: Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1400B.

ist der Konzentrationsverlauf von Kohlenstoff. Unter Berücksichtigung von Tabelle 6 und 7 kann man folgern, dass die Kohlenstoffkonzentration auf der von uns untersuchten Oberfläche bis 700°C fast konstant bleibt. Das Einzige, was an Kohlenstoffverbindungen bis zu diesem Zeitpunkt von der Oberfläche abgelöst wird, sind die CO_2 -Verbindungen. Der Anstieg der Kohlenstoffwerte in Tabelle 6 bei den ersten Messzyklen wird durch die Abnahme der Konzentration von Sauerstoff auf der Oberfläche verursacht. Ab einer Temperatur von 700° Celsius schließlich lösen sich auch die CH -Verbindungen von der Probenoberfläche ab.

Am Anfang der temperaturabhängigen Messungen liegt Sauerstoff zu einem großen Teil in Form von H_2O - und CO_2 -Ablagerungen auf der Probe vor. Wie man in Tabelle 7 sehen kann, nimmt die Sauerstoffkonzentration zu Beginn der Messungen vor allem im Bereich dieser beiden Bindungsenergien ab. Da wir die Probe solange sie noch nicht abgekühlt ist nicht einschleusen können, muss zwischen Tempern und Messung einige Zeit verstreichen. So kommt es, dass sich trotz der hohen Temperaturen die Probe nicht völlig von Wasser befreien lässt, da sich diess in den Abkühlphasen immer wieder auf der Probe ablagert.

Beim Silizium wird mit abnehmender Dämpfung durch Verschmutzungen auf der Oberfläche ein deutlicheres Signal detektiert. Die Konzentrationsverhältnisse von Silizium zu Si-

litziumoxid werden durch das Tempern kaum beeinflusst, allerdings sinkt der Oxidationsgrad des Siliziumoxids mit zunehmender Temperatur. Die Praseodymkonzentration auf der Probe steigt mit zunehmender Tempertemperatur an. Dies ist auf das Ablösen der Oberflächenverschmutzungen und die damit einhergehende geringere Dämpfung des Signals zurückzuführen.

Wenn man nun zum Beispiel die Werte für Sauerstoff und Praseodym betrachtet, so stellt man fest, dass laut der Stöchiometrie ab 700°C kein PrO_2 mehr vorliegen kann, da die Sauerstoffkonzentration hierzu nicht mehr ausreicht. Bei den vorhergegangenen Messungen reicht die Konzentration noch aus, um dies zu gewährleisten. Wie wir aber aus den weiter oben beobachteten Spektren wissen, liegt nur bei den ersten beiden Heiztemperaturen wirklich PrO_2 vor. Wir vermuten, dass durch das Heizen der Probe Sauerstoff verloren geht. Da sich weder bei Silizium noch bei Kohlenstoff ein Indiz dafür finden lässt, dass der frei werdende Sauerstoff eine Bindung mit diesen Elementen eingeht, kann man davon ausgehen, dass er aus der Probe ausgast.

6.2 Probe M1511B

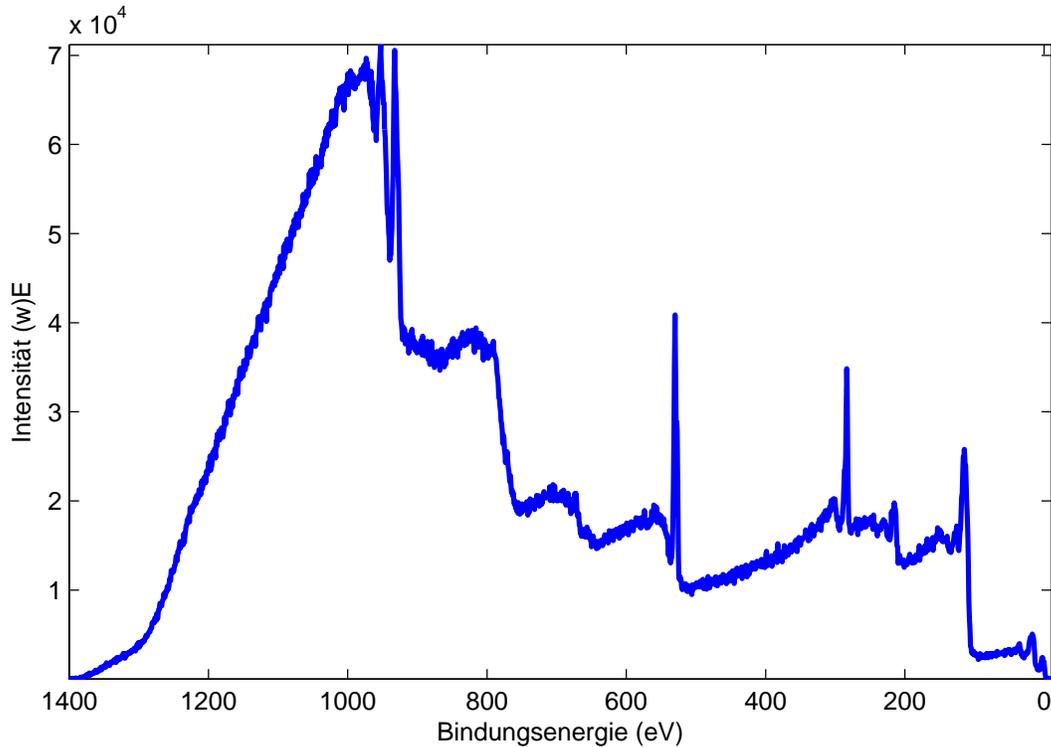


Abbildung 28: Survey der Probe M1511B.

Als nächstes wollen wir ein Tiefenprofil von einer Praseodymdioxidprobe aufnehmen und untersuchen, wie sich die Probe unterhalb der Oberfläche zusammensetzt. Hierfür wird die Probe M1511B herangezogen welche unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde wie die Probe M1400B. Der Grund, warum wir darauf verzichtet haben, an dieser Probe ein Tiefenprofil zu messen, besteht darin, dass zwischen den Messungen der Temperatur- und Reinigungsauswirkungen auf die Probe und dem Profil ein längerer Zeitraum lag. Um Alterungseffekte auszuschließen zu können, verwenden wir deswegen in diesem Kapitel eine Probe, die zu einem jüngeren Zeitpunkt hergestellt wurde.

6.2.1 Spektrenverlauf der Probe M1511B im Tiefenprofil

Wir untersuchen erneut die Praseodym- und Sauerstoffregionen, um festzustellen, wie sich das Oxid während der Messung verhält. Zusätzlich zu diesen beiden Regionen gilt unsere Aufmerksamkeit nun auch verstärkt der Siliziumregion. Hier interessiert uns, wie sich das Substrat unterhalb der Oberfläche verhält. Außerdem kann man anhand dieser Region Aussagen darüber machen, wann man die zu untersuchende Schichtdicke durchbrochen hat und die Messung beenden kann. Neben diesem Bindungsenergiebereich haben wir auch noch den $C1s$ Bereich aufgenommen. Hier interessieren uns allerdings nur die ersten Messungen, da man dort beobachten kann, zu welchem Zeitpunkt die Probe frei von Verschmutzungen ist.

Wir beginnen die Auswertung des Tiefenprofils auch direkt mit der Kohlenstoffregion. In

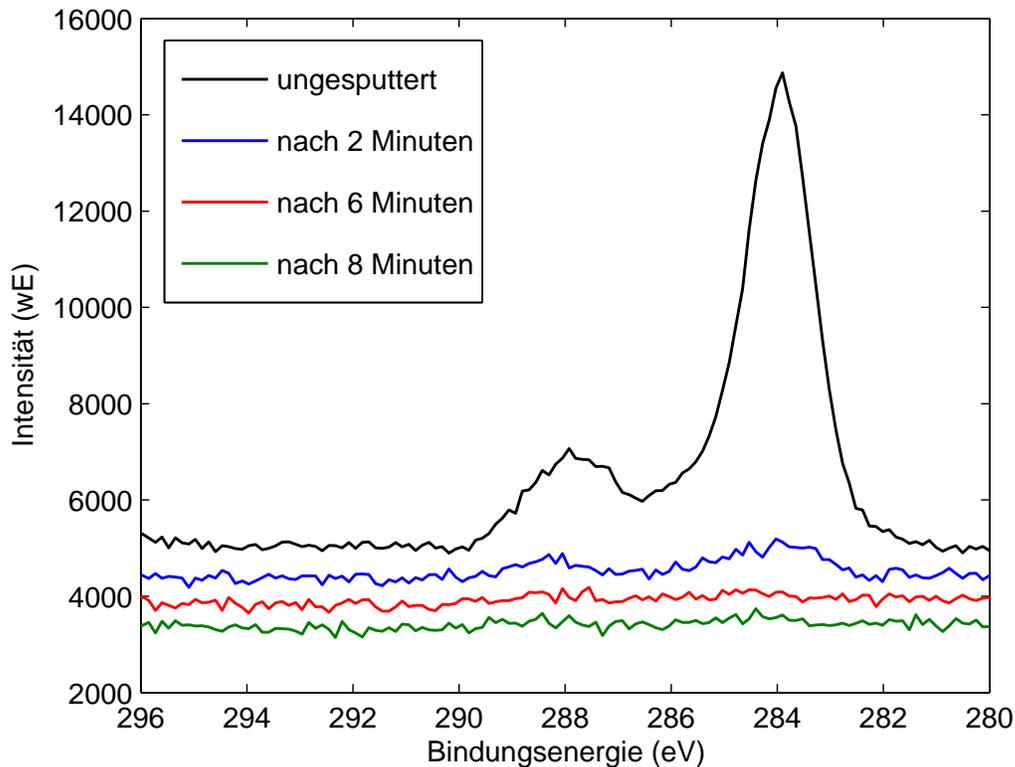


Abbildung 29: Kohlenstoff 1s Region der Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.

Abbildung 29 ist die Kohlenstoffregion ungesputtert, nach 2, 6 und 8 Minuten Sputterzeit dargestellt. Bereits nach dem ersten, 2 Minuten andauernden, Sputterzyklus erkennt man, dass die Intensität des Signals stark abgenommen hat und nur noch angedeutet zu erkennen ist. Nach 6 Minuten Sputtern schließlich ist gar kein Signal mehr zu erkennen und wir können davon ausgehen, dass sich kein Kohlenstoff mehr auf der Probe befindet. Sie ist also nicht mehr mit Verschmutzungen konterminiert.

Als nächstes widmen wir uns dem Bindungsenergiebereich des *Pr3d*, der zu verschiedenen Messzeitpunkten in Abbildung 30 dargestellt ist. Als erstes fallen einem in der Abbildung die Intensitätsunterschiede der Messwerte auf. Da die Probe zum Sputtern zwischen den Messungen nicht aus der Kammer geschleust werden muss, verändert sich auch ihre Lage im Strahlengang nicht. Somit sind die Intensitäten von Tiefenprofilen in diesem Fall direkt auswertbar. Den Intensitätsanstieg nach den ersten Sputterzyklen können wir dadurch erklären, dass die Verschmutzungen, die zu Messbeginn noch auf der Probe abgelagert sind, das Praseodymsignal dämpfen. Nachdem die Adsorbatschicht abgelöst wurde, steigt die Signalstärke also an. Der Abfall der Intensität des Praseodymsignals im weiteren Verlauf der Messungen zeigt, dass sich auf dem Siliziumsubstrat mit zunehmender Messdauer weniger Praseodym befindet.

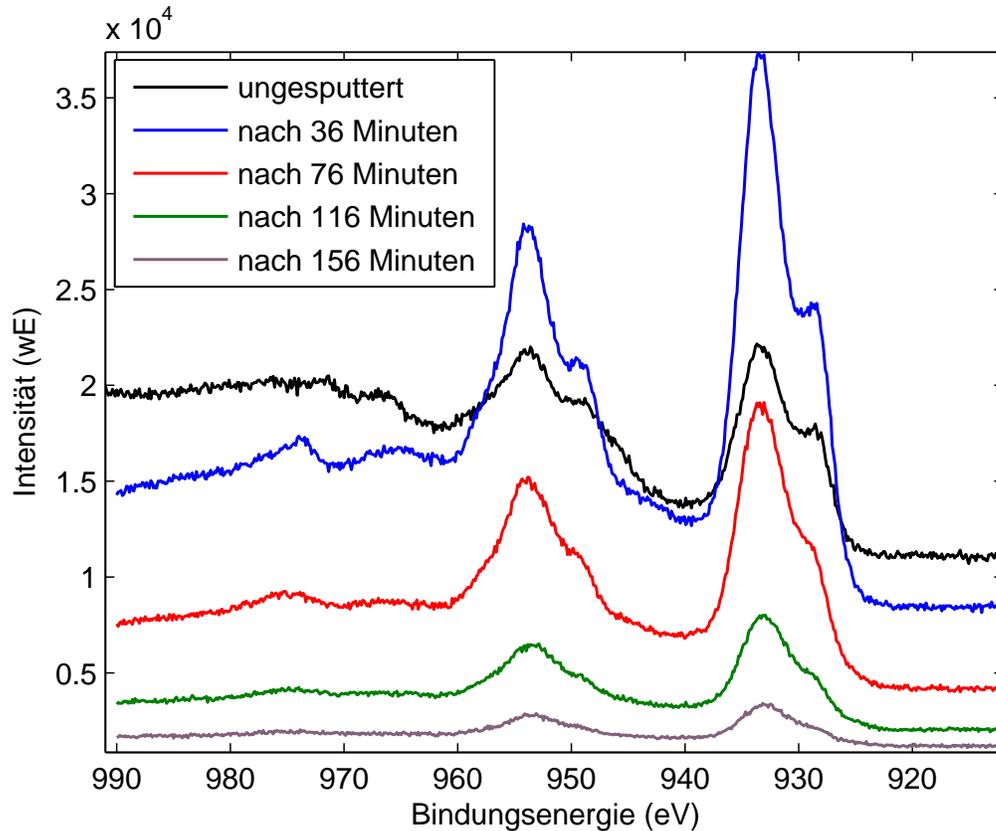


Abbildung 30: M1511B Praseodym 3d Region nach verschiedenen Sputterzyklen.

Des Weiteren kann man beobachten, dass der Peak bei ca. 967 eV nur in dem ersten aufgenommenen Spektrum gut sichtbar ist. Nach 36 Minuten Sputterzeit ist er nur noch angedeutet und bei den späteren Messungen gar nicht mehr zu erkennen. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Probe nicht durchgängig aus PrO_2 besteht, sondern nur an den oberflächennahen Schichten. Danach nimmt die Oxidationsstufe des Praseodyms ab. Das Praseodymdioxid wird instabil und es bildet sich Pr_2O_3 . Abbildung 31 zeigt die $Si2p$ Region nach verschiedenen Sputterzyklen. Wie bereits in Abbildung 30, so sehen wir auch anhand des $Pr4d$ Peaks, dass die Signalstärke nach Ablösen der Verschmutzungen erst ansteigt und danach stetig abfällt. Man kann außerdem den bereits in Kapitel 5.7.2 angesprochenen Peak bei einer Bindungsenergie von etwa 129 eV ausmachen. Allerdings zeigt sich dieser nur im Spektrum der ungesputterten Probe. Dies bestätigt unsere oben getroffene Aussage zum Praseodymoxidverhalten.

Anders verhält es sich mit den Siliziumsignalen. Zu Messbeginn kann man noch kein Silizium im Spektrum ausmachen. Aber je mehr von der Oberfläche abgesputtert wird, desto stärker werden die gemessenen Siliziumintensitäten. Der Grund ist der, dass die Dämpfung durch das auf dem Siliziumsubstrat angelagertem Praseodym mit abnehmender Schichtdicke geringer wird. Das Silizium bildet 2 Peaks heraus, einen bei ca. 98 eV, den wir dem reinen Silizium zuordnen können, und einen, der sich anfangs bei ca. 102 eV befindet und sich mit zunehmender Messdauer weiter in Richtung 98 eV verschiebt bis er in den Siliziumpeak

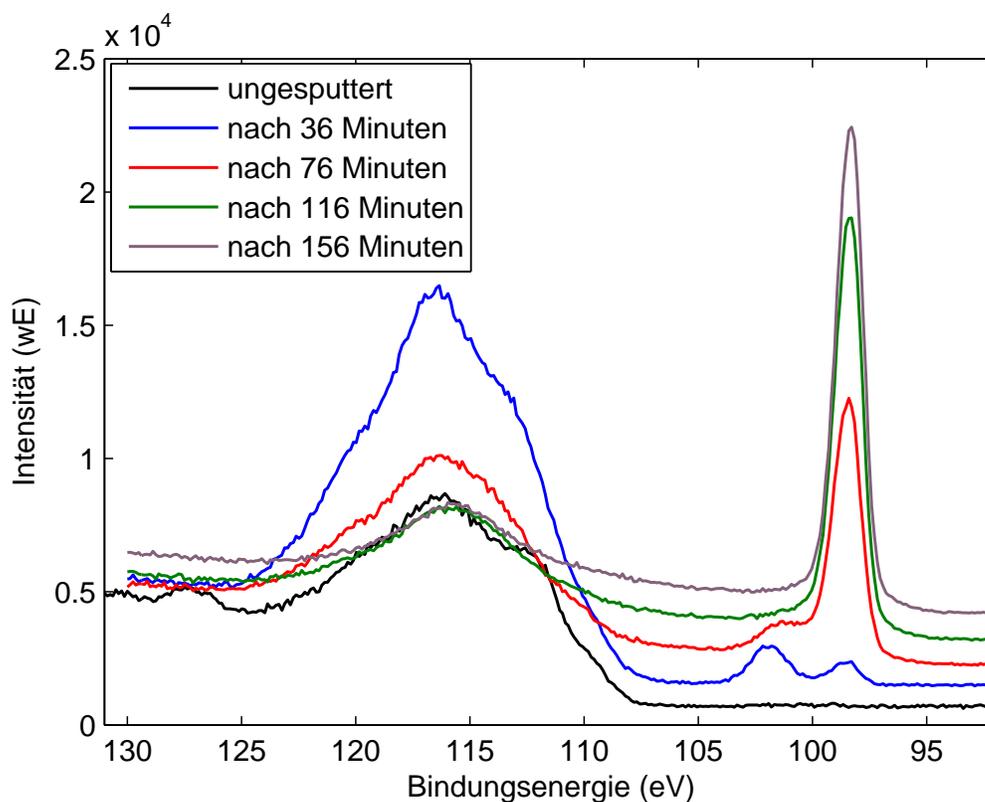


Abbildung 31: Silizium $2p$ und Praseodym $4d$ Region der Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.

übergeht. Den zweiten Peak ordnen wir, wie schon in Kapitel 6.1.2, SiO_x zu. Das Verhalten in diesem Bindungsenergiebereich deuten wir so, dass sich über dem Siliziumsubstrat bei der Probenherstellung eine $Pr-O-Si$ -Interfaceschicht gebildet hat. Das An- und Abschwellen der Signalstärke kann man erneut durch Dämpfung und Abnehmen des Vorkommens in der Probe deuten. Die Vermutung liegt nahe, dass der Siliziumanteil dieser Interfaceschicht mit zunehmender Entfernung vom Wafermaterial, also in höheren Praseodymoxidlagen, abnimmt. Das erklärt auch, warum der Peak sich mit zunehmender Probentiefe weiter in Richtung des Siliziumpeaks bewegt. In Oberflächennähe besteht die Interfaceschicht aus mehr Sauerstoff und Praseodym und das Silizium hat eine hohe Oxidationsstufe. Je tiefer man in die Probe eindringt, desto weniger stark ist das Silizium oxidiert, weswegen sich der Peak in Richtung geringerer Bindungsenergien verschiebt. Diesen Sachverhalt sollte man auch in der Sauerstoffregion beobachten können, die in Abbildung 32 dargestellt ist. In dem Intensitätsverlauf der ungesputterten Probe erkennen wir 2 Peaks. Der erste bei ca. 528,5 eV zeigt, dass auf der Probenoberfläche PrO_2 angelagert wurde. Den zweiten Peak, der ca. 4 eV vom ersten entfernt bei 532 eV liegt, ordnen wir Oberflächenverschmutzungen wie den CO_2 oder H_2O zu (siehe auch Kapitel 6.1.1). Bei den nachfolgenden Messungen ist zu beobachten, dass sich der PrO_2 Peak in Richtung höherer Bindungsenergien verschiebt. Dies bedeutet, dass der Oxidationsgrad des Praseodymdioxids abnimmt und bestätigt, dass wir bereits nach wenigen

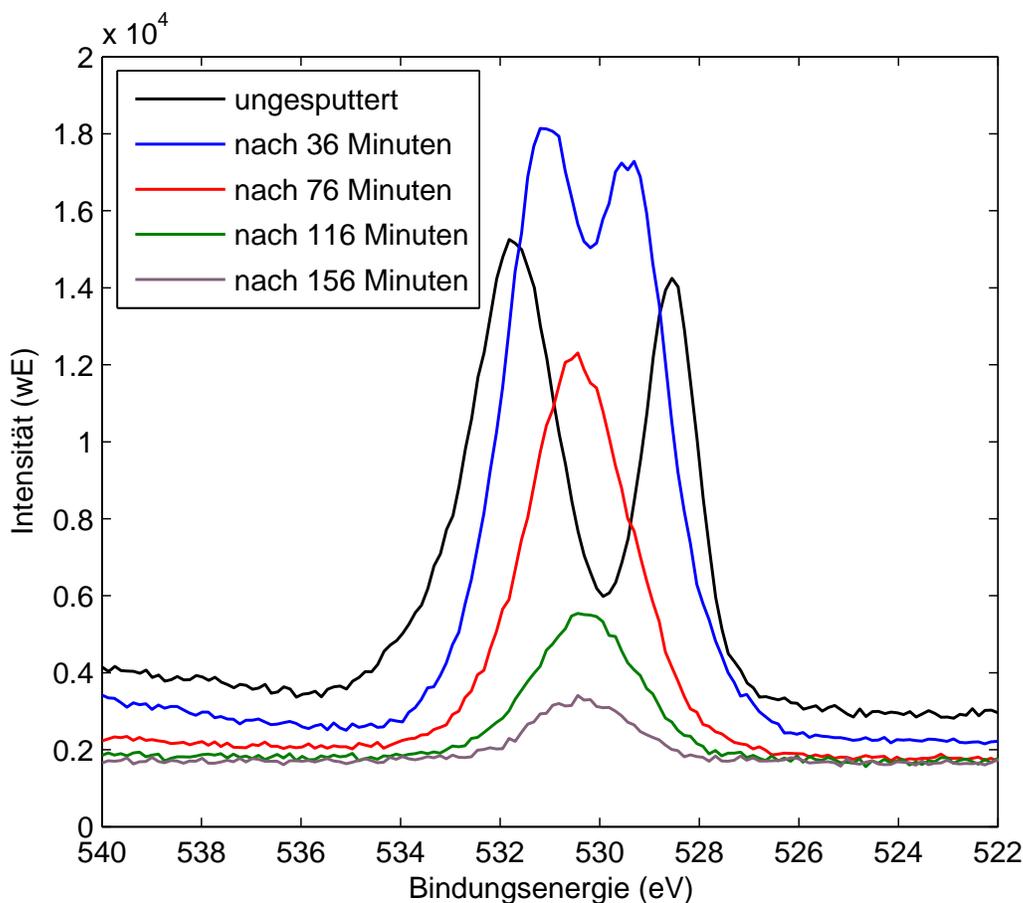


Abbildung 32: M1511B Sauerstoff 1s Region nach verschiedenen Sputterzyklen.

Sputterzyklen kein Praseodymdioxid mehr auf der Oberfläche vorfinden, so wie man es bereits in der Betrachtung der Praseodym 4d Region erkennen konnte.

Der Peak der Verschmutzungen bei ca. 532 eV verschiebt sich mit zunehmender Sputterzeit in Richtung geringerer Bindungsenergien bis dieser und der Praseodymoxidpeak zusammenlaufen. Dies bedeutet, dass wir eine kleine Schicht PrO_2 an der Probenoberfläche vorfinden, ebenso wie Verschmutzungen durch Hydroxidgruppen und Wasser, die sich an der Oberfläche ablagern. Nachdem diese Schicht durchbrochen wurde, wird die Interfaceschicht sichtbar, die wir bereits angesprochen haben. In Oberflächennähe ist der Praseodym- und Sauerstoffanteil an dieser Schicht noch recht groß, wird allerdings mit zunehmender Probentiefe in dem Maße geringer, in dem die Siliziumkonzentration größer wird.

6.2.2 Stöchiometrische Betrachtung der Probe M1511B

In Abbildung 33 sehen wir den Verlauf der atomaren Konzentrationen der Probe M1511B über die Sputterzeit aufgetragen. Dort, wo die Siliziumkurve den Verlauf der Praseodymkonzentration schneidet, befindet sich die Grenzregion der Probe [75]. Um eine grobe Näherung

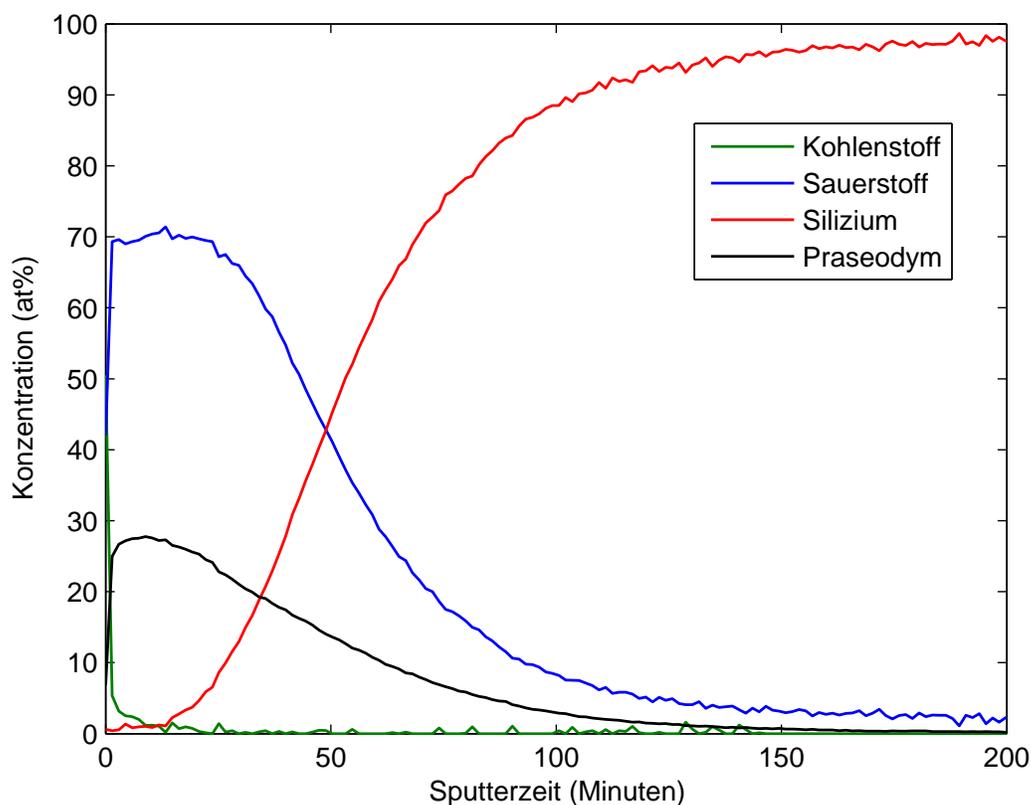


Abbildung 33: Atomkonzentrationen der Probe M1511B über die Sputterzeit aufgetragen.

zu erhalten, wieviel Material wir bereits von der Probe abgetragen haben, gehen wir davon aus, dass bei dem Schnittpunkt der beiden Verläufe die Probenschicht vollständig abgetragen wurde. Den Bereich vom Anfang bis zu diesem Punkt nähern wir dann linear an. Da in dieser Arbeit nur Proben mit einer Schichtdicke von 5 nm gemessen wurden und der Schnittpunkt nach einer Sputterzeit von ca. 49 Minuten erreicht wurde, ergibt sich eine Abtragerate von ca. $0,11 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Zur Überprüfung der errechneten Abtragerate betrachten wir einmal den Verlauf der Kohlenstoffkonzentration. Wie wir bereits festgehalten haben, ist nach den ersten Sputterzyklen bereits kein Kohlenstoff mehr auf der Probe zu beobachten. Wir müssten also mindestens eine Monolage pro Sputterintervall (hier 2 Minuten) abtragen, also in etwa 0,2 nm, was mit den Werten für die errechnete Abtragerate gut vereinbar ist. Abbildung 33 bestätigt dies, da angezeigt wird, dass der Kohlenstoff nach ca. 1,8 Minuten abgetragen ist. Des Weiteren kann man in der Abbildung erkennen, dass die Konzentration des Sauerstoffs bis zu dem betrachteten Schnittpunkt immer mindestens doppelt so groß ist wie die des Praseodym. Da sich der Sauerstoff allerdings zu Beginn der Messung auch noch in Form von Verunreinigungen auf der Probe befindet, sind in Tabelle 8 und 9 einige Werte zusammen getragen, mit deren Hilfe wir versuchen wollen nähere Aussagen über die Probe zu machen. Wie wir nachrechnen können, liegt nach spätestens 10 Minuten Sputterzeit nicht mehr genügend Sauerstoff in Form von PrO_x vor, um zu gewährleisten, dass alles Praseodym vollständig in Form von PrO_2 vorliegt.

Sputterzeit	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Pr</i>
0 min	83,	1,40	14,81
10 min	69,37 %	1,53 %	29,10 %
16 min	69,69 %	2,77 %	27,54 %
30 min	63,96 %	15,14 %	20,90 %
40 min	50,76 %	32,54 %	16,70 %

Tabelle 8: Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.

Sputterzeit (min)	<i>O</i>		<i>Si</i>	
	<i>H₂O, CO₂ etc.</i>	<i>PrO_x</i>	<i>SiO_x</i>	<i>Si</i>
0 min	65 %	35 %	100 %	0 %
10 min	40 %	60 %	65 %	35 %
16 min	68 %	32 %	62 %	38 %
30 min	70 %	30 %	65 %	35 %
40 min	80 %	20 %	38 %	62 %

Tabelle 9: Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1511B.

Wir können den Zeitpunkt, in dem dieser Fall eintritt noch etwas genauer bestimmen. Dabei stellen wir fest, dass bereits nach dem ersten Sputtervorgang weniger Sauerstoff in der Probe vorkommt, als man benötigen würde um aussagen zu können, dass die Oberfläche vollständig aus PrO_2 besteht. Allem Anschein nach verliert die Probe also mehr Sauerstoff, als Praseodym. Dies liegt daran, dass wir mit Einsetzen des Sputtervorgangs die kristalline Struktur der Probe zerstören und daraufhin Sauerstoff desorbiert. Des Weiteren wäre eine mögliche Erklärung das „präferenzielle Sputtern“. Bei diesem Effekt geht es darum, dass beim Sputtervorgang bevorzugt Atome aus der Probe gelöst werden, deren Atomgewicht näher an dem des Projektils liegt, was auf Sauerstoff im Vergleich zu Praseodym zutrifft. Neben diesen Effekten tritt außerdem der bereits in der Einführung vorgestellte Effekt des Mixings auf, der die Auswertung der Stöchiometrie deutlich erschwert.

Im weiteren Verlauf von Tabelle 9 kann man auch erkennen, dass die Interfaceschicht, die sich unter der PrO_2 Schicht befindet, mit zunehmender Tiefe nicht mehr so stark oxidiert ist. Dies belegt, dass das Interface sich nicht überall gleich zusammensetzt, sondern dass diese Schicht in Oberflächennähe mehr Sauerstoff und Praseodym beinhaltet und in zunehmender Probentiefe mehr Silizium.

6.2.3 Die Probe nach der Tiefenprofilmessung

Um uns ein Bild davon zu machen, wie das gesamte Bindungsenergiespektrum einer Probe nach einer Tiefenprofilmessung aussieht, haben wir in Abbildung 34, stellvertretend für alle in der Diplomarbeit gemessenen Surveys nach diesen Messungen, ein solches von der Probe M1511B dargestellt. Wie man auf den ersten Blick erkennen kann, ist kein Praseodymsignal

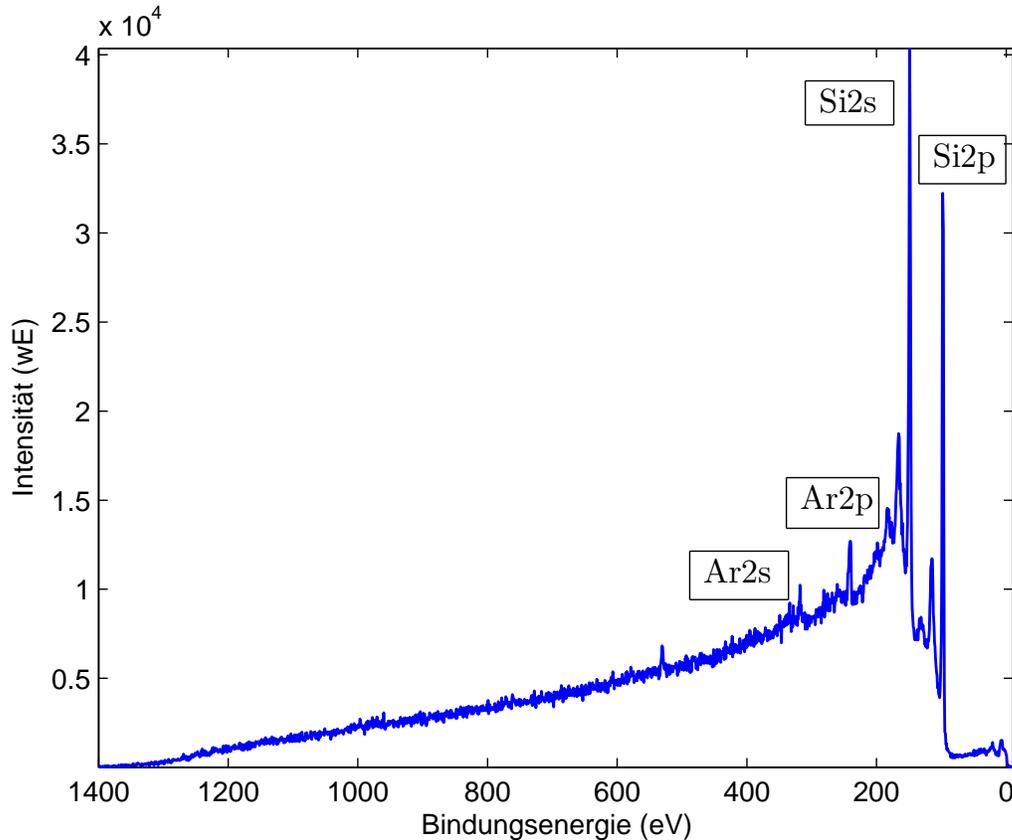


Abbildung 34: Survey der Probe M1511B nach der Tiefenprofilmessung.

mehr auf dem Survey zu sehen, weswegen wir uns absolut sicher sein können, dass die gesamte Oxidschicht während des Sputterns abgetragen wurde. Die Peaks, die in der Grafik zu sehen sind, lassen sich vor allem dem Silizium und dem Argon zuordnen. Wir beobachten ein starkes Siliziumsignal, was zu erwarten war, da wir dieses als Substratmaterial in der Probenfertigung verwenden. Auch das Argon zu sehen ist, was nicht unbedingt zu erwarten ist, aber auch nicht allzu ungewöhnlich, da wir Argonionen benutzt haben, um die Probenoberfläche abzulösen. Bei diesem Vorgang hat sich scheinbar ein Teil des Teilchenstroms auf der Probenoberfläche angelagert. Wie man allerdings schnell erkennen kann, liegen die Argonpeaks weit genug von jeder von uns näher untersuchten Region entfernt, so dass eine Verfälschung der Messergebnisse ausgeschlossen werden kann.

6.3 Probe M1510B

Nachdem wir im letzten Kapitel ein Tiefenprofil einer PrO_2 Probe erstellt haben und festgestellt haben, wie sich diese Probe in größeren Schichttiefen verhält, wollen wir nun untersuchen, ob sich diese Effekte auch bei einer Probe beobachten lassen, deren Tempertemperatur während der Herstellung eine andere war. Wie man Tabelle 4 entnehmen kann, sind die Probe M1511B und M1510B unter identischen Bedingungen produziert worden, nur wurde eine Probe bei 450°C getempert und die andere bei 700°C . Wir haben erneut ein Tiefenprofil erstellt, um Unterschiede zwischen den beiden Proben herausstellen zu können.

6.3.1 Spektrenverlauf der Probe M1510B im Tiefenprofil

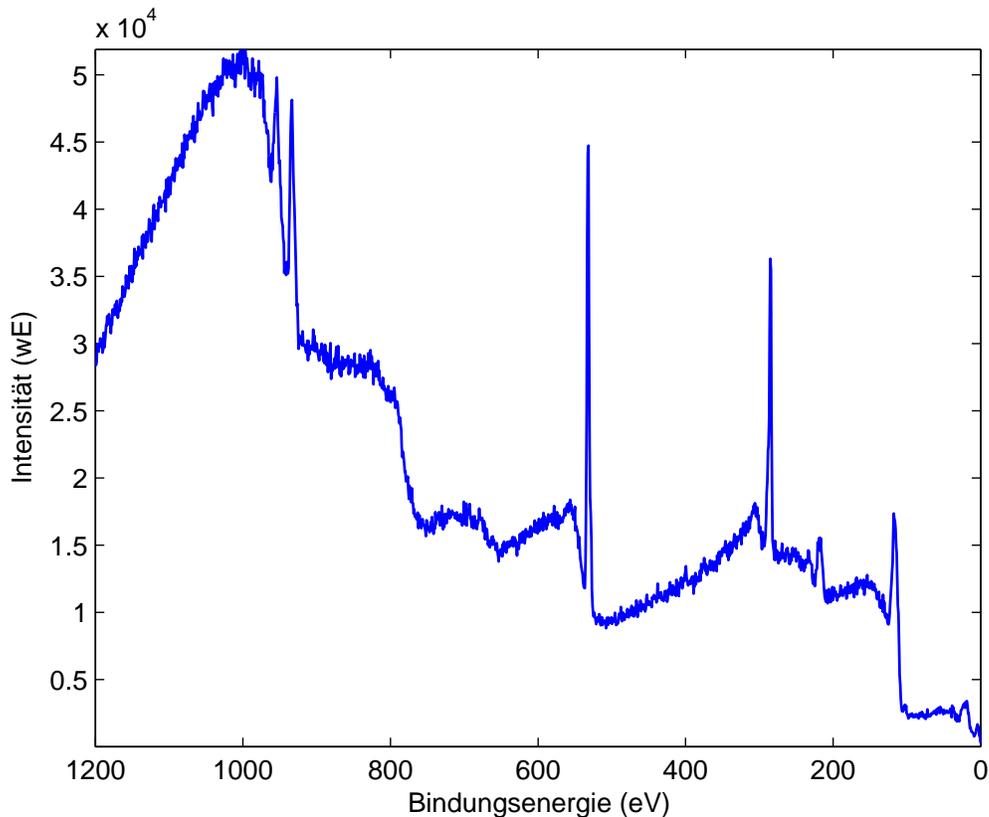


Abbildung 35: Survey der Probe M1510B.

Bevor wir das Tiefenprofil der Probe erstellt haben, haben wir erneut ein Survey nach dem Einschleusen aufgenommen um, uns zu vergewissern, dass die Probe richtig in den Strahlengang eingebracht wurde und um zu prüfen, ob sich alle erwarteten Peaks beobachten lassen. Wie man in Abbildung 35 sehen kann, ist in diesem Survey nichts Ungewöhnliches zu finden, so dass wir mit den Profilmessungen beginnen können.

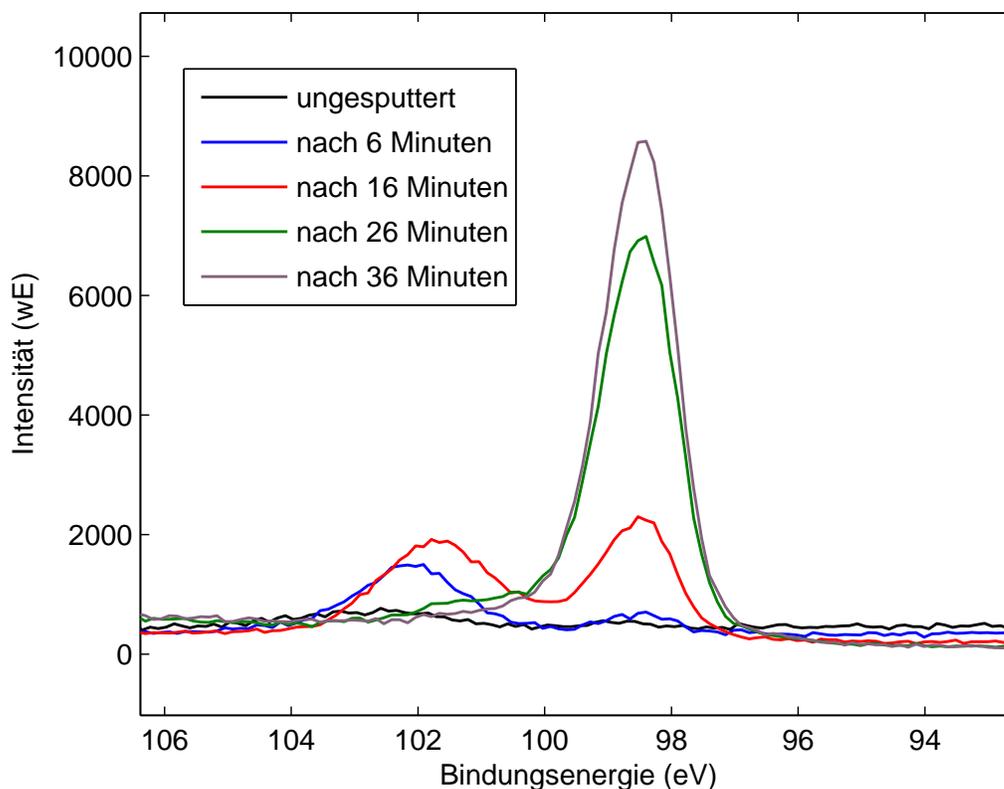


Abbildung 36: Silizium 2p Region der Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen.

Man erkennt in der Abbildung 36 deutlich den Siliziumpeak bei einer Bindungsenergie von etwa 98 eV. Außerdem kann man den Siliziumoxidpeak erkennen, der sich in tieferen Lagen der Probe von einer Bindungsenergie von ca. 102 eV in Richtung 98 eV verschiebt. Wie wir bereits im vorangegangenen Kapitel festgehalten haben, ist dies ein Zeichen dafür, dass die Oxidationsstufe von Silizium in der Interfaceschicht abnimmt.

Nachdem wir festgestellt haben, dass sich die Probe in diesem Bindungsenergiebereich genau wie Probe M1511B beschreiben lässt, untersuchen wir nun den Bereich, in dem die Praseodympeaks liegen und der in Abbildung 37 dargestellt ist. Die Peaks dieser Region liegen abermals gut übereinander und auch der Sauerstoff KLL AUGER-Zustand ist deutlich zu erkennen. Die einzigen Unterschiede in den Spektren sind erneut die Intensitäten der einzelnen Verläufe zueinander, die sich allerdings wie erwartet verhalten, und der kleine Peak bei einer Bindungsenergie von etwa 967 eV. Wir stellen fest, dass dieser nur direkt an der Oberfläche und nach den ersten Sputterzyklen beobachtbar ist. Bereits in dem Spektrum, dass wir nach einer Gesamtsputterzeit von 16 Minuten aufgenommen haben, ist er nicht mehr zu erkennen. Wie in der vorangegangenen Probe, so liegt also auch in dieser Probe nach einigen Sputterzyklen kein PrO_2 mehr vor. Entweder wurde es durch den Sputtervorgang instabil, oder wir haben bereits zu diesem Zeitpunkt die stabile Praseodymdioxidoberfläche durchbrochen und befinden uns in der Interfaceschicht. Dies gilt es über die Stöchiometrie zu ermitteln, die wir an die Peakbetrachtung anschließen werden.

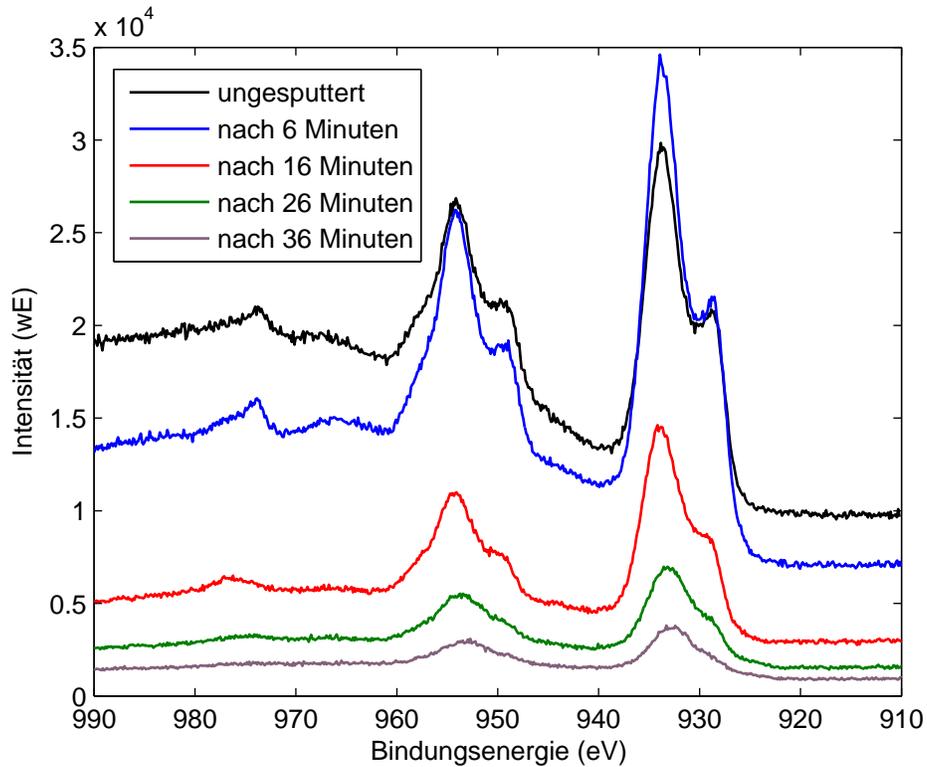


Abbildung 37: M1510B Praseodym 3d Region

Wir erkennen in Abbildung 38 bei einer Bindungsenergie von ca. 528,5 eV den Praseodymoxidpeak. Dieser ist in den Spektren der ungesputterten Probe, sowie der für sechs Minuten gesputterten gut sichtbar. Im Verlauf der nächsten Sputterzyklen verschiebt er sich dann in Richtung 530 eV. Der zweite Peak, den wir in den ersten Spektren ausmachen können, liegt anfangs bei etwa 532,5 eV. Dass er genau 4 eV von dem ersten Peak entfernt liegt, legt die Vermutung nahe, dass wir es mit zweifach ionisiertem Sauerstoff wie etwa in CO_2 , oder H_2O zu tun haben. Diese Verschmutzung wird scheinbar durch den Sputtervorgang von der Oberfläche gelöst, denn im nächsten Spektrum ist die Differenz der beiden sichtbaren Peaks von 4 eV auf 2 eV geschmolzen, welche wir Verbindungen wie CO , oder OH -Gruppen zuordnen können. Nachdem schließlich auch diese Verunreinigungen von der Oberfläche gelöst wurden, ist nur noch ein Peak bei etwa 530,5 eV zu beobachten. Diese Bindungsenergie ordnen wir den $Pr-O-Si$ -Verbindungen der Interfaceschicht zu.

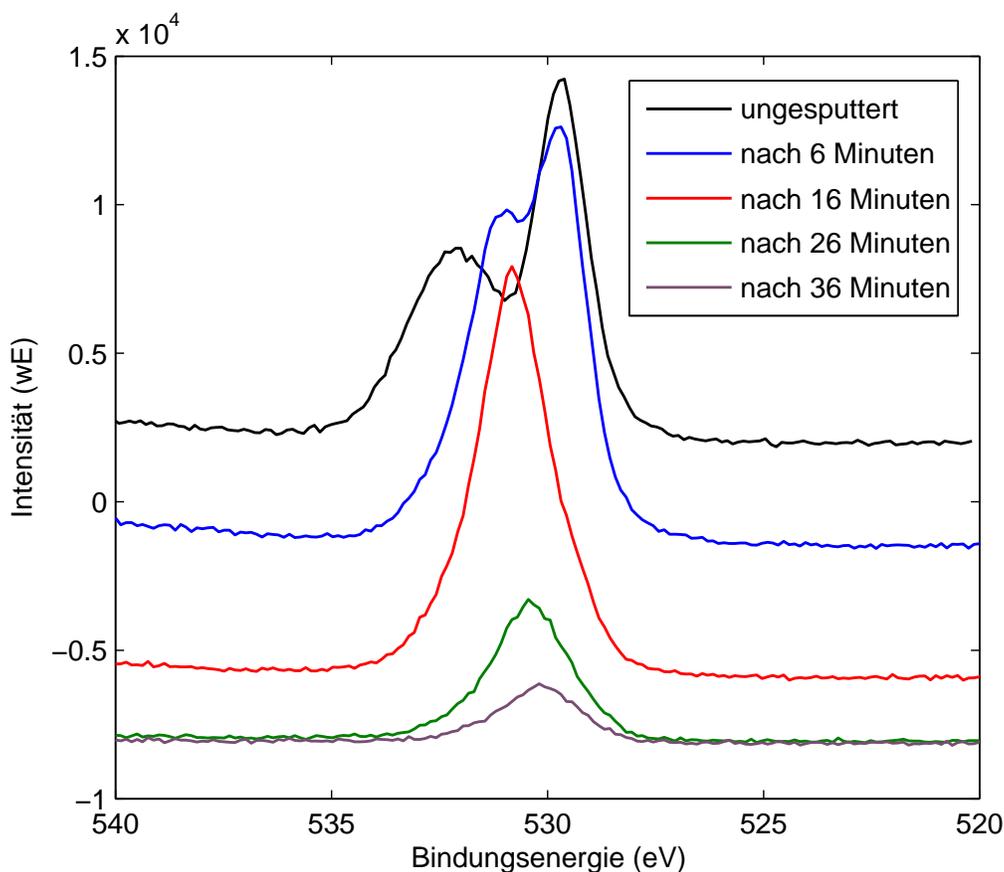


Abbildung 38: Sauerstoff 1s Region der Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen.

6.3.2 Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1510B

Im diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, wie sich die Stöchiometrie der Probe M1510B verhält, wenn wir die Probenoberfläche stückweise abtragen. In Abbildung 39 kann man erkennen, dass die Grenzregion, die wir zur Bestimmung der Abtragrates heranziehen wollen, bei einer vergangenen Sputterzeit von etwa 20 Minuten liegt. Da unsere Probe wieder 5 nm dick war, ergibt sich eine linear angenäherte Abtragrates von $0,25 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Der Kohlenstoff auf der Probe ist nach dem ersten Sputterzyklus nicht mehr auszumachen, was bestätigt, dass wir pro Sputterzyklus mindestens eine Monolage von der Oberfläche abtragen. Des Weiteren kann man in der Abbildung erkennen, dass die Konzentration des Sauerstoffs bis zu dem betrachteten Schnittpunkt, immer mindestens doppelt so groß ist, wie die des Praseodyms. Da sich der Sauerstoff allerdings zu Beginn der Messung auch noch gebunden in Form von Verunreinigungen auf der Probe befindet, sind in Tabelle 10 und 11 einige Werte zusammengetragen, mit deren Hilfe nähere Aussagen über die Probe möglich sind.

Wie man anhand der Tabellen feststellen kann, befindet sich nur in der ungesputterten Probe ausreichend Sauerstoff um die Verschmutzungen zu erklären und gleichzeitig zu gewährleisten,

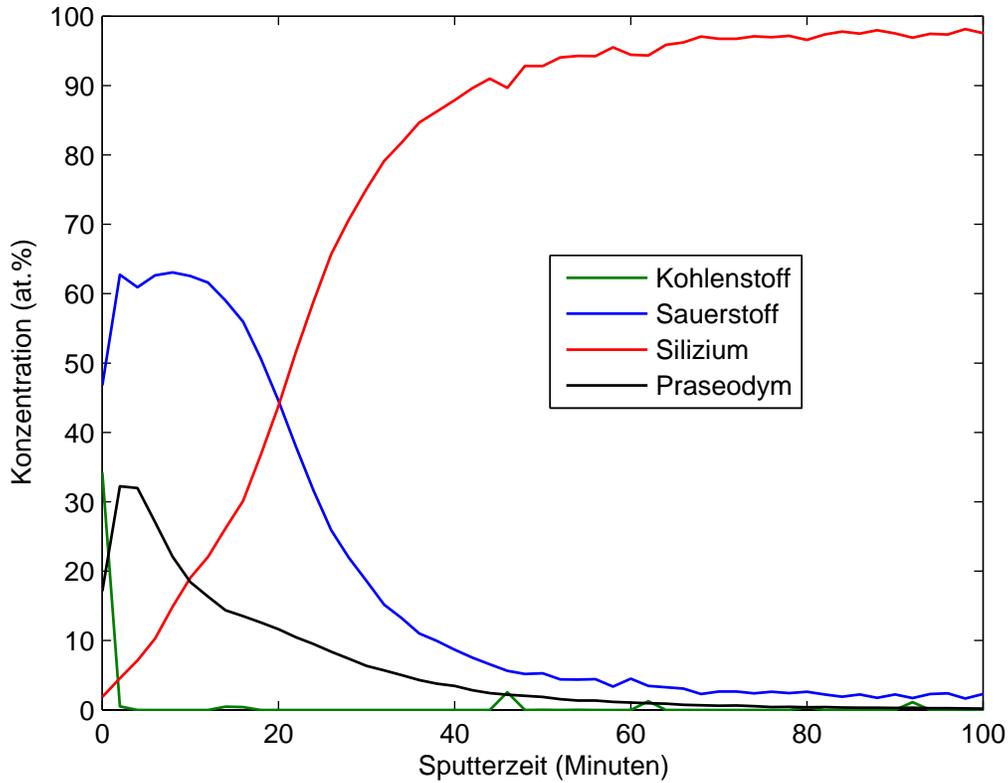


Abbildung 39: Atomkonzentrationen der Probe M1510B über die Sputterzeit aufgetragen

Sputterzeit (min.)	O	Si	Pr
0 min	76,00 %	2,11 %	21,89 %
2 min	62,35 %	5,91 %	31,73 %
8 min	62,46 %	15,56 %	21,99 %
14 min	59,84 %	25,54 %	14,62 %

Tabelle 10: Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen.

dass in der Probe PrO_2 vorliegt. Nach dem ersten Sputtervorgang und dem Abzug des Sauerstoffs, der in Verschmutzungen gebunden ist, enthält die Probe nicht mehr genug Sauerstoff, als dass wir es mit reinem PrO_2 zu tun haben könnten. Nach 14 Minuten des Sputterns hat sich dies allerdings geändert. Zu diesem Zeitpunkt der Messungen befindet sich sehr viel Sauerstoff in der Probe. Der Sauerstoffpeak liegt allerdings so im Spektrum, dass wir schon aufgrund seiner Lage bei etwa 530 eV ausschließen können, dass hier PrO_2 vorliegt. Er ist somit der Interfaceschicht zuzuordnen. Wir erklären dies durch Mixingeffekte, die in

Sputterzeit (min)	O		Si	
	H_2O, CO_2 etc.	PrO_x	SiO_x	Si
0 min	40 %	60 %	93 %	7 %
2 min	25 %	75 %	78 %	22 %
8 min	52 %	48 %	83 %	17 %
14 min	85 %	15 %	66 %	37 %

Tabelle 11: Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1510B.

dieser Messung verstärkt auftreten, da wir eine doppelt so hohe Abtragrate wie bei der Probe M1511B eingestellt haben und die damit verbundenen höheren Argonionenenergien die Auswirkung dieses Effekts im Vergleich zur letzten Messung stark erhöhen.

6.4 Probe M1479C

Wir wollen uns nun Proben widmen, die bei der Herstellung in Stickstoff getempert wurden. Laut der Theorie müsste sich das Praseodym bei diesen Proben in Form von kubischem Pr_2O_3 auf der Probe anlagern (siehe Kapitel 5.5). Wir beginnen unsere Untersuchungen wie gewohnt mit einem Survey, um uns einen Überblick über die Probe zu verschaffen. In Abbildung 40 können wir auf den ersten Blick keine Unterschiede zu den bereits in den vorherigen Kapiteln erstellten Surveys feststellen, weshalb wir uns sofort der Tiefenprofilmessung widmen.

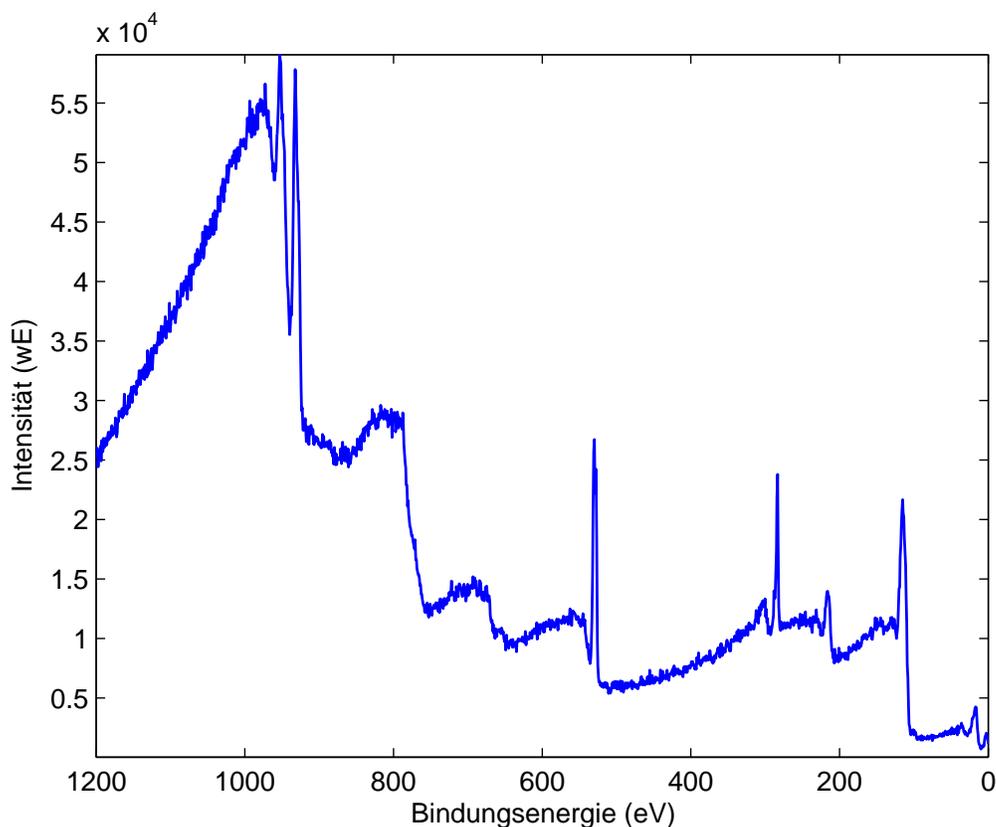


Abbildung 40: Survey der Probe M1479C

6.4.1 Spektrenverlauf der Probe M1479C im Tiefenprofil

Nachdem wir in dem Survey nichts aussergewöhnliches feststellen konnten, wollen wir nun ein Tiefenprofil der Probe erstellen. Zuerst widmen wir uns dem Silizium 2p Bereich, der in Abbildung 41 dargestellt ist. Außerdem erkennt man in diesem Bereich noch den 4d Peak des Praseodyms. Man bemerkt in der Abbildung auf den ersten Blick den mit der Zeit zunehmenden Siliziumpeak bei ca. 98 eV, so wie den Siliziumoxidpeak, der sich anfangs bei etwa 102 eV befindet und sich dann in Richtung Siliziumpeak verschiebt. Sehr ungewöhnlich ist aber, dass wir bei der ungesputterten Probe einen Peak bei ca. 129 eV beobachten können, der bei den weiteren Messungen nicht mehr auftritt. Dieser Peak ist eindeutig dem PrO_2 zuzuordnen, was wir bei dieser Probe nicht erwartet hätten. Da der Peak allerdings nur bei der ungesputterten Messung zu sehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Schicht sehr dünn ist. Nachdem wir diese Beobachtung gemacht haben, wenden wir uns der Praseodymregion zu, in der dieser Effekt ebenfalls zu beobachten sein sollte. Auch in Abbildung 42 ist in der Messung der ungesputterten Probe PrO_2 zu sehen, was man an dem Peak bei 967 eV festmachen kann. In der Messung nach 9 Minuten Sputterzeit ist dieser Peak nicht mehr zu erkennen. Die leichte Erhöhung an der Stelle, kann man Untergrundeffekten zuordnen, wie man auch deutlich in Abbildung 13 sehen kann. Abgesehen von dem Peak bei dieser Bindungsenergie sind in dem Spektrum keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Intensitätsverläufen zu

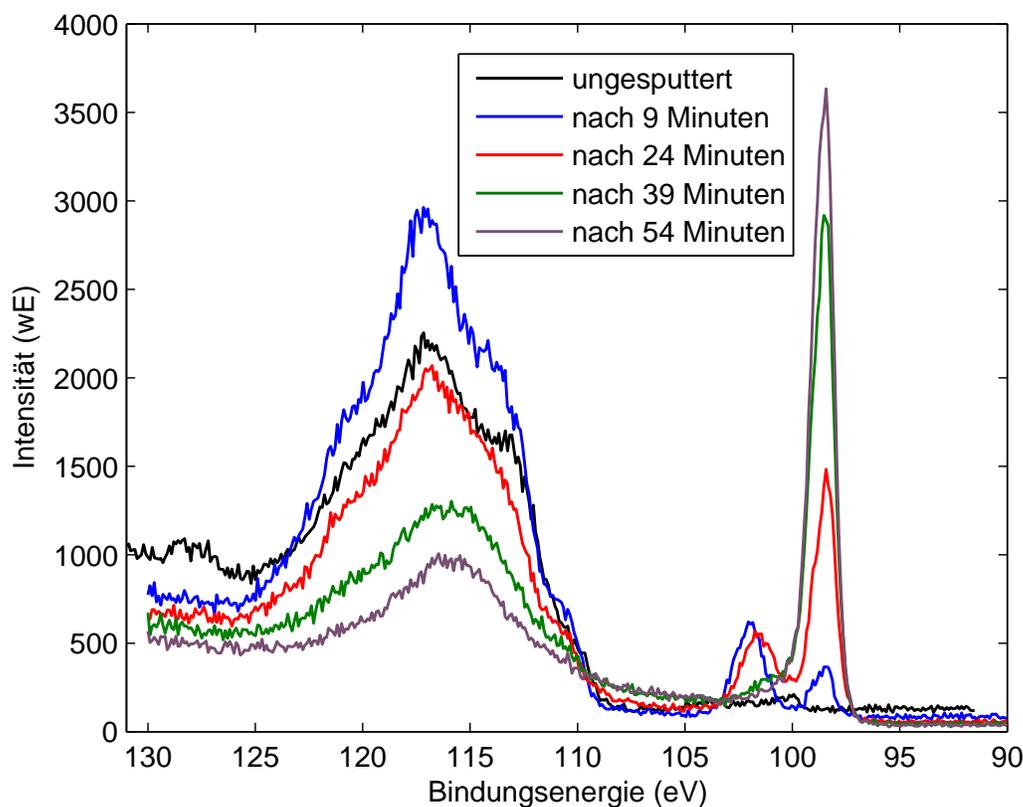


Abbildung 41: Silizium 2p Region der Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen.

erkennen, wenn man einmal von der Signalstärke absieht. Diese erklärt sich wie schon bei den Vorangegangenen Spektren durch Dämpfungseffekte, sowie geringer werdendem Elementvorkommen in der Probe.

Nachdem wir in der Praseodymregion bestätigen konnten, dass wir direkt an der Oberfläche PrO_2 angelagert vorfinden, wollen wir nun die Sauerstoff 1s Region betrachten, die in Abbildung 43 dargestellt ist. Wir erkennen in der Messung der ungesputterten Probe einen Peak bei ca. 528,5 eV und einen bei etwa 531,5 eV. Wie wir bereits erwartet haben, ist der erste Peak dem Praseodymdioxid zuzuordnen. Der zweite, der in einem Abstand von 4 eV von diesem entfernt beobachtet wird, gehört Verschmutzungen wie CO_2 und H_2O an. Der PrO_2 Peak verschiebt sich nach Einsetzen der Sputterzyklen in Richtung 530 eV, die Praseodymdioxidkonzentration in der Probe nimmt also ab. Der Abstand zwischen dem Praseodymoxidpeak und dem Peak der Verschmutzung beträgt nach Beginn des Sputterns nur noch 2 eV. Wir haben also alles H_2O und Kohlenstoffdioxid von der Probe abgelöst. Der neue Peak in 2 eV Abstand wird wie schon in den vorangegangenen Proben Verunreinigungen wie CO - oder OH -Gruppen zugeordnet. Nach 24 Minuten Sputterzeit ist nur noch eine Bindungsenergie in dem Spektrum auszumachen die sich auch im weiteren Verlauf der Messungen nicht mehr ändert. Wie wir bei der Bestimmung der Abtragerate im folgenden Kapitel feststellen werden, wurde zu diesem Zeitpunkt die gesamte Probe, die auf dem Siliziumwafer aufgebracht wurde bereits abgetragen. Daraus folgt, dass wir diesen Peak $Si-O$ -Verbindungen zuordnen können.

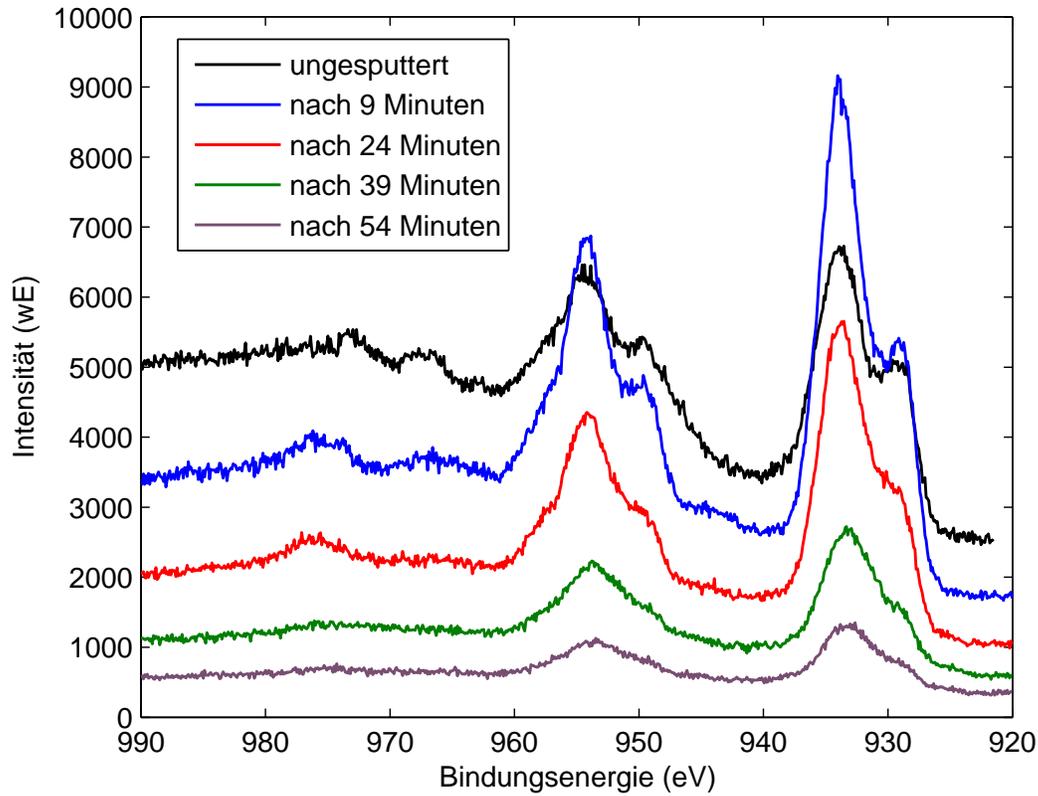


Abbildung 42: Praseodym 3d Region der Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen.

Bei den Spektren fällt auf, dass nach dem Ablösen der PrO_2 Schicht ein anderer Praseodymoxidpeak erscheint bei einer Bindungsenergie von etwa 529 eV. Dieser wird von uns dem Pr_2O_3 zugeordnet. Der Peak verschiebt sich im weiteren Verlauf immer weiter in Richtung 530 eV. Nach einer dünnen Schicht PrO_2 an der Oberfläche legen wir also durch den ersten Sputtervorgang eine Pr_2O_3 Schicht frei. Auch diese wird innerhalb weniger Sputterzyklen abgetragen und wir erkennen nur noch Sauerstoffbindungen welche der Interfaceschicht, bestehend aus Praseodym, Silizium und Sauerstoff, zuzuordnen sind.

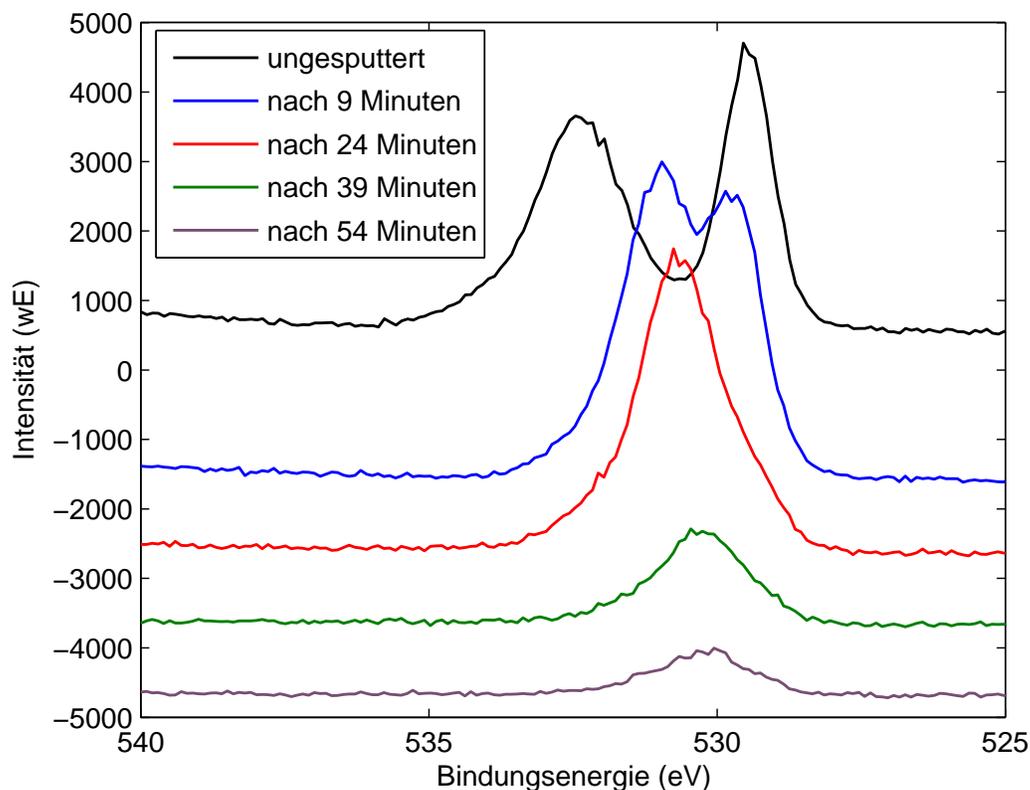


Abbildung 43: M1479C Sauerstoff 1s Region

6.4.2 Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1479C

In diesem Abschnitt wollen wir die Stöchiometrie der Probe M1479C untersuchen. Zu diesem Zweck erstellen wir zuerst einen Konzentrationsverlauf und bestimmen mit seiner Hilfe die Abtragrate.

Man sieht in Abbildung 44, dass jeglicher Kohlenstoff nach dem Ersten der 3 Minuten andauernden Sputterzyklen von der Probe abgelöst wurde. Die Grenzregion erreichen wir nach ca. 25 Minuten Sputterzeit. Daraus ergibt sich eine Abtragrate von $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Da die Abtragrate ähnlich hoch wie bei der Untersuchung von Probe M1510B gewählt wurde, erwarten wir in größeren Probentiefen das Auftreten von starken Mixingeffekten. Um dies näher zu untersuchen, erstellen wir im Folgenden einige Wertetabellen mit Atomkonzentrationen, wie wir sie schon von den anderen Proben kennen. Wie wir schon im vorangegangenen Kapitel festgehalten haben, und nun auch anhand der Stöchiometrie belegen können, findet sich direkt an der Oberfläche der Probe eine Schicht PrO_2 . Da sie nach dem ersten Sputterzyklus, also einer Sputterzeit von 3 Minuten, nicht mehr zu beobachten ist, können wir ihre Maximale Schichtdicke $d_{max} = 3 \text{ min} \cdot 0,2 \frac{\text{nm}}{\text{min}} = 0,6 \text{ nm}$ aus der Sputterzeit und der Abtragrate bestimmen. Auch den Verdacht, dass sich unter der PrO_2 Schicht Pr_2O_3 befindet können wir anhand der Stöchiometrie der Probe nach 3 Minuten sputtern bestätigen. Das Sesquioxid des Praseodyms hat eine maximale Schichtdicke von 0,6 nm, Dies lässt sich mit oben genannter Formel ermitteln. An diese Schicht, schließt sich die Interfaceschicht ab einer Sputterdauer von 9 Minuten

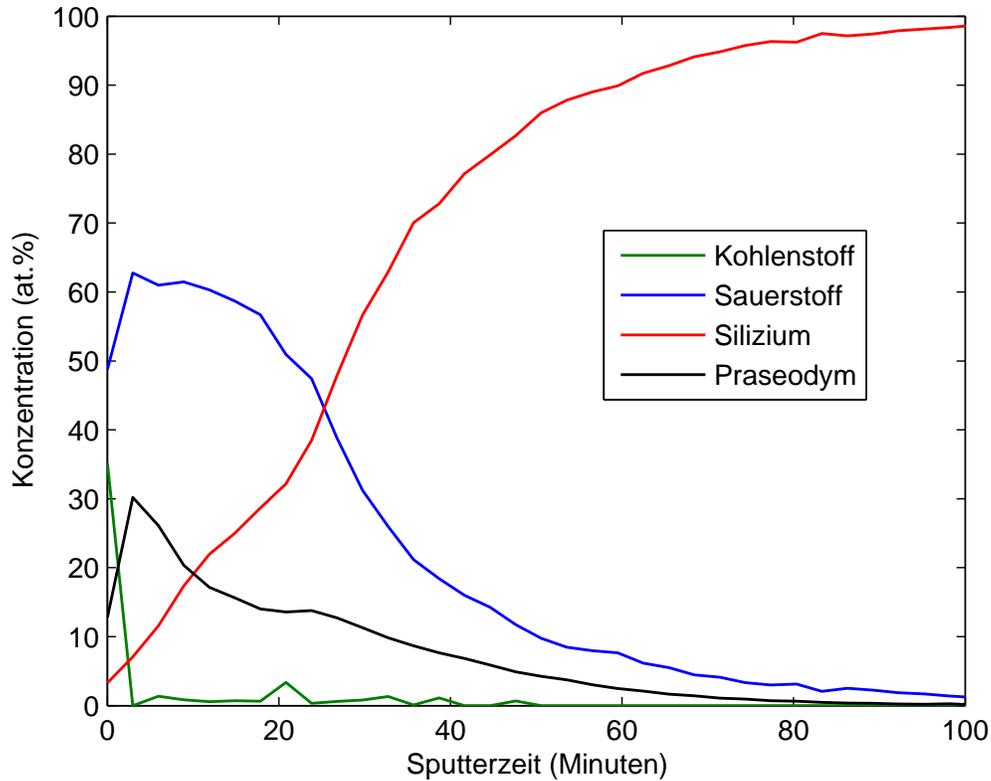


Abbildung 44: Atomkonzentrationen der Probe M1479C über die Sputterzeit aufgetragen

Sputterzeit	O	Si	Pr
0 min	77,62%	3,98%	18,40 %
3 min	61,98%	7,65%	30,37 %
9 min	62,05%	16,93%	21,01 %
21 min	53,15%	32,32 %	14,53 %

Tabelle 12: Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen.

an, was etwa 1,8 nm Probentiefe entspricht. Wie man in Tabelle 13 sehen kann, ändert sich die Sauerstoffkonzentration der Probe nach Abtragen der Pr_2O_3 Schicht nicht mehr gravierend. Dies bestätigt unsere Vermutung, dass wir einen starken Durchmischungseffekt vorliegen haben.

Sputterzeit	O		Si	
	H_2O , CO_2 etc.	PrO_x	SiO_x	Si
0 min	51 %	49 %	75 %	25 %
3 min	22 %	78 %	65 %	35 %
9 min	57 %	43 %	73 %	27 %
21 min	100 %	0 %	42 %	58 %

Tabelle 13: Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1479C.

6.5 Probe M1479B

Wir kommen nun zu der letzten Probe, die wir untersucht haben. Wie gewohnt wird zu Beginn der Messungen ein Survey der Probe erstellt, welches in Abbildung 45 zu sehen ist. In

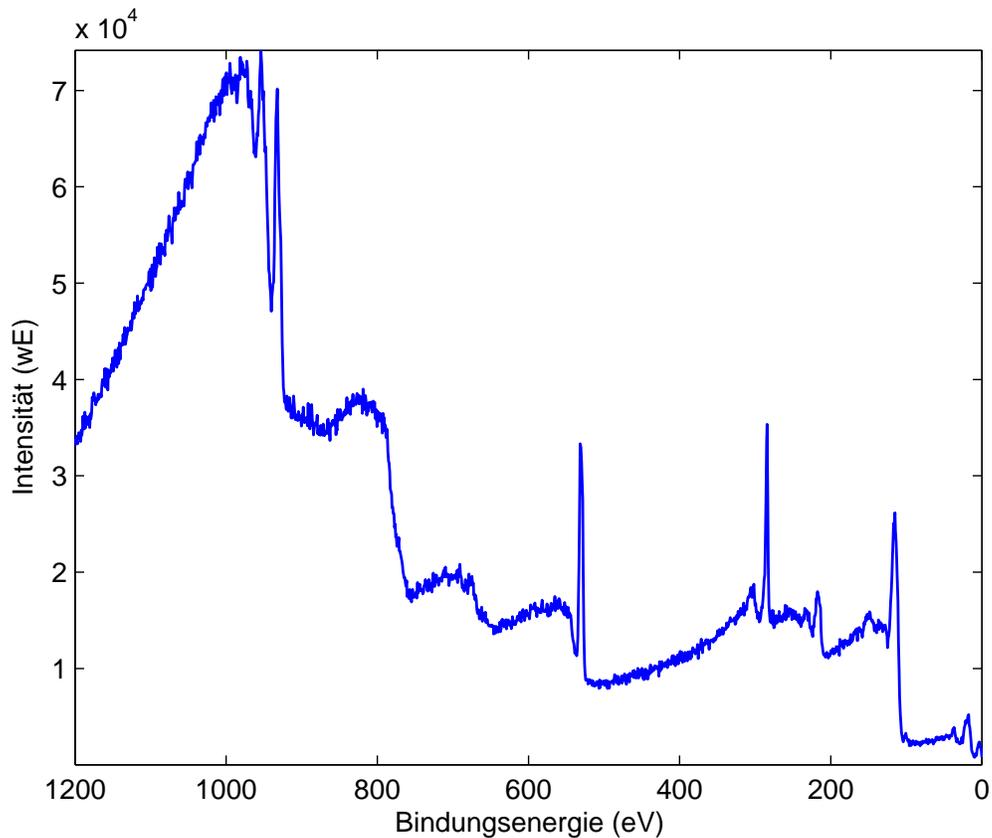


Abbildung 45: Survey der Probe M1479B

dem Survey ist nichts aussergewöhnliches zu erkennen, so dass wir sofort mit der Tiefenpro-

filmessung beginnen können.

6.5.1 Spektrenverlauf der Probe M1479B im Tiefenprofil

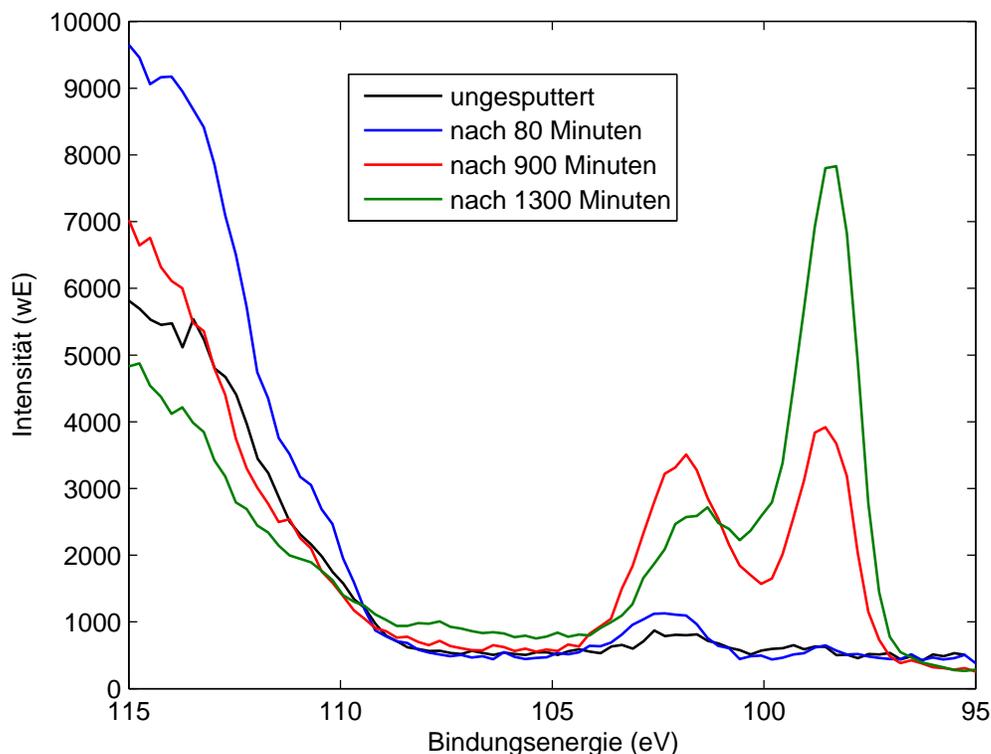


Abbildung 46: Silizium 2p Region der Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen

Wir beginnen die Betrachtung der Messergebnisse mit der Silizium 2p Region. Wie man in Abbildung 46 sehen kann, messen wir hier über einen sehr großen Zeitraum. Dies rührt von einem Justagefehler der Ionenkanone der Sputterapparatur her, welcher nach Wartungsarbeiten an der ESCA-Anlage auftrat. Der untersuchte Probenausschnitt wurde somit nur von Streuionen getroffen, die bei weitem nicht die Abtragrates eines fokussierten Ionenstrahls erreichen konnten. Der aufgenommene Bindungsbereich des Siliziums weist allerdings keine gravierenden Störstellen auf, sondern entspricht den Erwartungen und wir können ihn somit auswerten. Es sind der Siliziumpeak bei ca. 98 eV und der Siliziumoxidpeak bei ca. 102 eV zu sehen. Letzterer verschiebt sich, wie auch schon in den anderen Proben, mit zunehmender Probentiefe in Richtung geringerer Bindungsenergien. Auch in dieser Probe nimmt also der Oxidationsgrad des Siliziums ab, je weiter man sich dem Substrat nähert.

Nachdem wir festgestellt haben, dass sich die Siliziumregion so verhält, wie in allen bisher betrachteten Proben auch, betrachten wir in Abbildung 47 den Bindungsbereich des Praseodym 3d. Bei der Messung der ungesputterten Probe ist erneut der Peak bei etwa 967 eV zu beobachten, der anzeigt, dass die direkte Probenoberfläche aus PrO_2 besteht. Auch diese Probe ist also noch während des Herstellungsprozesses oder während der Lagerung nachoxidiert.

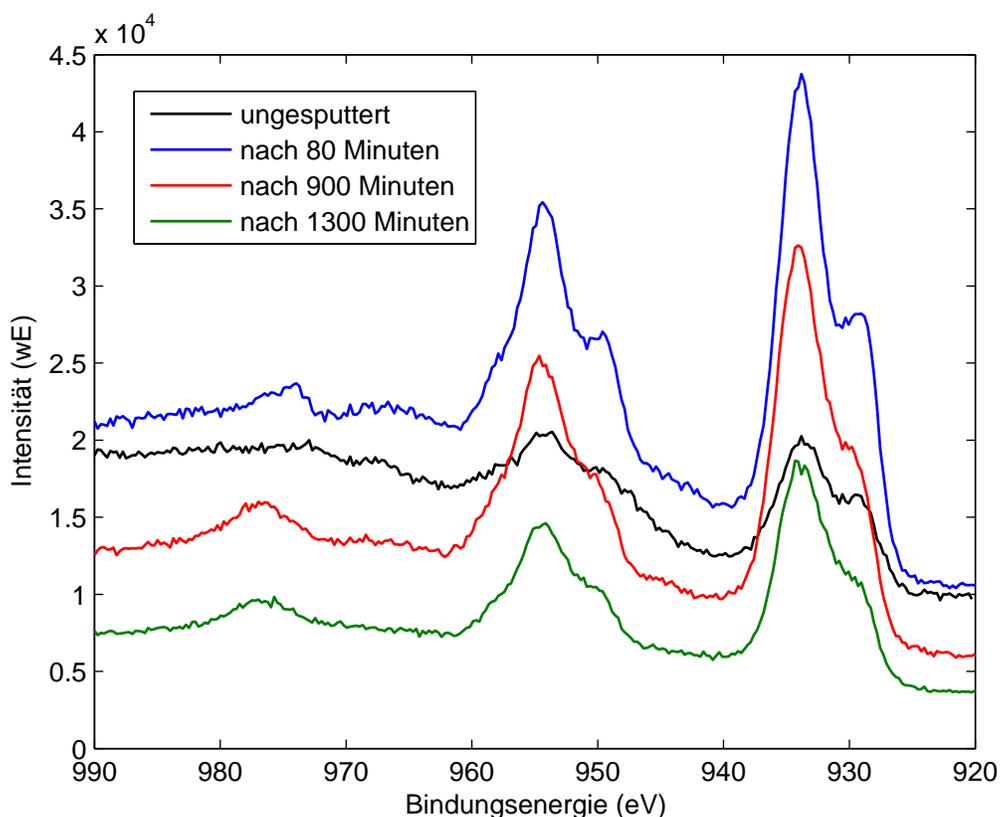


Abbildung 47: M1479B Praseodym 3d Bereich nach unterschiedlichen Sputterzyklen

Nach 80 Minuten Sputterzeit ist der Peak nicht mehr zu sehen. Die leichte Erhöhung, die an seine Stelle getreten ist, ist dem Untergrund zuzuordnen, wie wir bereits in der Theorie sehen konnten.

Abschließend betrachten wir den Sauerstoff 1s Bindungsenergiebereich, wie er in Abbildung 48 dargestellt ist. Auch in diesem Bindungsenergiebereich wird uns durch den Peak bei 528,5 eV bestätigt, dass sich PrO_2 auf der Oberfläche finden lässt. Auch den Peak in 4 eV Abstand, der den Verunreinigungen in Form von CO_2 und H_2O zuzuordnen ist, entdecken wir im ersten Spektrum. Nach den ersten Sputterzyklen ist der PrO_2 -Peak verschwunden und der Pr_2O_3 Peak bei 529 eV kann beobachtet werden, wie schon in der vorhergegangenen Probe. Der Peak der Verschmutzung verschiebt sich mit Einsetzen der Sputterzyklen ebenfalls und liegt nun nur noch 2 eV von der Bindungsenergie des Praseodymoxids entfernt. Wie schon in den vorangegangenen Auswertungen, so kann man dies auch hier als Indiz dafür anführen, dass das Kohlenstoffdioxid und Wasser von der Oberfläche gelöst wurden und nun nur noch Verschmutzungen in Form von CO und OH -Gruppen im Spektrum zu sehen sind. Im weiteren Verlauf der Messung verschiebt sich schließlich auch erneut der Praseodymoxidpeak, so dass wir davon ausgehen können, dass kein reines Pr_2O_3 mehr in der Probe enthalten ist, sondern alles Praseodym und aller Sauerstoff nun der Interfaceschicht zugeordnet werden kann.

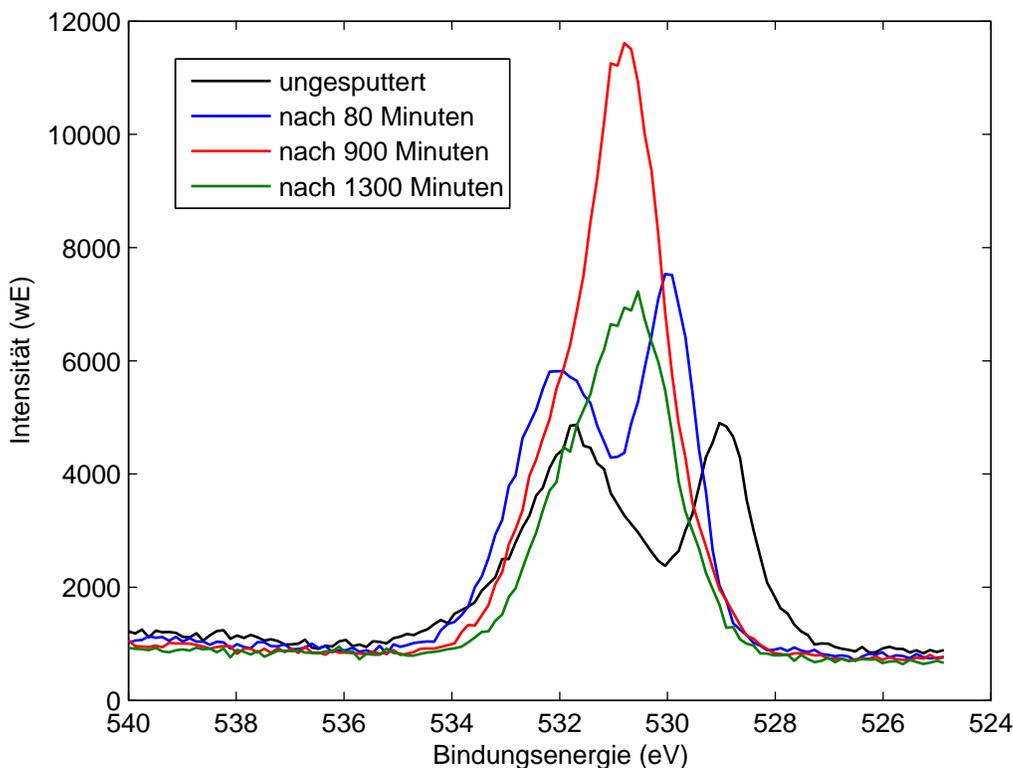


Abbildung 48: Sauerstoff 1s Region der Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen.

6.5.2 Stöchiometrische Untersuchung der Probe M1479B

Im diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, wie sich die Stöchiometrie der Probe M1479B verhält, wenn wir die Probenoberfläche stückweise abtragen.

Wie man in Abbildung 49 sehen kann, erreichen wir nach einer Sputterzeit von ca. 1040 Minuten die Grenzschicht. Daraus ergibt sich eine Abtragsrate von etwa $0,005 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Da wir pro Sputterzyklus so wenig Material abtragen, erhoffen wir uns Durchmischungseffekte weitgehend ausschließen zu können. Um dies zu überprüfen und näher Aussagen über die Probe machen zu können, legen wir erneut Wertetabellen an, wie wir sie bereits von den vorhergegangenen Proben kennen.

Wie bei der Auswertung von Probe M1479C stellen wir auch hier fest, dass die oberste Lage der Probe aus PrO_2 besteht. Daneben haben sich Wasser und Kohlenstoffdioxid auf dieser abgelagert. Nach dem ersten Sputterzyklus ist das Praseodymdioxid nicht mehr zu beobachten und auch nach der Stöchiometrie nicht mehr vorhanden. Wir beobachten an dieser Stelle Pr_2O_3 . Nach spätestens 80 Minuten ist soviel Sauerstoff aus der Probe desorbiert, aufgrund von Präferenzziellem Sputtern, dass auch das Sesquioxid des Praseodym nicht mehr zu beobachten ist. Statt dessen ist ab diesem Zeitpunkt alles vorkommende Praseodym und Sauerstoff, sowie auch der Anteil des Silizium, der nicht als reiner Wafer vorliegt, der Interfaceschicht zuzuordnen. Wie man anhand der Tabellen 14 und 15 sehen kann, liegt im folgenden Verlauf

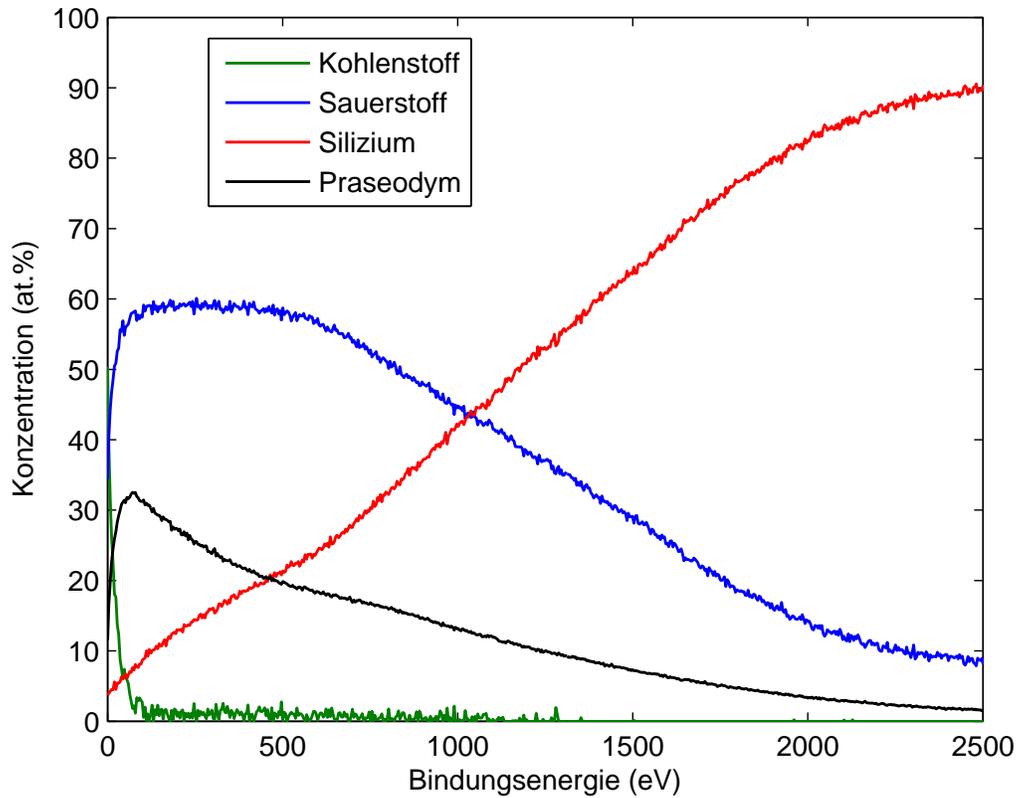


Abbildung 49: Atomkonzentrationen der Probe M1479B über die Sputterzeit aufgetragen

Sputterzeit	O	Si	Pr
0 min	83,54%	0,45%	16,00 %
4 min	71,07%	5,89%	23,04 %
80 min	63,88%	5,94%	30,18 %
300 min	59,78%	12,27%	27,96 %
900 min	52,00%	31,73 %	16,27 %

Tabelle 14: Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen.

der Messung mehr Praseodym vor, als von dem Sauerstoff gebunden werden kann. Es ist also wieder eine starke Durchmischung der Probe während des Sputtervorgangs aufgetreten. Dass dies trotz der geringen Abtragrate passiert, erklären wir damit, dass wir zwar nicht fokussiert auf die Probe gesputtert haben und somit eine geringere Abtragrate erreicht haben, aber die Teilchenenergien der Projektionen waren trotzdem genau so groß, wie bei den vorangegan-

Sputterzeit	O		Si	
	H_2O , CO_2 etc.	PrO_x	SiO_x	Si
0 min	60 %	30 %	83 %	17 %
4 min	54 %	46 %	86 %	16 %
80 min	40 %	60 %	85 %	15 %
300 min	65 %	35 %	88 %	12 %
900 min	95 %	5 %	58 %	42 %

Tabelle 15: Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1479B.

genen Messungen und lagen bei 1,5 keV. Dadurch dass diese Energien nicht geringer waren, fällt auch der Mixingeffekt nicht geringer aus, wie wir es im Vorfeld erhofft hatten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Diplomarbeit ist die Charakterisierung von dünnen Praseodymoxidfilmen auf Si(111) und das tiefenabhängige Verhalten des Oxides. Es werden 5 unterschiedliche Proben betrachtet. Zwei von ihnen wurden bei der Herstellung in einer Stickstoffatmosphäre getempert und sollen an der Oberfläche eine kubische Pr_2O_3 Struktur aufweisen. Die anderen 3 Proben wurden in einer Sauerstoffatmosphäre getempert. Bei ihnen ist eine kubische PrO_2 Struktur zu erwarten. Die Schichtdicke aller Proben beträgt 5 nm.

Zur Untersuchung der Proben wurde die *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA) angewandt, um die elementspezifischen Bindungsenergien der Probenatome zu bestimmen. Außerdem ist es an der Apparatur möglich Tiefenprofile zu messen, indem man die Probenoberfläche schichtweise vom Substratmaterial abträgt. Alle Messungen der Arbeit wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Probenreinigung mit Isopropanol keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Probe haben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Tempern der Proben dafür sorgt, dass Sauerstoff ausgast und sich die Zusammensetzung des Praseodymoxids bereits ab einer Temperatur von über 173°C verändert.

Weiterhin zeigte sich, dass die Oberflächen der in Sauerstoff getemperten Proben tatsächlich aus PrO_2 bestehen. Nach dem Einsetzen der Sputterzyklen, um die Probe schichtweise abzutragen, ist allerdings kein Praseodymdioxid mehr nachzuweisen. Sowohl anhand der Bindungsenergien im Spektrum, wie auch an der Stöchiometrie kann man nachweisen, dass die Proben mit Einsetzen des Sputtervorgangs Sauerstoff verlieren und eine PrO_2 Schicht nicht mehr existiert. Diesen Effekt kann man dadurch erklären, dass die Probe mit Einsetzen des Sputtervorgangs amorphisiert wird. Das bedeutet, dass die Kristallstrukturen aufgebrochen werden und Sauerstoff aus der nun nicht mehr stabilen, kubisch angeordneten Probe desorbiert. Des Weiteren kann man davon ausgehen, dass durch das Zerstäuben der Probenoberfläche eine Durchmischung der Probe stattfindet. Ein weiterer Effekt, der den Sauerstoffverlust in zunehmender Probetiefe erklären kann ist das „präferenzielle“ Sputtern. Dies besagt, dass man beim Sputtervorgang bevorzugt Atome von der Probe abträgt, deren Masse nahe an der Projektionsmasse des Sputterstrahls liegt. Nach Abtragen der Praseodymdioxidschicht kann man in den Spektren eine Interfaceschicht ausmachen. Diese Schicht entsteht bereits beim Herstellungsprozess und setzt sich aus Silizium, Sauerstoff und Praseodym zusammen. In der Nähe der Probenoberfläche ist die Sauerstoff- und Praseodymkonzentration dieser Schicht größer als in Substratnähe. In der Umgebung des Wafermaterials nimmt hingegen die Siliziumkonzentration der Interfaceschicht zu.

Die Analyse der in Stickstoff getemperten Proben liefert überraschender Weise, dass sich an der Probenoberfläche durch die Lagerung an Luft eine PrO_2 Schicht gebildet hat. Diese Schicht ist allerdings sehr dünn und bereits nach dem ersten Sputterzyklus kommt darunter eine Pr_2O_3 Schicht zum Vorschein. Aufgrund der oben genannten Effekte wird allerdings auch diese Praseodymoxidschicht amorphisiert und Sauerstoff geht verloren.

Die Interfaceschicht, die in beiden Proben beobachtet werden kann lässt sich aufgrund der Desorption des Sauerstoffes, sowie des Mixings nicht näher bestimmen. Hier ist auch der Punkt, an dem man in Zukunft ansetzen könnte um solcherlei Untersuchungen zum Erfolg zu führen. Das präferenzielle Sputtern könnte man versuchen zu unterbinden, indem man die Probe nicht mit Argon, sondern zum Beispiel mit leichteren Heliumionen abträgt. Die Auswirkungen des Mixingprozesses könnte man durch kleinere Primärteilchenenergien

während des Sputtervorgangs minimieren. Ausserdem wäre denkbar, dass man während des Zerstäubungsvorgangs eine Restgasanalyse durchführt um Aufschluss darüber zu erreichen, was für Materialien man gerade abgetragen hat und wie groß die Menge des abgetragenen Materials ist.

Literatur

- [1] SCHÜTH, F.: *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*. Chemie in unserer Zeit, 40(2):92, 2006.
- [2] G. ADACHI, N. IMANAKA: *The Binary Rare Earth Oxides*. Chemical Reviews, 98(4):1479, 1998.
- [3] S.-J. HUANG, A.B. WALTERS, M.A. VANNICE: *The adsorption and reaction of NO, CH₄ and O₂ on La₂O₃ and Sr-promoted La₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental, 17(3):183, 1998.
- [4] H. BORCHERT, Y. V. FROLOVA, V. V. KAICHEV I. P. PROSVIRIN G. M. ALIKINA A. I. LUKASHEVICH V. I. ZAIKOVSKII E. M. MOROZ S. N. TRUKHAN V. P. IVANOV E. A. PAUKSHITIS V. I. BUKHTIYAROV V.A. SADYKOV: *Electronic and Chemical Properties of Nanostructured Cerium Dioxide Doped with Praseodymium*. The Journal of physical chemistry B, 109:5728, 2005.
- [5] K. ASAMI, K.-I. KUSAKABE, N. ASHI Y. OHTSUKA: *Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 156(1):43, 1997.
- [6] A. SCHAEFER, T. SCHROEDER, G. LUPINA Y. BORCHERT J. DABROWSKI C. WENGER M. BÄUMER: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on Si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts*. Surface Science, 601:1473, 2007.
- [7] NIEMANN, R.: *Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie an Yttrium-Aluminium-Granaten und anderen Verbindungen*. Diplomarbeit, 1993.
- [8] W. BAMBYNEK, B. CRASEMANN, R.W. FINK H.U. FREUND H. MARK C.D. SWIFT R.E. PRICE P.V. RAO: *X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities*. Reviews of Modern Physics, 44:716, 1972.
- [9] L.C. DAVIS, L.A. FELDKAMP: *Resonant photoemission involving super-Coster-Kronig transitions*. Physical Review, 23:6239–6253, 1981.
- [10] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL K.D. BOMBEN: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [11] SCHNEIDER, BERND: *Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur ausgewählter oxidischer und sulfidischer Materialien mittels Photoelektronen- und Röntgenspektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2001.
- [12] M. HENZLER, W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1994.
- [13] GELIUS, U.: *Binding Energies and Chemical Shifts in ESCA*. Physica Scripta, 9:133, 1974.
- [14] B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHANNSON U. GELLIUS A. FAHLMANN C. NORDLING K. SIEGBAHN: *Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure*. Physica Scripta, 1:286, 1970.

- [15] U. GELIUS, P.F. HEDÉN. J. HEDMAN, B.J. LINDBERG R. MANNE R. NORDBERG C. NORDLING K. SIEGBAHN: *Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds*. Physica Scripta, 2:70, 1970.
- [16] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON J. HEDMAN P.F. HEDÉN K. HAMRIN U. GELIUS T. BERGMARK L.O. WERME R. MANNE Y. BAER: *ESCA applied to free molecules*. Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1969.
- [17] M.E. SCHWARTZ, J.D. SWITALLSKI, R.E. STRONSKY: *Electron Spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1972.
- [18] R. N. SODHI, R.G. CAVELL: *KLL Auger and core-level (1s and 2p) photoelectron shifts in a series of gaseous phosphorus compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 32:283, 1983.
- [19] R. N. SODHI, R.G. CAVELL: *KLL auger and core level (1s and 2p) photoelectron shifts in a series of gaseous sulfur compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 41:1, 1986.
- [20] R.G. CAVELL, R. N. SODHI: *Absolute total static relaxation and extra-atomic relaxation terms for volatile phosphorus compounds obtained from the Auger parameter and relativistic*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 41:25, 1986.
- [21] C.X. YAN, R.G. CAVELL: *Gas phase phosphorus (1s and 2p) binding energy and auger shifts in some polarizable phosphorus compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 42:49, 1987.
- [22] R.G. CAVELL, A. JÜRGENSEN: *Chemical shifts in P-1s photoabsorption spectra of gaseous phosphorus compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 101-103:125, 1999.
- [23] D. BRIGGS, J.C. RIVERE: *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, 1985.
- [24] J. C. FUGGLE, N MÅRTENSSON: *Core-level binding energies in metals*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 21:275.
- [25] J. A. BEARDEN, A.F. BURR: *Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels*. Reviews of Modern Physics, 37:125, 1967.
- [26] M. CARDONA, L. LEY: *Photoemission in Solids One: General Principles*. Springer Verlag, 1978.
- [27] VLECK, J.H. VAN: *The Dirac Vector Model in Complex Spectra*. Physical Review, 45:405, 1934.
- [28] E.K. VIINIKKA, Y. ÖHRN: *Configuration mixing in the 3s-hole state of transition-metal ions*. Phys. Rev. B, 11:4168, 1975.
- [29] P.S. BAGUS, A.J. FREEMAN, F. SASAKI: *Prediction of New Multiplet Structure in Photoemission Experiments*. Phys. Rev. Lett., 30:850, 1973.

- [30] T. UOZUMI, K. OKADA, A. KOTANI R. ZIMMERMANN P. STEINER S. HÜFNER Y. TEZUKA S. SHIN: *Theoretical and experimental studies on the electronic structure of M_2O_3 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe$) compounds by systematic analysis of high-energy spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 83:9, 1997.
- [31] K. OKADA, A. KOTANI, V. KINSINGER R. ZIMMERMANN S. HÜFNER: *Photoemission from Cr 2p and 3s Levels of CrF_2* . Journal of the Physical Society of Japan, 63:2410, 1994.
- [32] H. MIZUTA, A. KOTANI: *Theory of Spin-Polarized Auger Electrons from Ferromagnetic Materials*. Journal of the Physical Society of Japan, 54:4452, 1985.
- [33] EBERT, H.: *Fully relativistic treatment of core states for spin-dependent potential*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1:9111, 1989.
- [34] CARLSON, T.A.: *Double Electron Ejection Resulting from Photo-Ionization in the Outermost Shell of He, Ne, and Ar, and Its Relationship to Electron Correlation*. Physical Review, 156:142, 167.
- [35] M.O. KRAUSE, T.A. CARLSON, R.D. DISMUKES: *Double Electron Ejection in the Photoabsorption Process*. Physical Review, 170:37, 1968.
- [36] FADLEY, C.S.: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 2*. Academic Press, 1978.
- [37] A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 1*. Academic Press, 1977.
- [38] B.W. VEAL, A.P. PAULIKAS: *Final-state screening and chemical shifts in photoelectron spectroscopy*. Physical Review B, 31:5399, 1985.
- [39] M.L. TARNG, G.K. WEHNER. Proc. Physical Electr. Conf. Albuquerque, New Mexico, March 1972.
- [40] P.W. PALMBERG, T.N. RHODIN: *Auger Electron Spectroscopy of fcc Metal Surfaces*. Journal of Applied Physics, 39:2425, 1968.
- [41] B. LESIAK, A. JABLONSKI, J. ZEMEK P. JIRICEK: *Determination of the inelastic mean free paths of electrons in copper and copper oxides by elastic peak electron spectroscopy (EPES)*. Surface and Interface Analysis, 26:400, 1998.
- [42] C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, L.E. DAVIS J.F. MOULDER G.E. MUILENBERG: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [43] S. TANUMA, C. J. POWELL, D. R. PENN: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) VI. Analysis of the Gries Inelastic Scattering Model and Predictive IMFP Equation*. Surface and Interface Analysis, 25:25, 1997.
- [44] TOUGAARD, S.: *Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 14:1415, 1996.

- [45] SCHLEBERGER, M.: *Quantitative investigation of amorphous Fe/Ge and Fe/Si by inelastic peak shape analysis*. Surface Science, 445:71, 2000.
- [46] A. COHEN SIMONSEN, M. SCHLEBERGER, S. TOUGAARD J. L. HANSEN A. NYLANDSTED LARSEN: *Nanostructure of Ge deposited on Si(001): a study by XPS peak shape analysis and AFM*. Thin Solid Films, 338:165, 1999.
- [47] TOUGAARD, S.: *Inelastic background correction and quantitative surface analysis*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 52:243, 1990.
- [48] SHIRLEY, D. A.: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Physical Review B, 5:4709, 1972.
- [49] TOUGAARD, S.: *Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals*. Solid State Communications, 61:547, 1987.
- [50] TOUGAARD, S.: *Practical algorithm for background subtraction*. Surface Science, 216:343, 1989.
- [51] C. SCHARFSCHWERDT, J. KUTSCHER, F. SCHNEIDER M. NEUMANN und S. TOUGAARD: *Quantitative XPS of NiO, CoO and MnO. The effects of elastic and inelastic electron scattering*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 60:321, 1992.
- [52] A. COHEN SIMONSEN, F. YUBERO, S. TOUGAARD: *Analysis of angle-resolved electron energy loss in XPS spectra of Ag, Au, Co, Cu, Fe and Si*. Surface Science, 436:149, 1999.
- [53] LACHNITT, J.: *Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie an Schichtsystemen*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1994.
- [54] MÄHL, S.: *Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung plasmamodifizierter Polyolefinoberflächen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 1998.
- [55] L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik III: Quantenmechanik*. Akademie Verlag (Berlin), 1979.
- [56] M. FINK, J. INGRAM: *Theoretical electron scattering amplitudes and spin polarizations' : Electron energies 100 to 1500 eV Part II. Be, N, O, Al, Cl, V, Co, Cu, As, Nb, Ag, Sn, Sb, I, and Ta targets*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 4:129, 1972.
- [57] M. FINK, A.C. YATES: *Theoretical electron scattering amplitudes and spin polarizations: Selected targets, electron energies 100 to 1500 eV*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1:385, 1969.
- [58] GHOSH, P.K.: *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, 1983.
- [59] MÄHL, S.: *Anwendung neuerer Verfahren bei der Tiefenprofilanalyse von Schichtsystemen durch die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1994.
- [60] VINEYARD, G.H.: *Thermal Spikes and Activated Processes*. Radiation Effects and Defects in Solids, 19:245, 1976.

- [61] SIGMUND, P.: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review, 187:768, 1969.
- [62] L. EYRING, N.C. BAENZINGER: *On the Structure and Related Properties of the Oxides of Praseodymium*. Journal of Applied Physics, 33:428, 1962.
- [63] D.A. BURNHAM, L. EYRING: *Phase transformations in the praseodymium oxide-oxygen system: high-temperature x-ray diffraction studies*. The Journal of Physical Chemistry, 72(13):4415, 1968.
- [64] S.P. GARCIA, H. BAO, M.A. HINES: *Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants*. Surface Science, 541:252, 2003.
- [65] PIETSCH, G.J.: *Hydrogen on Si: Ubiquitous surface termination after wetchemical processing*. Applied Physics A, 1995:347, 60.
- [66] J.P. LIU, P. ZAUMSEIL, E. BUGIEL H.J. OSTEN: *Epitaxial growth of Pr₂O₃ on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N₂ annealing*. Applied Physics Letters, 79:671, 2001.
- [67] LÜTKEHOFF, S.: *Untersuchungen zur elektronischen Struktur Seltener Erdoxide mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 1997.
- [68] H. OGASAWARA, A. KOTANI, R. POTZE G.A. SAWATZKI B.T. THOLE: *Praseodymium 3d- and 4d-core photoemission spectra of Pr₂O₃*. Physical Review B, 44(11):5465, 1991.
- [69] A. KOTANI, H. OGASAWARA: *Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 60(4):257, 1992.
- [70] J.C. FUGGLE, M. CAMPAGNA, Z. ZOLNIEREK R. LÄSSER: *Observation of a Relationship between Core-Level Line Shapes in Photoelectron Spectroscopy and the Localization of Screening Orbitals*. Physical Review Letters, 45:1597, 1980.
- [71] A. BIANCONI, T. MIYAHARA, A. KOTANI Y. KITAJIMA T. YOKOYAMA H. KURODA M. FUNABASHI H. ARAI T. OHTA: *Correlation satellites in deep metal 3p core x-ray photoemission of tetravalent oxides MO₂ (M = Ce, Pr, Tb, Hf) and of LaF₃*. Physical Review B, 39:3380, 1989.
- [72] A. BIANCONI, A. KOTANI, K. OKADA R. GIORGI A. GARGANO A. MARCELLI T. MIYAHARA: *Many-body effects in praseodymium core-level spectroscopies of PrO₂*. Physical Review B, 38:3433, 1988.
- [73] D. BRIGGS, G. BEAMSON: *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, 1992.
- [74] S. LÜTTKEHOFF, M. NEUMANN: *3d and 4d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation*. Physical Review B, 52:13808, 1995.
- [75] ALBERS, T.: *Untersuchung ionenstoßinduzierter Effekte bei der Tiefenprofilanalyse an oxidischen Multischichtsystemen mittels der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie*. Shaker, 1994.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Energien in der Photoelektronenspektroskopie. Die Summe von Bindungsenergie (E_{Bin}), Austrittsarbeit (Φ_A) und kinetischer Energie des Photoelektrons (E_{kin}) entsprechen der Energie der eingestrahelten Photonen ($h\nu$).	4
2	Schematische Darstellung des AUGER-Effekts, sowie der Schalen, die an diesem Vorgang beteiligt sind.	7
3	Darstellung der Energien, die bei Rekombinationsprozessen zu beachten sind. Die eingestrahelten Photonenenergie $h\nu$, die Bindungsenergie E_{Bin} , die aufgebracht werden muss um das Elektron auf das FERMI-Niveau anzuheben, die materialabhängige Austrittsarbeit Φ_A und die kinetische Elektronenenergie E_{kin}	7
4	Möglichkeiten der Relaxation eines Rumpfniveauloches: a) strahlender Übergang, b) AUGER-Prozess, c) COSTER-KRONIG-Prozess, d) Super-COSTER-KRONIG-Prozess.	8
5	Zuordnung verschiedener Bindungsenergien der Kohlenstoff 1s Elektronen in Abhängigkeit der Bindung (übernommen aus [11]).	9
6	Vektorielle Addition von Spindrehimpuls und Bahndrehimpuls zu einem Gesamtbahndrehimpuls für den Fall $L = 2$ und $S = 1$	11
7	Skizze der L - S - und j - j -Kopplung.	12
8	Schematische Darstellung von shake-up Satellit, links und shake-off Satellit, rechts. $E(L_1) - E(L_2)$: Energie, die das Primärelektron an das Sekundärelektron abgibt, wodurch dieses in ein höheres Energieniveau angehoben wird. E_{in} : Energie, die das Primärelektron an das Sekundärelektron abgibt, wodurch dieses den Festkörper verlassen kann.	14
9	Austrittstiefe von Elektronen für verschiedene Metalle in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie.	16
10	Prinzipskizze des verwendeten Photoelektronenspektrometers PHI 5600ci mit eingezeichnetem ROWLAND-Kreis.	21
11	Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids	26
12	$3d$ Zustände der einzelnen Praseodymoxide. Das letzte Spektrum des PrO_2 wurde mit MgK_α -Strahlung aufgenommen. (Quelle: [67])	28
13	Linienentfaltung des $3d$ Zustandes des Sesquioxides Pr_2O_3 . Unter der Entfaltung sind Rechnungen im ANDERSON-Modell von OGASAWARA [68] zu sehen. (Quelle: [67])	29
14	Linienentfaltung des $3d$ Zustandes des Dioxids PrO_2 . (Quelle: [67])	31
15	$4d$ Zustände des Praseodymoxids bei unterschiedlichen Oxidationsstufen. (Quelle: [67])	32
16	Beispielspektrum für die $1s$ Region des Kohlenstoffes	33
17	Bindungsenergien für ausgewählte Kohlenstoffspezies mit und ohne Sauerstoff-funktionalisierung auf der Grundlage von Daten von BEAMSON und BRIGGS [73].	34

18	Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück.	36
19	Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des <i>Pr4d</i> Peaks.	37
20	Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der <i>Pr3d</i> Region.	38
21	Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des Sauerstoffpeaks.	39
22	Vergleich der ungereinigten Probe M1400B mit ihrem gereinigten Gegenstück in der Region des Kohlenstoffpeaks.	40
23	Vergleich von Surveys der Probe M1400B, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden.	41
24	Siliziumregion der Probe M1400B bei verschiedenen vorhergegangenen Heiztemperaturen.	42
25	M1400B Praseodym <i>3d</i> Region nach den unterschiedlichen Heizzyklen.	43
26	Sauerstoff <i>1s</i> Region der Probe M1400B bei unterschiedlichen Tempertemperaturen.	44
27	M1400B Kohlenstoff <i>1s</i> Region bei unterschiedlichen vorausgegangenen Heiztemperaturen.	45
28	Survey der Probe M1511B.	48
29	Kohlenstoff <i>1s</i> Region der Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.	49
30	M1511B Praseodym <i>3d</i> Region nach verschiedenen Sputterzyklen.	50
31	Silizium <i>2p</i> und Praseodym <i>4d</i> Region der Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.	51
32	M1511B Sauerstoff <i>1s</i> Region nach verschiedenen Sputterzyklen.	52
33	Atomkonzentrationen der Probe M1511B über die Sputterzeit aufgetragen. .	53
34	Survey der Probe M1511B nach der Tiefenprofilmessung.	55
35	Survey der Probe M1510B.	56
36	Silizium <i>2p</i> Region der Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen. . .	57
37	M1510B Praseodym <i>3d</i> Region	58
38	Sauerstoff <i>1s</i> Region der Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen. .	59
39	Atomkonzentrationen der Probe M1510B über die Sputterzeit aufgetragen .	60
40	Survey der Probe M1479C	62
41	Silizium <i>2p</i> Region der Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen. . .	63
42	Praseodym <i>3d</i> Region der Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen.	64
43	M1479C Sauerstoff <i>1s</i> Region	65
44	Atomkonzentrationen der Probe M1479C über die Sputterzeit aufgetragen . .	66
45	Survey der Probe M1479B	67
46	Silizium <i>2p</i> Region der Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen . . .	68
47	M1479B Praseodym <i>3d</i> Bereich nach unterschiedlichen Sputterzyklen	69

48	Sauerstoff 1s Region der Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen. .	70
49	Atomkonzentrationen der Probe M1479B über die Sputterzeit aufgetragen . .	71

Tabellenverzeichnis

1	Anregungsenergien und Halbwertsbreiten charakteristischer Röntgenlinien verschiedener Elemente.	5
2	Aufspaltungsenergie und Intensitätsverhältnis für die verschiedenen $n = 4$ Niveaus in Tantal, nach [11]	13
3	Beispiel für die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer $1s$ Kohlenstoffregion.	33
4	Überblick über die untersuchten Proben, sowie die Umgebungsvariablen beim Tempervorgang.	35
5	Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Kohlenstoff und Praseodym in Probe M1400B vor und nach dem Reinigen mit Isopropanol.	39
6	Konzentrationen der relevanten Elemente in der Probe M1400B.	46
7	Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1400B.	46
8	Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1511B nach verschiedenen Sputterzyklen.	54
9	Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1511B.	54
10	Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1510B nach verschiedenen Sputterzyklen.	60
11	Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1510B.	61
12	Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1479C nach verschiedenen Sputterzyklen.	66
13	Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1479C.	67
14	Konzentrationsverhältnisse von Sauerstoff, Silizium und Praseodym in Probe M1479B nach verschiedenen Sputterzyklen.	71
15	Zuordnung der Konzentrationen zu bestimmten Verbindungen in der Probe M1479B.	72

A Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ an der Universität Osnabrück unterstützt haben. Auch der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung bei praktischen, wie auch theoretischen Arbeiten.

Dies gilt insbesondere für Prof. Dr. Wollschläger und Prof. Prof. h.c. Dr. Neumann die diese Arbeit ermöglichten und bei der Interpretation der Ergebnisse eine große Hilfe waren.

Christian Taubitz möchte ich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit danken. Er stand mir mit Rat und Tat zur Seite und hat immer gerne weitergeholfen.

Dem Rest beider Arbeitsgruppen danke ich für das wirklich tolle Arbeitsklima, die Gespräche und die immer wieder sehr unterhaltsamen Frühstücksgelage.

Des Weiteren möchte ich mich sehr herzlich bei meiner Familie für den Rückhalt bedanken, den sie mir im Verlauf meines Studiums immer wieder gespendet hat. Ohne ihre moralische Unterstützung wäre diese Arbeit niemals entstanden.

Ein letzter Dank gilt allen Korrekturen, die sich immer wieder bereitwillig von mir einspannen ließen. Von diesen wäre besonders Timo Kuschel hervorzuheben, dessen Geduld keine Grenzen zu kennen scheint.