

MASTERARBEIT

KORRIGIERTE VERSION

---

# Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten

---

*Autor:* Olga SCHUCKMANN

*Prüfer:* Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

*Zweitprüfer:* Dr. Karsten KÜPPER

12. Dezember 2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	3
2.1.1	XPS-Spektren . . . . .	5
2.1.2	Energieverbreiterung . . . . .	7
2.1.3	Chemische Verschiebung . . . . .	7
2.1.4	Notation . . . . .	8
2.1.5	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	8
2.1.6	Multiplettaufspaltung . . . . .	8
2.1.7	Satelliten . . . . .	8
2.1.8	AUGER-Elektronen . . . . .	9
2.1.9	Quantitative Analyse . . . . .	10
2.1.10	3d XPS-Spektren der Seltenerd-Oxide . . . . .	11
2.2	XRD - Röntgendiffraktometrie . . . . .	13
2.3	LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	15
2.4	Plasma . . . . .	17
2.4.1	Eigenschaften und Kenngrößen von Plasmen . . . . .	17
2.4.2	Reaktionen im Sauerstoffplasma . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Materialsystem</b>	<b>21</b>
3.1	Silizium . . . . .	21
3.2	Praseodymoxid . . . . .	22
3.3	Ceroxid . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>27</b>
4.1	LEED-Apparatur . . . . .	28
4.2	XPS-Anlage . . . . .	29
4.3	Plasma-Anlage . . . . .	30
4.4	Diffraktometer . . . . .	31
4.5	Probenpräparation und Durchführung der Messungen . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Auswertung</b>	<b>35</b>
5.1	Plasmauntersuchungen an Praseodymoxid . . . . .	35
5.1.1	Praseodymsesquioxid - $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . . . . .	35
5.1.2	Praseodymdioxid - $\text{PrO}_2$ . . . . .	37
5.1.3	Fluorverunreinigung der Proben . . . . .	41
5.1.4	Untersuchung der Plasmaparameter . . . . .	42
5.1.5	Diskussion der Untersuchungen an Praseodymoxidschichten . . . . .	47
5.2	Untersuchungen des Einflusses einer Silizium-Schutzschicht . . . . .	48
5.2.1	Diskussion der Messergebnisse der Untersuchungen an einer Si-Schutzschicht . . . . .	52
5.3	Reduktion von Ceroxid . . . . .	53
5.3.1	Cerdioxid - $\text{CeO}_2$ . . . . .	53

5.3.2	Ceresquioxid - $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . . . . .	54
5.3.3	Faktoranalyse . . . . .	56
5.3.4	Phasenumwandlung von $\text{CeO}_2$ zu $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . . . . .	56
5.3.5	Iota-Phase . . . . .	61
5.3.6	Temperaturverlauf . . . . .	63
5.3.7	Hochtemperaturheizen . . . . .	64
5.3.8	Diskussion der Untersuchungen an $\text{CeO}_x$ -Schichten . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>69</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>



---

## 1 Einleitung

Die Seltenerdoxide stehen nun seit mehr als dreißig Jahren im Mittelpunkt zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsprojekte. Die untersuchten Einsatzbereiche reichen dabei von der Verwendung in Festoxid-Brennstoffzellen [1] und heterogenen Katalyseprozessen [2] bis zur Nutzung in der Mikroelektronik [3] und Elektrooptik [4].

Bei katalytischen Prozessen spielen Cer- und Praseodymoxide aufgrund einer hohen Sauerstoffmobilität und -speicherkapazität eine wichtige Rolle [5]. Auch die Fähigkeit schnell und reversibel Reduktions-Oxidationszyklen zu durchlaufen, zeichnet diese Materialien aus. In diesem Zusammenhang werden die Selten-Erd-Oxide zum einen als Trägermaterial für andere aktive Oxide eingesetzt, zum anderen weisen diese selbst katalytische Aktivität in einer Vielzahl an Reaktionen auf [2, 6, 7, 8]. Besonders vielversprechend ist dabei die katalytische Anwendung nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus [9]. Dafür ist die Mobilität und Verfügbarkeit des Sauerstoffs, Dichte an Sauerstoffvakanzan sowie die Art der Kompensation dieser Leerstellen entscheidend. So können stöchiometrische Abweichungen durch Sauerstoffvakanzan nicht nur die elektrischen Eigenschaften verändern, sondern auch die katalytische Reaktivität und Aktivität beeinflussen.

Die Kenntnisse der Defektstruktur in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration ist für das Verständnis der ionischen Leitfähigkeit und den Einsatz der Seltenerdoxide in Brennstoffzellen von großer Bedeutung [1, 10]. Sauerstoffleerstellen können sowohl durch Dotierung z.B. mit CaO oder SrO, als auch durch Reduktion von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{CeO}_x$  mit  $x < 2$  erzeugt werden. Besonderes Interesse gilt dabei dem Ceroxid aufgrund seiner hohen ionischen Leitfähigkeit.

Um detailliertes Verständnis der elektronischen Eigenschaften sowie Kontrolle der Struktur und Defektdichte zu erlangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit thermische Untersuchungen an Praseodym- und Ceroxidfilmen unterschiedlicher Schichtdicke und Oxidationsstufe durchgeführt. Durch den Einsatz von Sauerstoffplasma konnte die Sauerstoffdefektdichte minimiert und eine hohe Ordnung der Oberflächenstruktur der Filme erreicht werden.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mittels der Photoelektronenspektroskopie, Elektronen- und Röntgenbeugung. Die theoretischen Grundlagen, das untersuchte Materialsystem sowie der experimentelle Aufbau der verwendeten Messapparaturen werden in Kapitel 2, 3 und 4 näher erläutert. In Kapitel 5 folgt die Darstellung der Ergebnisse und deren Diskussion. Den Abschluss der Arbeit bilden eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weitere Untersuchungen.



---

## 2 Grundlagen

### 2.1 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine oberflächensensitive Methode, die den Nachweis aller chemischen Elemente erlaubt. Des Weiteren können Informationen über die elektronischen Zustände, chemische Umgebung, Bindungsverhältnisse und Oxidationsstufen der untersuchten Elemente gewonnen werden [11]. Aufgrund ihrer geringen Wechselwirkungsquerschnitte können Wasserstoff und Helium nur indirekt, z.B. durch chemische Verschiebung (vgl. Kap. 2.1.3), nachgewiesen werden.

Der Aufbau eines PES-Experiments ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Grundlage liefert der äußere Photoeffekt, bei dem Elektronen durch Absorption der einfallenden elektromagnetischen Strahlung aus ihren Bindungen gelöst werden. Die Emission erfolgt erst ab einer bestimmten Grenzfrequenz, die von der Ionisationsschwelle und Austrittsarbeit des Materials abhängig ist. Bei Anregungsfrequenzen oberhalb der Grenzfrequenz wird die verbleibende Energie in die kinetische Energie der austretenden Elektronen umgewandelt [11].

Anschließend werden diese Elektronen in einem Analysator nach ihrer kinetischen Energie getrennt und mit einem Detektor nachgewiesen. Die so gewonnenen Spektren werden entweder gegen die kinetische Energie oder die Bindungsenergie aufgetragen. In der Praxis wird die Auftragung gegen die Bindungsenergie bevorzugt. Diese ist ausschließlich elementspezifisch und hängt im Gegensatz zu der Auftragung gegen die kinetische Energie, nicht von der Anregungsenergie ab. Die Bindungsenergien und deren quantitativen Anteile erlauben Rückschlüsse auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Probe.

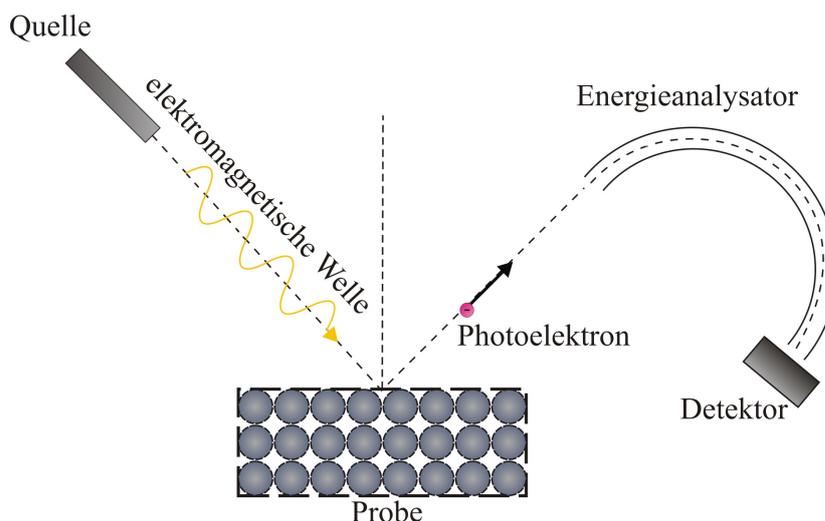


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines PES-Experimentes. Durch Absorption der Röntgenstrahlen werden Elektronen aus dem Festkörper gelöst, mittels eines Analysators nach ihrer kinetischen Energie getrennt und mit einem Detektor nachgewiesen.

Je nach Anregungsenergie der verwendeten Strahlungsquelle wird zwischen Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS<sup>1</sup>) ( $E_{\text{ph}} < 100 \text{ eV}$ ), Photoelektronenspektroskopie im weichen Röntgenbereich (SXPS<sup>2</sup>) ( $100 \text{ eV} < E_{\text{ph}} < 1000 \text{ eV}$ ) und harten Röntgenbereich (XPS<sup>3</sup>) ( $E_{\text{ph}} > 1000 \text{ eV}$ ) unterschieden. Die typischen Anregungsenergien für XPS sind  $1486.6 \text{ eV}$  (Al  $K_{\alpha}$ ) und  $1253.6 \text{ eV}$  (Mg  $K_{\alpha}$ ).

Obwohl die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen  $\approx 1 - 10 \mu\text{m}$  beträgt, bleibt XPS eine oberflächensensitive Methode. Die Informationstiefe wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Photoelektronen im Festkörper ( $\lambda_e \approx 10 \text{ \AA}$ ) limitiert. Um Energieverluste der Elektronen durch Wechselwirkung mit anderen Teilchen zu vermeiden, befindet sich der gesamte Aufbau im Ultrahochvakuum (UHV), so dass die Elektronen ungehindert den Analysator erreichen können. Die maximale kinetische Energie eines emittierten Photoelektrons für ein freies Atom bzw. Molekül ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi_s, \quad (2.1)$$

dabei ist  $h\nu$  die Photonenenergie. Die Austrittsarbeit  $\Phi_s$  der Probe ist eine material- und oberflächenspezifische Größe und beschreibt die Energie, die ein Elektron überwinden muss, um den Festkörper zu verlassen.

Da sich in einem Atom die Elektronen auf diskreten Energieniveaus befinden, erfasst Gl. (2.1) nur den Photoemissionsprozess der nahe dem FERMI-Level gebundenen Valenzelektronen. Bei der Emission stärker gebundener Rumpfelektronen muss zusätzlich zur Austrittsarbeit die Bindungsenergie  $E_B$  aufgebracht werden. Nach KOOPMANS Näherung ergibt sich  $E_B$  als Differenz der FERMI-Energie und der Energie des jeweiligen Orbitals. Dies folgt aus der Annahme, dass sich die Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls bei seiner Ionisierung nicht ändert. Die Bindungsenergien werden daher so kalibriert, dass das FERMI-Niveau der Bindungsenergie  $E_B = 0 \text{ eV}$  entspricht. Damit folgt für die kinetische Energie eines emittierten Photoelektrons

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_s. \quad (2.2)$$

Im Falle leitender Materialien sind Probe und Spektrometer elektrisch miteinander verbunden, so dass sich das System während der Messung auf einem konstanten Potential befindet. Das FERMI-Niveau  $E_F$  des Spektrometers stimmt daher mit dem der Probe überein (vgl. Abb. 2.2). Somit dient das Spektrometer als Elektronenquelle.

Aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten von Probe ( $\Phi_s$ ) und Spektrometer ( $\Phi_{\text{Spek}}$ ) wird die kinetische Energie des emittierten Elektrons durch das resultierende elektrische Feld modifiziert. Es folgt für die gemessene kinetische Energie

$$E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}} + (\Phi_s - \Phi_{\text{Spek}}). \quad (2.3)$$

Kombiniert man Gl. (2.2) mit Gl. (2.3), ergibt sich die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen relativ zum FERMI-Niveau

$$E'_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Spek}}. \quad (2.4)$$

Die meist unbekannteste Austrittsarbeit  $\Phi_s$  der Probe ist somit nicht mehr in der Gleichung enthalten. Zwar ist auch  $\Phi_{\text{Spek}}$  häufig unbekannt, kann jedoch durch Vergleich des Spektrums mit einem wohlbekanntem Referenzniveau, wie z.B. Au 4f, bestimmt werden.

---

<sup>1</sup> Ultraviolet photoelectron spectroscopy.    <sup>2</sup> Soft X-ray photoelectron spectroscopy.    <sup>3</sup> X-ray photoelectron spectroscopy.

Bei halbleitenden oder isolierenden Proben können Aufladungseffekte zur Verschiebung der Spektren zu höheren Bindungsenergien führen. Die Kalibrierung des Nullpunktes erfolgt dann durch Vergleich mit einer XPS-Linie eines Elements bekannter Oxidationsstufe in oder auf der Probe. Da die Anregungsenergie  $h\nu$  nur vom Anodenmaterial abhängt, ist die Bindungsenergie  $E_B$  die einzige Unbekannte in Gl. (2.4) und lässt sich durch Messung der kinetischen Energie berechnen.

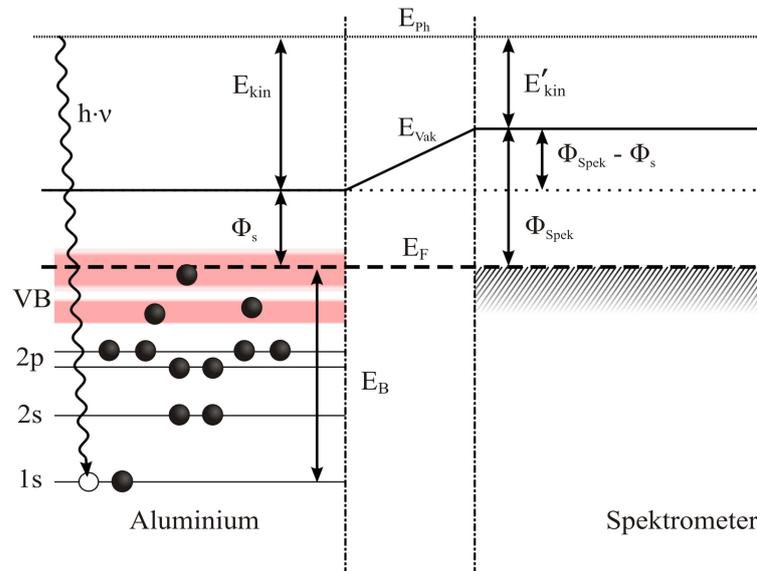


Abbildung 2.2: Energieniveaudiagramm eines XPS-Experimentes am Beispiel von Aluminium. Ein  $1s$ -Elektron mit der Bindungsenergie  $E_B$  wird durch Absorption eines Röntgenphotons der Energie  $h\nu$  aus dem Festkörper emittiert. Da Probe und Spektrometer leitend miteinander verbunden sind, stimmen deren FERMI-Energien  $E_F$  überein. Die Summe aus der Bindungsenergie  $E_B$ , der gemessenen kinetischen Energie  $E'_{kin}$  des Elektrons und der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{Spek}$  entspricht der Anregungsenergie  $h\nu$  (vgl. Gl. (2.4)). Entnommen aus [12].

Nicht alle Charakteristiken der Spektren lassen sich ausschließlich mit dem photoelektrischen Effekt erklären. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen wird z.B. durch die chemische Verschiebung oder Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst. Andere Effekte wie Satelliten oder der AUGER-Effekt konkurrieren mit dem primären Photoeffekt unter Aussendung zusätzlicher Elektronen. Die Interpretation dieser Prozesse liefert Informationen über die elektronischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Probe. Darüber hinaus kann die Stöchiometrie der untersuchten Probe bestimmt werden, da die Intensität der einzelnen Peaks von der Menge des jeweiligen Elements abhängt. Diese und weitere hier relevante Aspekte der PES werden im Folgenden näher erläutert.

### 2.1.1 XPS-Spektren

Die Informationstiefe des XPS wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{ph}$  der Photoelektronen im Festkörper begrenzt (vgl. Kap. 2.1). Die Ausdringtiefe bzw. die mittlere freie Weglänge ist wiederum von unterschiedlichen Streuprozessen im Festkörper abhängig. Diese Streumechanismen

der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche spielen eine wichtige Rolle bei der Intensitätsverteilung der Bindungsenergien im XPS-Spektrum. Das aufgenommene Spektrum enthält immer zwei Anteile: das Primärspektrum, das durch elastisch gestreute oder nicht gestreute Elektronen entsteht und das Sekundärspektrum, das durch inelastisch gestreute Elektronen hervorgerufen wird.

### Primärspektrum

Das Primärspektrum entsteht durch Elektronen, die beim Verlassen des Festkörpers keine inelastische Streuung erfahren. Diese Photoelektronen enthalten direkte Information über die elektronische Struktur der Probe. Dabei liefern oberflächennahe Elektronen einen größeren Beitrag zur Intensität als Elektronen aus tieferen Schichten. Die Anzahl der Elektronen, die die Oberfläche ohne Energieverluste erreichen, kann mit einem exponentiellen Verlauf  $\sim \exp(-z/\lambda_e)$  genährt werden, wobei  $z$  der Probtiefe entspricht, aus der die Elektronen stammen und  $\lambda_e$  der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Ausdringtiefe der Elektronen mit kleiner werdendem Winkel zwischen Probenormale und Detektor sinkt, folgt für die gemessene Intensität eines XPS-Spektrums [13]

$$I \propto \int_0^{z_0} dz \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \cdot \cos(\theta)}\right) = \lambda_e \cdot \cos(\theta) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-z_0}{\lambda_e \cdot \cos(\theta)}\right)\right). \quad (2.5)$$

Hier ist  $z_0$  die Dicke der Probe und  $\theta$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Detektor.

Durch die Messung der Intensität  $I$  bei unterschiedlichen Winkeln  $\theta$  kann bei kristallinen Proben auf die Atomdichten geschlossen und die Struktur rekonstruiert werden. Diese Messmethode wird als ARPES<sup>4</sup> bezeichnet [11].

### Sekundärspektrum

Das Sekundärspektrum entsteht durch Elektronen, die auf dem Weg zur Oberfläche einen Teil ihrer kinetischen Energie durch inelastische Streuung abgegeben haben. Die Ursache dafür ist die Wechselwirkung der Photoelektronen mit den Kernen oder Elektronen der restlichen Atome des Festkörpers. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt vom Element und der kinetischen Energie der Photoelektronen ab. Inelastisch gestreute Elektronen liegen im Spektrum bei höheren Bindungsenergien, da sie bei kleineren kinetische Energien gemessen werden und führen zu einer Umverteilung der Intensitäten. Dieser Effekt wird auch als inelastischer Untergrund bezeichnet. Um eine quantitative Analyse der XPS-Spektren vorzunehmen, ist es notwendig den durch inelastische Streuung verursachten Untergrund unter Verwendung einer geeigneten Funktion zu subtrahieren. Im einfachsten Fall kann diese Funktion als linear angenommen werden. Um jedoch genauere Ergebnisse zu erhalten, wird der SHIRLEY- oder TOUGAARD-Algorithmus verwendet [14, 15, 16].

Für Praseodymoxide hat sich die Untergrundkorrektur nach der von SHIRLEY etablierten Methode bewährt [17]. Dabei wird die Annahme getroffen, dass der Beitrag des Untergrundspektrums bei jeder kinetischen Energie proportional zu der Intensitätssumme der Untergrundspektren bei höheren kinetischen Energien ist [16]. Es gilt

$$F_0(E_{\text{kin}}) = J(E_{\text{kin}}) - \lambda_e k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} J(E_{\text{kin}}) \cdot dE_{\text{kin}}. \quad (2.6)$$

Hier ist  $F_0$  das Primärspektrum,  $J$  das Sekundärspektrum,  $\lambda_e$  die mittlere freie Weglänge und  $k_0$

---

<sup>4</sup> Angle resolved photoelectron spectroscopy.

der Wechselwirkungsquerschnitt der Elektronen im Festkörper. Werden genügend kleine Energieintervalle gewählt, so können  $\lambda_e$  und  $k_0$  für das jeweilige Intervall als konstant angenommen werden. Die iterative Anwendung des Algorithmus

$$F_n(E_{\text{kin}}) = J(E_{\text{kin}}) - \lambda k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} F(E_{\text{kin}})_{n-1} \cdot dE_{\text{kin}}; \quad n \geq 1 \quad (2.7)$$

erfolgt so lange bis die Differenz  $F_n - F_{n-1}$  einen Minimalwert erreicht hat.

### 2.1.2 Energieverbreiterung

Die Elektronen des Valenzbandes ( $E_B \approx 0 - 20 \text{ eV}$ ) sind als Folge der Beteiligung an chemischen Bindungen und dem Überlapp der Atomorbitale delokalisiert. Im XPS-Spektrum lassen sich diese als Superposition der besetzten Valenzzustände aller beteiligten Elemente wiederfinden, so dass die Zuordnung einer Linienbreite für diese Zustände wenig sinnvoll ist. Im Gegensatz dazu sind Zustände der Rumpfniveaus ( $E_B > 20 \text{ eV}$ ) im Spektrum als scharfe intensive Linien zu sehen. Diese Linien sind klar voneinander getrennt und erlauben eine einfache Zuordnung der in der Probe enthaltenen chemischen Elemente. Die relative Linienintensität hängt von der Besetzung des jeweiligen Zustandes, dem atomaren Wechselwirkungsquerschnitt, sowie der Stöchiometrie der Probe ab. Als Maß für die spektrale Linienbreite dieser Zustände verwendet man üblicherweise die Halbwertsbreite (FWHM<sup>5</sup>), also die volle Breite des Peaks bei der Hälfte der Intensität. Diese beinhaltet drei Beiträge:

- Die natürliche Linienbreite  $\Delta E_n$  der untersuchten Zustände: Diese ergibt sich aus der endlichen Lebensdauer  $\tau$  der angeregten Zustände, welche von dem Relaxationsprozess abhängig ist und typischerweise bei  $10^{-14} - 10^{-16} \text{ s}$  liegt. Die Energieverbreiterung folgt direkt aus der Energie-Zeit-Unschärferelation  $\Delta E \cdot \Delta T \geq \hbar/2$ .
- Die natürliche Linienbreite der Röntgenquelle  $\Delta E_e$ : Diese resultiert aus der Lebensdauer  $\tau$  der atomaren Zustände im Anodenmaterial. Auch hier folgt die Verbreiterung aus der Unschärferelation  $\Delta E \cdot \Delta T \geq \hbar/2$ . Die Anregungsenergien des Al  $K_{\alpha}$ - und des Mg  $K_{\alpha}$ -Übergangs zeichnen sich durch ihre geringe natürliche Linienbreite von 0.9 eV für Aluminium und 0.8 eV für Magnesium aus.
- Das Auflösungsvermögen des Analysators  $\Delta E_a$ : Dieser kann die kinetische Energie der ankommenden Elektronen nur mit einer begrenzten Genauigkeit bestimmen.

Für die gesamte Halbwertsbreite folgt [11]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_e^2 + \Delta E_a^2}. \quad (2.8)$$

### 2.1.3 Chemische Verschiebung

Obwohl nur die Valenzelektronen an chemischen Bindungen beteiligt sind, haben diese Bindungen auch Einfluss auf die Lage der Rumpfniveaus. Die chemische Umgebung der Atome hat Auswirkungen auf das COULOMB- sowie auf das Austauschpotential, wodurch eine Änderung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus verursacht wird. Die Größenordnung dieser Energieverschiebung hängt von der Bindungsart und den Nachbaratomen ab und kann mehrere eV erreichen [18]. Die Differenz der Bindungsenergien der Elektronen der reinen Elemente und in

<sup>5</sup> Full width at half maximum.

unterschiedlichen chemischen Umgebungen nennt man chemische Verschiebung oder „chemical shift“. Die Größe und Richtung des „chemical shift“ kann Aufschluss über Bindungsverhältnisse, chemische Umgebung und die Oxidationsstufe geben [19].

#### 2.1.4 Notation

Die spektroskopische Notation der Zustände ist gegeben durch  $nl_j$ , wobei  $n$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Drehimpulsquantenzahl und  $j$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl ist. Dabei kann  $l$  bei gegebenem  $n$  alle ganzzahlige Werte zwischen 0 und  $n - 1$  annehmen ( $0 \leq l \leq n - 1$ ). Die zu  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  gehörenden Atomorbitale werden historisch bedingt mit den Buchstaben s, p, d, f, ... usw. gekennzeichnet. Koppelt der Bahndrehimpuls mit dem Spin des Elektrons, so kann dies durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j = l \pm s$ , mit Spinquantenzahl  $s = 1/2$ , beschrieben werden. Diese kann Werte zwischen  $|l - s| \leq j \leq l + s$  in ganzzahligen Schritten annehmen.

#### 2.1.5 Spin-Bahn-Kopplung

Alle Linien, ausgenommen der s-Zustände, treten im XPS-Spektrum als Dubletten auf. Dieser Effekt ist die Folge der Wechselwirkung zwischen dem Spin- und dem Bahnmoment jedes einzelnen Elektrons und wird Spin-Bahn-Kopplung (jj-Kopplung) genannt. Durch diese Kopplung ist der Gesamtdrehimpuls  $j$  als Summe bzw. Differenz aus Spin  $s$  und Bahndrehimpuls  $l$  gegeben, so dass für das Elektron zwei mögliche Energielevel existieren:  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$ . Da  $j$  keine negativen Werte annehmen kann, folgt nur für  $l = 0$  keine Aufspaltung durch die jj-Kopplung. Somit ergeben sich im XPS-Spektrum für jeden Zustand  $nl$ , mit  $l > 0$  zwei Energieniveaus  $nl_{j-1/2}$  und  $nl_{j+1/2}$  mit dem Intensitätsverhältnis [20]

$$\frac{I_{l+1/2}}{I_{l-1/2}} = \frac{l+1}{l}. \quad (2.9)$$

Wichtig dabei ist, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung eine elementspezifische Eigenschaft ist und weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung. Somit hat die chemische Verschiebung keinen Einfluss auf die Größe der Aufspaltung.

#### 2.1.6 Multiplettaufspaltung

Eine Multiplettaufspaltung von Photoelektronenlinien beobachtet man, wenn ungepaarte Elektronen der inneren, ionisierten Schalen mit ungepaarten Elektronen in der Valenzschale wechselwirken. Dabei koppelt der Gesamtspin des ionisierten Niveaus mit dem Gesamtspin der Elektronen im Valenzband. Aufgrund unterschiedlicher Kopplungsmöglichkeiten resultieren nach Emission des Photoelektrons mehrere mögliche Endzustände des Atomrumpfes. Da auch Effekte wie Spin-Bahn-Aufspaltung oder Ladungstransfer-Satelliten berücksichtigt werden müssen, können komplexe Multiplettstrukturen mit einer großen Anzahl von unterschiedlichen Endzuständen entstehen [21].

#### 2.1.7 Satelliten

Trotz des schnellen Photoemissionsprozesses ist eine Wechselwirkung zwischen relaxierten Zuständen und angeregten Zuständen, die  $(N - 1)$  Elektronen enthalten, möglich. Im Spektrum sind

somit nicht nur die Hauptsignale zu sehen, die zu dem niedrigsten angeregten Zustand gehören, sondern auch zusätzliche Linien, die durch höher angeregten Zuständen nach der Photoemission entstehen. Diese Peaks werden als Satelliten bezeichnet.

Es gibt zwei Klassen von Satelliten und zwar: extrinsische Satelliten, die als Folge extra-atomarer Prozesse auftreten und intrinsische Satelliten, die auf intra-atomare Relaxationen zurückzuführen sind [22].

### Intrinsische Satelliten

Diese Satelliten sind das Ergebnis simultaner Anregung eines zweiten Elektrons während des Photoemissionsprozesses. Es gibt zwei Möglichkeiten: auf der einen Seite den „shake-up“ Prozess, bei dem das zweite Elektron in einen energetisch höheren Zustand angeregt wird, auf der anderen Seite den „shake-off“ Prozess, bei dem das zweite Elektron aus dem Atom emittiert wird. Die für diese Prozesse benötigte Energie wird aus der kinetischen Energie der Primärelektronen bereitgestellt, wodurch diese im Spektrum bei höheren Bindungsenergien gemessen werden.

### Extrinsische Satelliten

Eine Sorte extrinsischer Satelliten, sind die so genannten Ladungstransfer-Satelliten. Im Falle der Seltenerd-Oxide treten diese als zusätzliche Peaks der 3d Linien im Spektrum auf. Als Ladungstransfer bezeichnet man die Übertragung eines Elektrons aus der 2p Schale des Liganden in den 4f Zustand des Seltenerd-Oxides. Dieser Prozess kann notiert werden als  $4f^n L \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$  und benötigt die Energie  $\Delta$

$$\Delta = E(4f^n L) - E(4f^{n+1} L^{-1}). \quad (2.10)$$

Ein weiteres Phänomen ist, dass Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche kinetische Energie durch Streuung oder Plasmonenerzeugung verlieren können und im Spektrum als zusätzliche Satellitenlinien auftauchen, welche zu höheren Bindungsenergien verschoben sind.

### 2.1.8 AUGER-Elektronen

Neben den Photoemissionslinien tauchen im XPS-Spektrum auch Peaks auf, die von AUGER-Elektronen verursacht werden. Diese entstehen, wenn ein durch den Photoemissionsprozess entstandenes Loch in Folge des Relaxationsprozesses durch ein Elektron eines energetisch höheren besetzten Zustandes aufgefüllt wird. Läuft dieser Prozess strahlungslos ab, so wird die freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron übertragen, das mit einer kinetischen Energie  $E_A$  das Atom verlässt. Diese Elektronen resultieren als AUGER-Linien im Spektrum. Eine schematische Darstellung des AUGER-Prozesses ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

Die Nomenklatur eines AUGER-Prozesses ist (XYZ). Hierbei kennzeichnet X die Schale, aus der das Primärelektron entfernt, Y die Schale, aus der das Loch aufgefüllt und Z die Schale, aus der das AUGER-Elektron emittiert wurde. Wird also ein Loch in der K-Schale durch ein Elektron der  $L_1$ -Schale aufgefüllt, wodurch anschließend ein Elektron aus der  $L_{2,3}$ -Schale emittiert wird, so bezeichnet man diesen Prozess als  $KL_1L_{2,3}$  (vgl. Abb. 2.3).

Die kinetische Energie eines AUGER-Elektrons hängt nur von den Bindungsenergien der beteiligten Zustände ab und ist gegeben durch

$$E_A(KL_1L_{2,3}) \approx E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) - \Phi. \quad (2.11)$$

AUGER-Signale können eine Interpretation der XPS-Spektren erschweren, besonders wenn sie

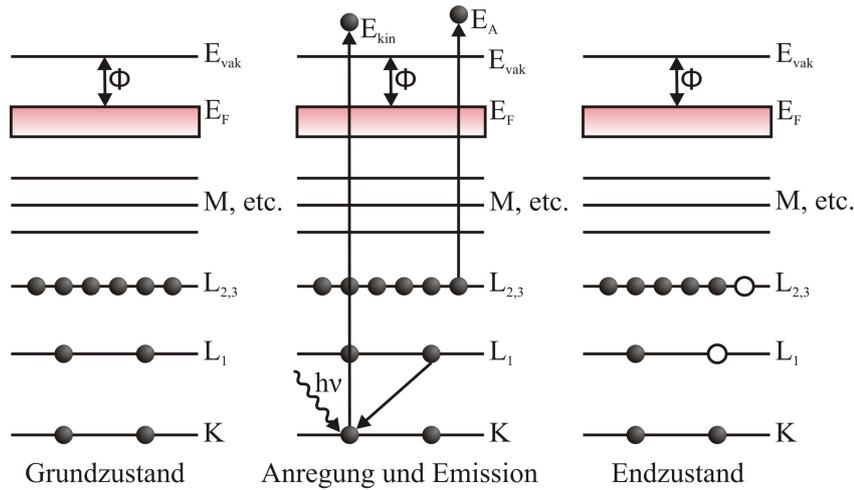


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des AUGER-Effektes am Beispiel des  $KL_1L_{2,3}$ -Übergangs. Im Grundzustand sind alle Zustände des Atoms bis zum FERMI-Niveau gefüllt. Durch externe Anregung, zum Beispiel durch Elektronenstoßionisation oder Strahlung, wird ein Elektron aus der K-Schale des Atoms herausgelöst. In Folge des Relaxationsprozesses wird dieses Loch durch ein Elektron der  $L_1$ -Schale aufgefüllt und ein weiteres Elektron der  $L_{2,3}$ -Schale emittiert.

andere Peaks überlagern. Durch Messung einer Probe mit unterschiedlichen Röntgenquellen können AUGER-Peaks identifiziert und eine Überlagerung mit anderen Linien verhindert werden. Dies ist möglich, da die kinetische Energie der AUGER-Elektronen im Gegensatz zu kinetischen Energie der Photoelektronen nicht von der Anregungsenergie abhängt.

### 2.1.9 Quantitative Analyse

Abgesehen von der qualitativen Charakterisierung der Probe, lässt sich aus den XPS-Spektren auch die Stöchiometrie des Probenmaterials bestimmen. Die Intensität einer Photoemissionslinie, wobei damit die Fläche unter der Emissionslinie zu verstehen ist, eines Elementes A (ohne Untergrund) ist gegeben durch [13]

$$I_A = \sigma_A \cdot D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} J_0(x, y) \cdot T(x, y, \gamma, \phi, E_A) \cdot \int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda(E_A) \cdot \cos(\theta)}\right) dz dy dx d\phi d\gamma. \quad (2.12)$$

Hier ist  $\sigma_A$  der Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons aus dem relevanten Energieniveau pro Atom des Elementes A und  $D(E_A)$  die Detektoreffizienz des Spektrometers als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. Der Winkel  $\phi$  ist der Drehwinkel zwischen Einfallsrichtung des Strahls und der Einfallsebene des Analysators. Die Größe  $L_A(\gamma)$  ist die winkelabhängige Asymmetrie der Intensität der Photoemission, wobei  $\gamma$  der Winkel zwischen Analysator und dem einfallendem Strahl ist.  $J_0(x, y)$  ist der Primärfluss der Photonen am Punkt  $(x, y)$  der Probe,  $T(x, y, \gamma, \phi, E_A)$  die Transmissionsfunktion des Analysators und  $N_A(x, y, z)$  die Atomdichteverteilung des Elementes A am Punkt  $(x, y, z)$ . Die Größe  $\lambda_e(E_A)$  ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe und  $\theta$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen

der Probe und dem Detektor. Die Geometrie des Aufbaus, sowie die relevanten Winkel sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Um die quantitativen Anteile der Elemente einer Probe zu bestimmen, werden die Flächen unter den einzelnen Peaks miteinander verglichen. Geht man von einer homogenen Probe und konstanten Messbedingungen (gleiches Messinstrument) aus, so kann eine Reihe an Vereinfachungen getroffen werden:

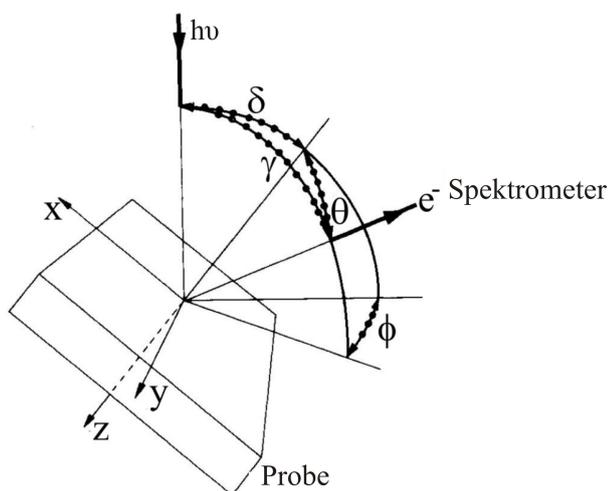


Abbildung 2.4: Geometrie des Aufbaus der XPS Messung.  $\theta$ : Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Detektor.  $\gamma$ : Winkel zwischen Analysator und dem einfallenden Strahl.  $\phi$ : Drehwinkel zwischen Einfallsebene des Strahls und der Einfallsebene des Analysators. Entnommen aus [13].

Die Detektoreffizienz  $D(E_A)$  ist bei gleichen Analysatoreinstellungen konstant. Auch  $J_0(x, y)$  ändert sich nicht über den analysierten Bereich und die Winkel  $\gamma$ ,  $\phi$  und  $\theta$  sind durch die Messgeometrie festgelegt. Des Weiteren wird die Transmissionsfunktion  $T$  vom Analysatortyp bestimmt und ist nur von der kinetischen Energie der Photoelektronen mit  $T(E_A) \propto 1/E_A$  abhängig. Unter diesen Bedingungen vereinfacht sich das letzte Integral in Gl. (2.12) zu  $N_A \cdot \lambda_e(E_A) \cdot \cos(\theta)$ .

Somit sind die Intensitäten der Peaks der einzelnen Elemente bis auf die unterschiedliche Wirkungsquerschnitte  $\sigma$ , die mittleren freien Weglängen  $\lambda_e$  und die Spektrometerempfindlichkeiten bei den jeweiligen Energien direkt miteinander vergleichbar, sofern sie unter gleichen Bedingungen gemessen wurden. Unter Verwendung relativer Sensitivitätsfaktoren (RSF), die die Spektrometerempfindlichkeit, die mittlere freie Weglänge und die Wirkungsquerschnitte für einzelne Elemente und Zustände enthalten, ergibt sich der Stoffmengenanteil  $X_i$  des Elementes  $i$  in der Probe zu

$$X_i = \frac{I_i / \text{RSF}_i}{\sum_{i=1}^n I_i / \text{RSF}_i} \quad (2.13)$$

### 2.1.10 3d XPS-Spektren der Seltenerd-Oxide

Um die Zusammenhänge zwischen der spektralen Form der XPS-Signale und der elektronischen Struktur der R 4f (R=Ce, Pr) und O 2p Zustände der Seltenerd-Oxide zu verstehen, werden die XPS Spektren der R 3d Zustände am Beispiel von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  betrachtet. Die hier behandelten

theoretische Formulierung der Grund- und Endzustände der Ce-, Pr-Sesquioxide und -Dioxide basieren auf den Arbeit von Kotani et al. [23].

Der Grundzustand des  $Ce_2O_3$  besteht aus einem komplett gefüllten O 2p-Valenzband und dem mit einem Elektron gefüllten Ce 4f Zustand. Es besteht eine schwache kovalente Hybridisierung mit der Energie  $V$  zwischen dem Valenzband und den 4f-Zuständen, die jedoch aufgrund der wesentlich größeren Energiedifferenz  $\Delta$  dieser beiden Zustände, vernachlässigt werden kann. Die Größe  $\Delta$  ist die so genannte Ladungsaustausch- oder „charge-transfer“-Energie.

Im Endzustand der Photoemission wirkt nach dem Entfernen eines 3d-Rumpfelektrons ein attraktives „core-hole“-Potential  $-U_{fc}$  auf die 4f-Zustände, so dass diese um den Betrag  $U_{fc}$  abgesenkt werden. Da bei Cersesquioxid  $\Delta$  und  $U_{fc}$  in der gleichen Größenordnung liegen, führt dies zu einer geringen Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und den 4f-Zuständen. Es kommt zu einer starken Hybridisierung im Endzustand von XPS.

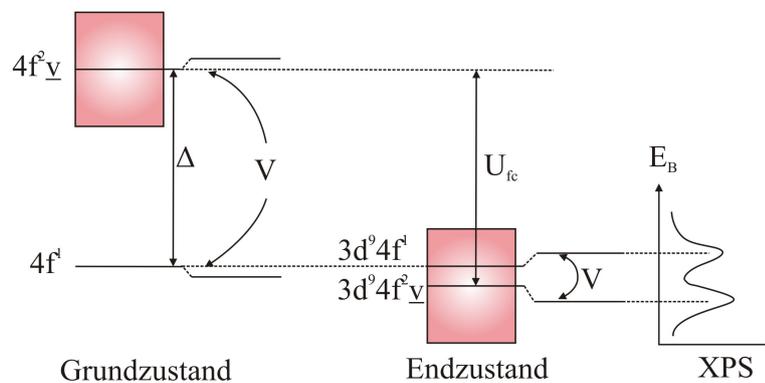


Abbildung 2.5: Energieschema des Grund- und Endzustandes am Beispiel von  $Ce_2O_3$ .  $V$ : Hybridisierungsenergie.  $\Delta$ : „charge-transfer“-Energie.  $U_{fc}$ : „core-hole“-Potential.  $E_B$ : Bindungsenergie der Elektronen.

Die Situation ist in Abb. 2.5 schematisch dargestellt. Im Grundzustand befindet sich das System hauptsächlich in einer  $4f^1$ -Konfiguration. Findet ein Transfer eines O 2p-Elektrons in den Ce 4f-Zustand statt, so liegt eine  $4f^2_{\underline{v}}$  Konfiguration vor, wobei  $\underline{v}$  das Loch im Valenzband kennzeichnet. Da im Grundzustand  $\Delta$  allerdings größer als die Hybridisierungsenergie  $V$  ist, kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Im Endzustand des 3d-XPS ergibt sich die „charge-transfer“-Energie der Konfigurationen  $3d^9 4f^1$  und  $3d^9 4f^2_{\underline{v}}$  als  $\Delta - U_{fc}$  und ist somit kleiner als die Hybridisierungsenergie  $V$ . Aus diesem Grund kommt es zu einer starken Hybridisierung zwischen den  $3d^9 4f^1$ - und  $3d^9 4f^2_{\underline{v}}$ -Konfigurationen und somit zu bindenden und antibindenden Zuständen. Das Ergebnis sind zwei Photoemissionslinien im XPS Spektrum.

Um die 3d XPS-Spektren der Seltenerdsesquioxide und -dioxide theoretisch zu beschreiben, müssen zwei unterschiedliche Mechanismen berücksichtigt werden: die Hybridisierung im Grundzustand und die Hybridisierung der Endzustände.

Für die Sesquioxide  $Ce_2O_3$  und  $Pr_2O_3$  besteht der Grundzustand aus einer reinen  $|4f^n\rangle$  Konfiguration, wobei für Cer  $n = 1$  und Praseodym  $n = 2$  ist. Der Endzustand hingegen besteht aus

den bindenden und antibindenden Zuständen der  $|4f^n \underline{c}\rangle$  und  $|4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}\rangle$  Konfigurationen, wobei das  $\underline{c}$  ein Loch im Rumpfniveau darstellt. Die resultierenden Zustände können als

$$|f_1\rangle = a|4f^n \underline{c}\rangle + b|4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}\rangle \quad (2.14)$$

$$|f_2\rangle = a|4f^n \underline{c}\rangle - b|4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}\rangle \quad (2.15)$$

geschrieben werden.

Anders verhält es sich bei den Dioxiden  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$ . Klassisch betrachtet müsste Cer sowie Praseodym in einer vierwertigen Valenz vorliegen und somit den Grundzustand  $|4f^n\rangle$  besitzen, wobei für Cer  $n = 0$  und Praseodym  $n = 1$  ist. Analysen von Kotani et. al. zeigen jedoch, dass der Grundzustand eine kovalente Mischung der Konfigurationen  $|4f^n\rangle$  und  $|4f^{n+1}\rangle$  ist und als

$$|g\rangle \approx a|4f^n\rangle + b|4f^{n+1} \underline{v}\rangle \quad (2.16)$$

mit  $|a|^2 \approx |b|^2$ , geschrieben werden kann. Daraus ergeben sich drei unterschiedliche Endzustände

$$|f_1\rangle \approx |4f^n \underline{c}\rangle \quad (2.17)$$

$$|f_2\rangle \approx c|4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}\rangle + d|4f^{n+2} \underline{v}^2 \underline{c}\rangle \quad (2.18)$$

$$|f_3\rangle \approx d|4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}\rangle - c|4f^{n+2} \underline{v}^2 \underline{c}\rangle, \quad (2.19)$$

mit  $|c|^2 \approx |d|^2$ . Somit ergeben sich im XPS 3d Spektrum der Dioxide jeweils drei Peaks für die  $3d_{3/2}$  und  $3d_{5/2}$  Konfigurationen.

## 2.2 XRD - Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD<sup>6</sup>), auch Röntgenbeugung genannt, ist ein wichtiges Verfahren zur zerstörungsfreien Untersuchung der Struktur langreichweitig geordneter periodischer Systeme, wie z.B. Kristalle. Weil die Wellenlänge der Röntgenstrahlen in der Größenordnung atomarer Gitterabstände liegt ( $\lambda_{\text{X-ray}} \approx 1 \text{ \AA}$ ), kommt es bei Streuung an solchen Systemen zu Interferenzeffekten der gestreuten Wellen. Dadurch können Beugungsmaxima hoher Intensität entstehen, die auch als BRAGG-Reflexe bezeichnet werden.

Eine Beschreibung des Effekts liefert die BRAGG-Bedingung

$$2d_{\text{hkl}} \sin(\theta) = n\lambda, \quad (2.20)$$

die die Streuung an periodischen Kristallgittern als Reflexion der einfallenden Strahlen an Netzebenen beschreibt. Hier ist  $d_{\text{hkl}}$  der Netzebenenabstand,  $\theta$  der Winkel zwischen den Netzebenen und dem einfallenden und reflektierten Strahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und  $n = 1, 2, 3, \dots$  die Beugungsordnung.

Als Folge des Gangunterschiedes der an unterschiedlichen parallelen Netzebenen reflektierten Wellen entsteht ein Interferenzmuster. Beträgt dieser Gangunterschied genau das Vielfache der Wellenlänge des einfallenden Strahls, so kommt es zu konstruktiver, ansonsten zu destruktiver Interferenz der gestreuten Wellen (vgl. Abb. 2.6). Aus der BRAGG-Gleichung wird ersichtlich, dass es nur für bestimmte Winkel Beugungsmaxima geben kann.

<sup>6</sup> X-ray diffraction.

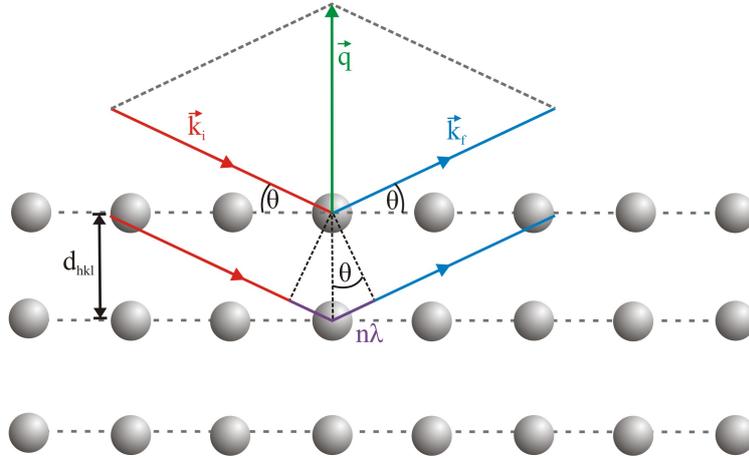


Abbildung 2.6: BRAGG'sche Reflexionsbedingung an periodisch angeordneten Netzebenen mit Abstand  $d_{hkl}$ . Der Winkel  $\theta$  ist der Einfallswinkel der Welle  $\vec{k}_i$ , sowie Ausfallswinkel der gestreuten Welle  $\vec{k}_f$ . Die Orientierung des Streuvektors  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  ist senkrecht zu den Netzebenen. Bei einem Gangunterschied von  $n\lambda$  der an unterschiedlichen Netzebenen reflektierten Wellen kommt es zu konstruktiver Interferenz.

Eine äquivalente Formulierung der BRAGG-Bedingung liefern die LAUE-Gleichungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \tag{2.21}$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \tag{2.22}$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi l. \tag{2.23}$$

Hier ist  $\vec{k}_i$  der Wellenvektor der einfallenden und  $\vec{k}_f$  der Wellenvektor der gebeugten Strahlung. Die Differenz  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  ist der so genannte Streuvektor und  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  die primitiven Gittervektoren. BRAGG-Reflexe entstehen bei ganzzahligen Werten von  $h$ ,  $k$  und  $l$ . Dabei sind  $h$ ,  $k$  und  $l$  die MILLERSchen Indizes, die zur Kennzeichnung der Netzebenen im Kristall dienen.

Sowohl die BRAGG-, als auch die LAUE-Gleichung beschreiben nur die Richtungen der konstruktiven Interferenz der an einem periodischen Gitter gebeugten Wellen. Die relative Intensität der einzelnen BRAGG-Reflexe hängt von der Einheitszelle, dem Streuvermögen der Atome sowie der Temperatur des Kristalls ab. Nach kinematischer Beugungstheorie gilt für die Intensität der gebeugten Strahlung

$$I \propto I_0 |A|^2 = I_0 |G|^2 |F|^2, \tag{2.24}$$

wobei  $I_0$  die Intensität der einfallenden Strahlung und  $A$  die Streuamplitude ist. Diese setzt sich zusammen aus dem Gitterfaktor  $G$ , der aus der Kristallsymmetrie resultiert und dem Strukturfaktor  $F$ , der den Aufbau der Einheitszelle berücksichtigt. So kann z.B. die innere Struktur der Einheitszelle zu destruktiver Interferenz an bestimmten BRAGG-Reflexen führen. Eine Ausführliche Darstellung der Röntgendiffraktometrie und der damit verbundenen Effekte ist in [24, 25] zu finden.

Betrachtet man die Intensitätsverteilung der gebeugten Strahlung, so lassen sich auch Aussagen über die Kristallitgröße treffen. Da die periodisch angeordneten Netzebenen wie ein optisches

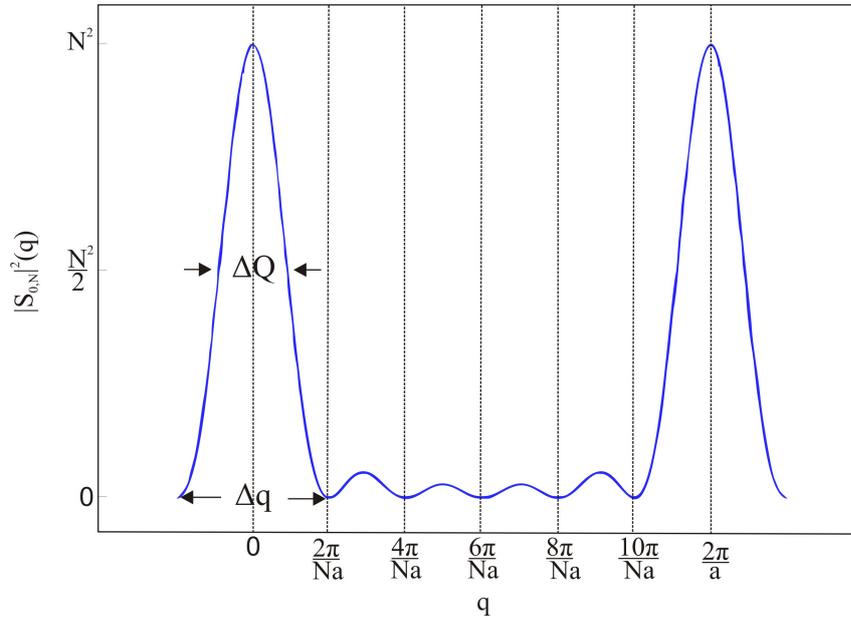


Abbildung 2.7: Exemplarische Darstellung der N-Spalt-Funktion für  $N = 6$ . Zwischen den Hauptmaxima der Intensität  $N^2$  befinden sich jeweils  $N - 2$  Nebenmaxima, auch LAUE-Oszillationen genannt, mit dem Abstand  $\Delta q/2 = 2\pi/(Na)$ . Die Halbwertsbreite ist  $\Delta Q$ .

Gitter wirken, kann die Intensitätsverteilung vereinfacht durch die N-Spalt-Funktion (vgl. Abb. 2.7) beschrieben werden. Für die gebeugte Intensität gilt

$$|S_{0,N}(\vec{q})|^2 = \frac{\sin^2(N\vec{q} \cdot \vec{a}/2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a}/2)}. \quad (2.25)$$

Diese Verteilung (vgl. Abb. 2.7) zeigt ausgeprägte Hauptmaxima der Intensität  $N^2$  bei Vielfachen von  $2\pi/a$ . Dazwischen befinden sich jeweils  $N - 2$  Nebenmaxima, auch LAUE-Oszillationen genannt, mit dem Abstand  $2\pi/(Na)$ . Die Ausprägung der LAUE-Oszillationen nimmt mit größerer Fehlordnung des Kristallgitters ab.

Die Kristallitgröße  $D_{\text{Krist}} = Na$  lässt sich aus der Anzahl der LAUE-Oszillationen bestimmen. Weisen diese aufgrund einer hohen Defektdichte eine schwache Ausprägung auf, so lässt sich die Kristallitgröße alternativ nach der SCHERRER-Formel

$$D_{\text{Krist}} = Na = \xi \frac{2\pi}{\Delta Q} \quad (2.26)$$

aus der Halbwertsbreite  $\Delta Q$  berechnen. Dabei ist  $\xi$  der SCHERRER-Faktor, der die Halbwertsbreite mit der Gesamtbreite  $\Delta q = 4\pi/(Na)$  des Hauptmaximums ins Verhältnis setzt  $\Delta Q = \xi \Delta q/2$ .

## 2.3 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED<sup>7</sup>) ist ein wichtiges Hilfsmittel, um Struktur und Ordnung von Kristalloberflächen zu untersuchen. Die einzelnen LEED-Reflexe kommen analog zu XRD durch konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronenwellen zustande und bilden

<sup>7</sup> Low energy electron diffraction.

so einen Schnitt durch das reziproke Gitter der untersuchten Oberfläche auf einem Leuchtschirm ab.

Die Oberflächensensitivität wird durch die Eindringtiefe von nur wenigen Atomlagen aufgrund des großen Streuquerschnitts der Elektronen gewährleistet. Auch die DE-BROGLIE-Wellenlänge der niedernergetischen Elektronen (typischerweise  $10 \text{ eV} < E < 500 \text{ eV}$ ) liegt im Bereich von etwa  $1 \text{ \AA}$  und somit in der Größenordnung atomarer Gitterabstände.

Die Position und Anordnung der Beugungsreflexe erlaubt Rückschlüsse auf die laterale Translationsymmetrie des Kristallgitters, d.h. auf Größe und Gestalt der Einheitszelle im realen Raum. Konstruktive Interferenz tritt dabei gemäß der LAUE-Gleichungen (2.21) und (2.22) auf, welche sich mittels der EWALD-Konstruktion veranschaulichen lassen (vgl. Abb. 2.8). Gleichung (2.23) entfällt aufgrund der 2-dimensionalen Ausdehnung der Oberfläche. Beugungsreflexe entstehen, wenn reziproke Gitterpunkte auf der Schale der EWALD-Kugel liegen. Dabei ist die Oberfläche der EWALD-Kugel, deren Radius dem Betrag  $|\vec{k}_i|$  des Wellenvektors entspricht, durch einen Satz aller möglichen Wellenvektoren  $\vec{k}_f$  des gestreuten Strahls definiert, wobei bei elastischer Streuung  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  gilt.

Betrachtet man statt des Kristallvolumens die Oberfläche, so gibt es zwar in Richtung des Kristallvolumens weitere Streuzentren, entgegengesetzt in Richtung des Vakuums liegen diese allerdings unendlich weit weg. Als Konsequenz rücken die Beugungsreflexe im reziproken Raum unendlich nah zusammen. Es entstehen Beugungsstangen.

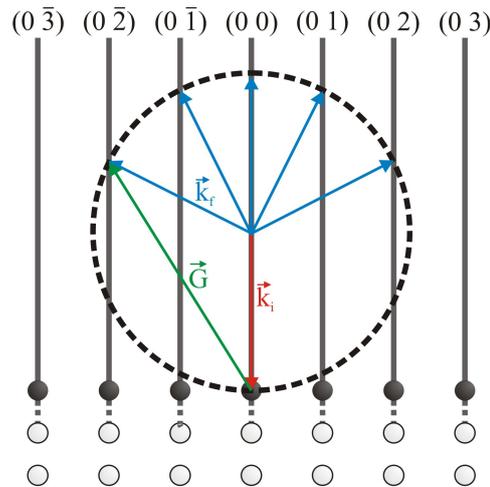


Abbildung 2.8: 2-D EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche.  $\vec{G}$  ist der reziproke Gittervektor,  $\vec{k}_i$  der Wellenvektor der einfallenden und  $\vec{k}_f$  der Wellenvektor der gestreuten Welle. Die EWALD-Kugel (gestrichelte Linie) ist durch einen Satz aller möglichen Positionen des Wellenvektors  $\vec{k}_f$  des gestreuten Strahls definiert. An den Schnittpunkten der Beugungsstangen (durchgezogene Linien) mit der EWALD-Kugel entstehen Beugungsreflexe, die mit der LEED-Apparatur dargestellt werden können.

Während der Wellenvektor der einfallenden Strahlung im Volumen diskrete Werte annehmen muss, um in vertikaler Richtung die Streuzentren zu erreichen, schneiden die Beugungsstangen die Oberfläche der EWALD-Kugel für kontinuierliche Werte des Wellenvektors bzw. der Energie der Elektronen. Mit steigender Energie der Elektronenwellen vergrößert sich der Radius der EWALD-Kugel, so dass mehr Stangen geschnitten werden. Dadurch treten mehr LEED-Reflexe

auf, die immer näher zum Zentrum der BRILLOUIN-Zone zusammenlaufen. In Abbildung 2.8 ist die EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche in einem zweidimensionalen Querschnitt gezeigt.

## 2.4 Plasma

Als Plasma bezeichnet man ein teilweise ionisiertes Gas bestehend aus frei beweglichen positiven, negativen und neutralen Ladungsträgern. Hinzu kommt eine große Anzahl angeregter Molekül- und Atomzustände, die unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung zum Grundzustand zurückkehren, was zum charakteristischen Leuchten des Plasmas führt. Die Gesamtheit des Teilchensystems ist elektrisch neutral.

Die Einsatzgebiete von Plasmen sind sehr vielfältig. In der Oberflächentechnik werden diese z.B. zum Plasmaätzen oder zur plasmainduzierten Materialabscheidung (PECVD<sup>8</sup> und Plasmapolymerisation) verwendet. Des Weiteren wird die Plasmabehandlung zur Oberflächenmodifizierung (z.B. Aufrauen), Oberflächenhärtung, aber auch Reinigung oder, wie in dieser Arbeit, zur Plasmaoxidation eingesetzt [26].

### 2.4.1 Eigenschaften und Kenngrößen von Plasmen

Plasmen können unter unterschiedlichen Bedingungen vorliegen und in einer Vielzahl von Erscheinungsformen auftreten. Die Unterscheidungsparameter sind die Elektronenenergie  $k_B T_e$ , die Neutralteilchendichte  $n_n$ , die Ionendichte  $n_i$ , die Elektronendichte  $n_e$  und der daraus folgende Ionisationsgrad

$$\eta = \frac{n_e}{n_e + n_n}. \quad (2.27)$$

Es wird im Wesentlichen zwischen Hochtemperatur- und Niedertemperaturplasmen unterschieden. Zu den Hochtemperaturplasmen zählen z.B. stellare und technische Fusionsplasmen. Ihr Ionisationsgrad beträgt  $\eta \sim 1$  und die Ionen und Elektronen befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Die Energie der Teilchen  $k_B T_i = k_B T_e$  beträgt ca. 1-2 keV [27].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich mikrowellenangeregte Plasmen im Druckbereich zwischen 0.1 - 1 mbar verwendet. Diese können, wie die meisten Niedertemperaturplasmen, zu der Kategorie der schwach ionisierten Plasmen zugeordnet werden. Der Ionisationsgrad liegt in mikrowellenangeregten Entladungen bei maximal 25% und die Elektronendichte  $n_e$  zwischen  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  und einigen  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [28].

Im Gegensatz zu den Hochtemperaturplasmen herrscht in Niedertemperaturentladungen kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Teilchengruppen (Ionen, Elektronen, angeregten Neutralteilchen etc.). Aus diesem Grund wird in solchen Plasmen zwischen Elektronen- ( $k_B T_e$ ), Ionen- ( $k_B T_i$ ), und Neutralteilchenenergie ( $k_B T_n$ ) unterschieden. Die Elektronenenergie  $k_B T_e$  beträgt für mikrowellenangeregte Plasmen typischerweise 1 - 5 eV [29]. Die Ionenenergie  $k_B T_i$  liegt bei 0.03 - 0.3 eV [30]. Allgemein gilt  $k_B T_n \leq k_B T_i \ll k_B T_e$ .

Die Größe  $\lambda_D$  ist die so genannte totale DEBYE-Länge. Sie definiert die Abschirmlänge des Plasmas, auf welcher das Potential einer lokalen Überschussladung auf das 1/e-fache abgefallen ist.

<sup>8</sup> Plasma-enhanced chemical vapor deposition.

Diese wird in Niederdruckplasmen durch die Elektronentemperatur  $T_e$  und -dichte  $n_e$  bestimmt. Es gilt [31]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}}, \quad (2.28)$$

wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $e$  die Elektronenladung und  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante ist.

Eine grundlegende Plasmaeigenschaft besteht darin, dass es bis zu einem Volumen  $V \geq \lambda_D^3$  elektrisch neutral ist. Dies wird als Quasineutralität bezeichnet und hat zur Folge, dass jeder durch eine Störung verursachte Ladungsträgerüberschuß aufgrund der hierdurch hervorgerufenen starken elektrischen Felder wieder ausgeglichen wird. Gerät ein Plasma in Kontakt mit einer Begrenzung, so bildet sich eine Randschicht zwischen dem Plasmakörper und der Wand. Diese Randschicht weist Abweichungen von der Quasineutralität auf, so dass elektrostatische Felder existieren können. Die Schichtdicke beträgt einige DEBYE-Längen.

### 2.4.2 Reaktionen im Sauerstoffplasma

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Sauerstoffplasma zum Oxidieren der untersuchten Praseodymoxid- und Ceroxidschichten eingesetzt. Neben den Elektronen und positiven Ionen enthält ein Sauerstoffplasma mehrere Spezies, die von besonderer Bedeutung für den Oxidationsprozess sind. Zu diesen sogenannten reaktiven Sauerstoffspezies (ROS<sup>9</sup>), gehören unter anderem der atomare Sauerstoff O, negative Sauerstoffatome O<sup>-</sup>, sowie metastabile Sauerstoffatome O\* und -moleküle O<sub>2</sub><sup>\*</sup>. In Tabelle 2.1 sind die häufigsten Reaktionen, die zur Erzeugung bzw. Vernichtung dieser Spezies führen dargestellt [32].

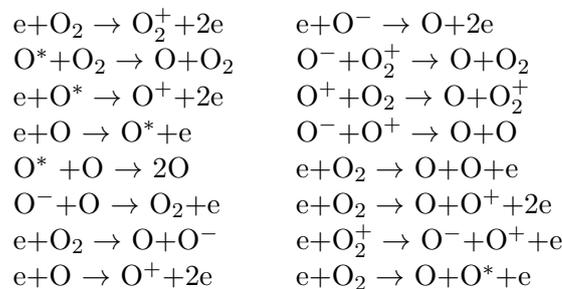


Tabelle 2.1: Aufstellung der häufigsten Reaktionen im Sauerstoffplasma, die zur Erzeugung bzw. zum Abbau der reaktiven Sauerstoffspezies führen. O\* kennzeichnet metastabile Sauerstoffatome im Singulett-Zustand.

Der atomare Sauerstoff ist ein Biradikal, das über zwei ungepaarte Elektronen in der Valenzschale verfügt. Im Gegensatz zu Sauerstoffmolekülen muss jedoch beim Einbau in das Kristallgitter die Dissoziationsenergie nicht mehr aufgebracht werden, was in einem hohen Reaktionsvermögen resultiert.

Auch metastabile Sauerstoffspezies O\* spielen aufgrund ihrer Fähigkeit Energie zu speichern und verzögert in chemische Reaktionskanäle umzulenken eine wichtige Rolle bei der Plasmaoxidation. Diese entstehen, wenn Sauerstoffatome bzw. -moleküle z.B. durch Elektronenstöße aus dem Grundzustand angeregt werden (vgl. Tab. 2.1). Die Lebensdauer metastabiler Teilchen ist nur

---

<sup>9</sup> Reactive oxygen species.

durch die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen begrenzt. Da metastabiler Sauerstoff sich bevorzugt im Singulett-Zustand befindet, kann ein Elektronenpaar direkt in ein  $2p_z$ -Orbital aufgenommen werden, ohne den Spin eines Elektrons wechseln zu müssen. Dies führt zu einer kleineren Aktivierungsenergie und dadurch zu höherer Reaktivität. Neben angeregten Sauerstoffatomen  $O^*$  sind in einem Sauerstoffplasma auch metastabile Sauerstoffmoleküle enthalten. Jedoch ist die Anregungsenergie der Moleküle mit 4.5 eV doppelt so groß wie die der Sauerstoffatome (2.25 eV), folglich fällt der Anteil dieser Spezies gering aus [32]. Wie Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, haben auch negative Sauerstoffionen einen starken Einfluss auf die Reaktionskinetik. Diese begünstigen zum einen den Abbau des atomaren Sauerstoffs, können aber auch zur Oxidation der Probe beitragen.

Die Ratenkoeffizienten und somit die Anteile der einzelnen Spezies sind von den Teilchenenergien im Plasma abhängig und können durch die äußeren Parameter des Plasmas wie Druck, Gasfluss und Mikrowellenleistung variiert werden. Experimentelle Messungen der Teilchendichten der einzelnen Spezies erweisen sich als technisch anspruchsvoll. Das gebräuchlichste Verfahren zur Messung negativer Sauerstoffatome stellt das „Photodetachment“ dar [33]. Teilchendichten neutraler Sauerstoffatome im metastabilen bzw. Grundzustand können durch Fluoreszenzmessungen der emittierten Photonen bei Bestrahlung des Plasmas mit Laserstrahlung gewonnen werden.



---

## 3 Materialsystem

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen und gibt einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Substrate und Adsorbate.

### 3.1 Silizium

Silizium ist ein Halbmetall der vierten Hauptgruppe und kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von  $5.431 \text{ \AA}$  [34]. Die Einheitszelle enthält somit acht Siliziumatome und ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Als Substrat dienen in dieser Arbeit schwach Bor-dotierte Siliziumwafer mit einer (111)-Orientierung und einer Dicke von  $(525 \pm 15) \mu\text{m}$ . Die Fehlneigung der Wafer beträgt  $0.35^\circ \pm 0.15^\circ$  und ist bevorzugt in  $(1\bar{1}0)$ -Richtung orientiert. Der spezifische Widerstand liegt bei 5 bis  $15 \Omega\text{cm}$ . Im unrekonstruierten Zustand besitzt die (111)-Silizium-Oberfläche eine rhomboedrische Einheitszelle mit einer lateralen Gitterkonstanten von  $3.840 \text{ \AA}$ . Die vertikale Gitterkonstante beträgt hingegen  $3.135 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 3.1) [35].

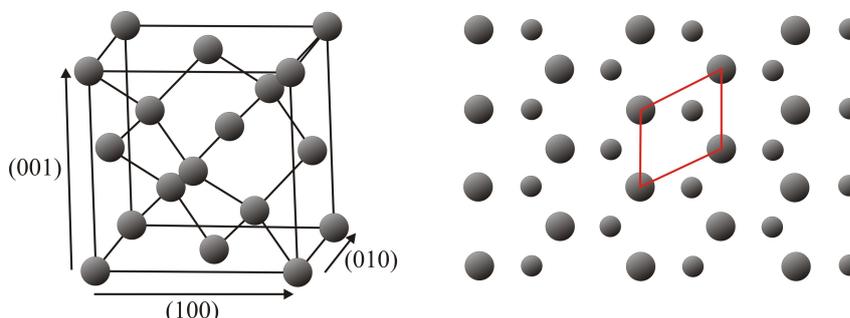


Abbildung 3.1: a) Dreidimensionale Einheitszelle von Silizium mit den entsprechenden Raumrichtungen. b) Unrekonstruierte Si(111)-Oberflächeneinheitszelle. Die großen Atome befinden sich in der ersten, die kleinen Atome in der zweiten Atomlage. Die Oberflächeneinheitszelle ist rot gekennzeichnet. Entnommen aus [25].

Je nach Präparation bildet sich auf der Si(111)-Oberfläche entweder die (2x1)- oder die (7x7)-Überstruktur aus [36]. Die Rekonstruktion zu einer (2x1)-Struktur findet nach Spalten bei Raumtemperatur im UHV und zu einer (7x7)-Struktur nach thermischer Behandlung des Substrates bei Temperaturen zwischen  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Zur Abscheidung von Praseodymoxid bzw. Ceroxid wird die Si(7x7)-Oberfläche verwendet. Die Oberflächeneinheitszelle dieser Struktur ist sieben Mal größer als die der unkonstruierten Si(111)-Oberfläche und besitzt eine Gitterkonstante von  $27.19 \text{ \AA}$ . Zur Beschreibung dieser Einheitszelle verwendet man häufig das sogenannte DAS<sup>1</sup>-Modell. In diesem Modell besteht die (7x7)-Oberflächeneinheitszelle aus insgesamt 102 Atomen und kann mit 9 Dimeren, 12 Adatomen und einem Stapelfehler auf der linken Hälfte beschrieben werden (vgl. Abb. 3.2).

---

<sup>1</sup> Dimer adatom stacking-fault-modell.

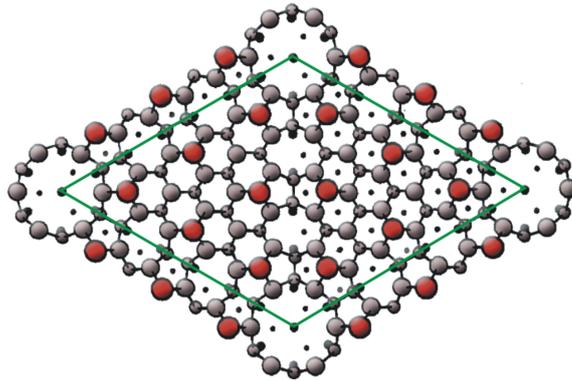


Abbildung 3.2: Aufsicht auf die rekonstruierte (7x7)-Überstruktur des Siliziums. Die Einheitszelle ist durch die grüne Linie gekennzeichnet und die Adatome sind rot dargestellt. Entnommen aus [25].

### 3.2 Praseodymoxid

Metallisches Praseodym ist ein Element der seltenen Erden mit der Ordnungszahl 59 und gehört damit zu der Gruppe der Lanthanoide. Als Oxid vorliegend sind mehrere Phasen unterschiedlicher Stöchiometrien von  $\text{PrO}_{1.5}$  bis  $\text{PrO}_2$  bekannt, wobei die Praseodymionen in den Oxidationsstufen  $\text{Pr}^{4+}$  und  $\text{Pr}^{3+}$  vorkommen können [37]. An Luft stellt  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  die stabilste Phase dar.

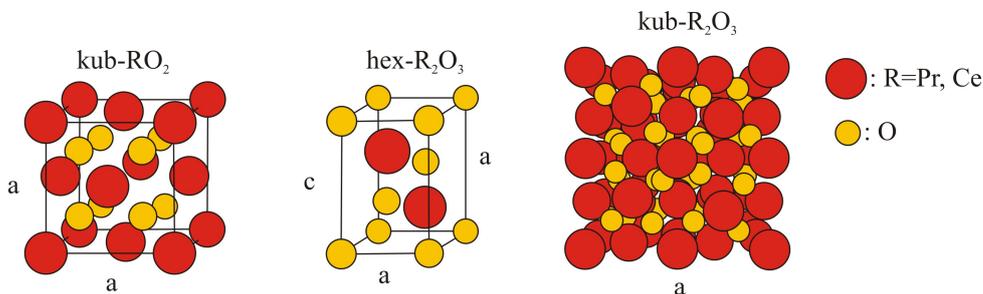


Abbildung 3.3: Einheitszellen des kubischen  $\text{RO}_2$ , des hexagonalen  $\text{R}_2\text{O}_3$  und des kubischen  $\text{R}_2\text{O}_3$ , wobei  $\text{R} = \text{Pr, Ce}$  ist. Entnommen aus [25].

Abbildung 3.3 zeigt die drei in der Literatur am häufigsten genannten Basisstrukturen von Praseodymoxid: kubisches  $\text{PrO}_2$  (kub- $\text{PrO}_2$ ), kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) und hexagonales  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ).  $\text{PrO}_2$  ist die Phase in der Praseodym in dem höchsten Oxidationszustand vorliegt. Es kristallisiert in der Fluoritstruktur mit vier Praseodym- und acht Sauerstoffatomen in der Einheitszelle und einer Gitterkonstanten von  $a = 5.384 \text{ \AA}$ . Somit besitzen alle Pr-Ionen die Oxidationsstufe  $\text{Pr}^{4+}$ .

Hexagonales und kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  sind hingegen die Phasen, die nur Pr-Ionen im Zustand  $\text{Pr}^{3+}$  enthalten und somit den geringsten Sauerstoffanteil besitzen. Das hexagonale  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  besteht aus zwei Praseodym und drei Sauerstoffatomen pro Einheitszelle und hat die Gitterkonstanten  $a = 3.859 \text{ \AA}$  und  $c = 6.013 \text{ \AA}$ . Kubisches  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  weist eine Bixbyitstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 11.152 \text{ \AA}$  auf. Diese Struktur lässt sich aus der Fluoritstruktur gewinnen, indem man ein Viertel aller Sauerstoffatome entfernt. Die Einheitszelle enthält 32 Praseodym- und 48 Sauerstoffatome.

Des Weiteren existieren zusätzlich wohldefinierte stöchiometrische, sowie nicht stöchiometrische Praseodymoxidphasen zwischen  $\text{PrO}_{1.5}$  und  $\text{PrO}_2$  (vgl. Abb. 3.4). Diese lassen sich durch die homologe Serie  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  mit  $n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, 16, \infty$  beschreiben. Zusätzlich gibt es eine Reihe an intermediären Phasen, die nicht zu der homologen Reihe gehören z.B.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Pr}_5\text{O}_9$ . Die Kristallstruktur dieser Phasen besteht im Wesentlichen aus einem Fluoritgitter des kub- $\text{PrO}_2$  mit periodisch angeordneten Sauerstofffehlstellen [37].

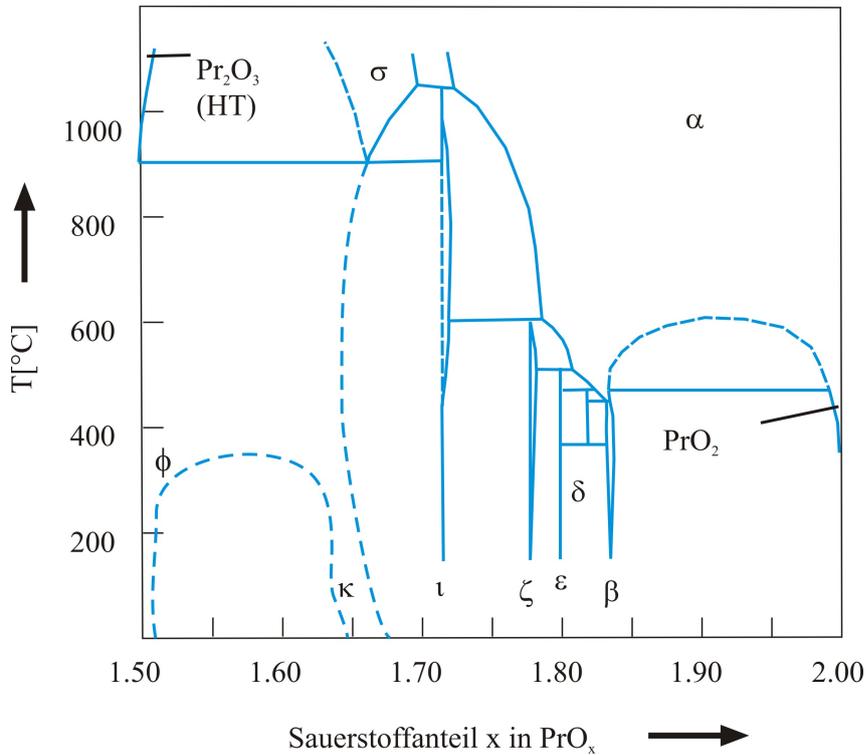


Abbildung 3.4: Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids. Entnommen aus [38].

### $\text{PrO}_x$ auf Si(111)

Während der Abscheidung von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  auf Silizium(111) wächst bevorzugt das hexagonale  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in (0001)-Richtung auf, denn die laterale Gitterfehlانpassung ist in diesem Fall mit  $\epsilon = 0.5\%$  geringer als die des kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ (111) mit  $\epsilon = 2.7\%$ . Durch anschließendes Tempern in Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre kann der Phasenübergang zu kubischem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{PrO}_{2-\Delta}$  herbeigeführt werden (vgl. Kap. 4.5) [39]. Das  $\Delta$  kennzeichnet dabei Abweichungen des Sauerstoffanteils, die aus Sauerstofffehlstellen im Fluoritgitter resultieren. Das stöchiometrische  $\text{PrO}_2$  konnte bis heute nur durch anschließende Behandlung der  $\text{PrO}_{2-\Delta}$ -Schichten im Radiofrequenzplasma gewonnen werden [17].

### 3.3 Ceroxid

Cer ist ein Element der seltenen Erden mit der Ordnungszahl 58 und gehört somit zu der Gruppe der Lanthanoide. Im oxidierten Zustand kann Cer je nach Stöchiometrie die Oxidationsstufen  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  annehmen, aber auch gemischte Valenzzustände sind möglich.

Das Cerdioxid  $\text{CeO}_2$  ist dabei die Phase mit dem höchsten Sauerstoffanteil, so dass alle Cer-Ionen

im Zustand  $\text{Ce}^{4+}$  vorliegen. Diese Phase kristallisiert analog zu kub- $\text{PrO}_2$  in der Fluoritstruktur. Die Gitterkonstante beträgt  $a = 5.411 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 3.3) [38].

In der Phase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  hingegen liegen alle Cer-Ionen im Zustand  $\text{Ce}^{3+}$  vor, was dem niedrigsten Oxidationszustand entspricht. Hier besitzt das  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten  $a = 3.891 \text{ \AA}$  und  $c = 6.059 \text{ \AA}$ . Zwar kann das Ceroxid auch in der kubischen Struktur mit  $a = 11.16 \text{ \AA}$  vorkommen, stellt aber mit  $\text{CeO}_{1.53-1.5}$  eine nicht stöchiometrische Phase dar (vgl. Abb. 3.3) [38].

In dem Zusammensetzungsbereich von  $\text{CeO}_y$  mit  $1.5 < y < 2$  können mehrere stöchiometrische, sowie nicht stöchiometrische Phasen auftreten (vgl. Abb. 3.5). Diese können analog zu Praseodymoxid durch die homologe Serie  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$  mit  $n = 4, 7, 11$  beschrieben werden [37]. Die Iota-Phase mit  $n = 7$  ist bis heute die einzige Ceroxid-Phase, deren Struktur durch Neutronenstreuung untersucht und nachgewiesen werden konnte [40].  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  besitzt eine hexagonale Volumeneinheitszelle mit den Gitterkonstanten  $a = 6.79 \text{ \AA}$  und  $c = 9.67 \text{ \AA}$  und kann als rhomboedrische Defekt-Fluoritstruktur beschrieben werden [38]. Bekannte intermediäre Phasen, die nicht zu der homologen Reihe gehören, sind  $\text{Ce}_{19}\text{O}_{34}$  und  $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$  [37]. Phasen mit  $\text{CeO}_y$  mit  $y < 2$  sind im allgemeinen nicht stabil an Luft und oxidiert in kurzer Zeit zu  $\text{CeO}_2$ , welches an Luft die stabilste Phase darstellt.

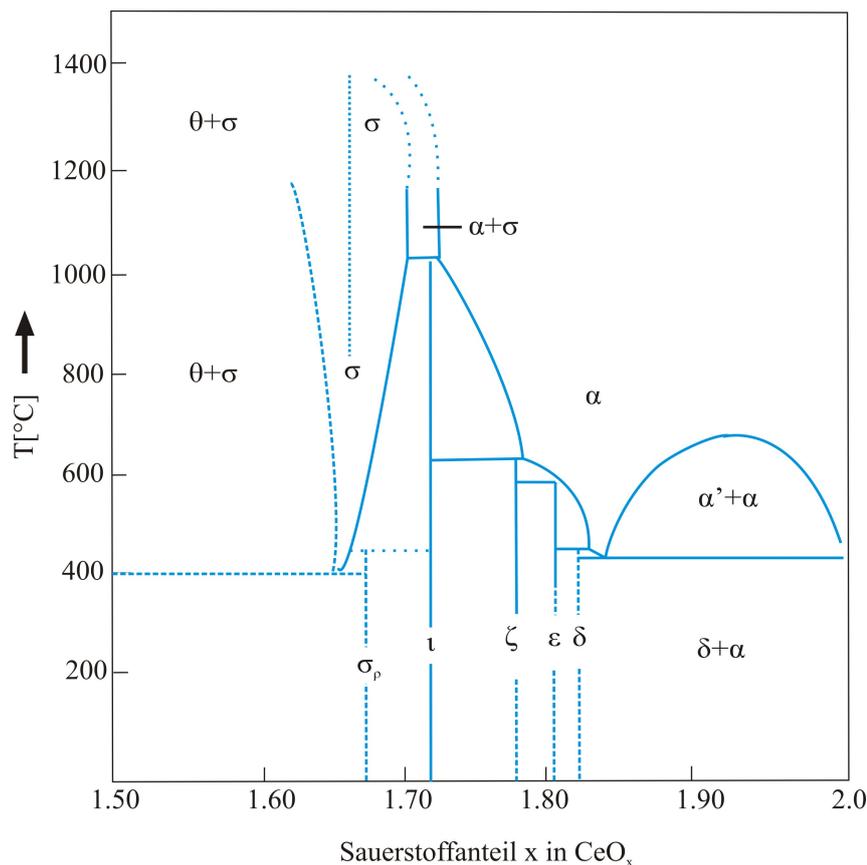


Abbildung 3.5: Partielles Phasendiagramm des Ceroxids. Entnommen aus [38]

### $\text{CeO}_x$ auf Si(111)

Das kubische  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (111) kann durch reaktives Aufdampfen des metallischen Cers in einer dün-

nen Sauerstoffatmosphäre auf Si(111) abgeschieden werden. An Luft findet eine vollständige Umwandlung der Schichten in kubisches Typ-B orientiertes  $\text{CeO}_2(111)$  statt [41].

Bei der Abscheidung von  $\text{CeO}_2$  auf Si(111) wächst bevorzugt das kubische  $\text{CeO}_2$  auf. Um die Bildung einer amorphen Grenzsicht durch Oxidation des Si-Substrates zu vermeiden und die Bildung wohlgeordneter Filme zu erreichen, wird zusätzlich eine dünne „Buffer“-Schicht zwischen Si(111) und  $\text{CeO}_2$  aufgedampft. Das in der Vergangenheit oft verwendete  $\text{CaF}_2$  wurden aufgrund der Diffusion von Fluor in die Schicht durch  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ersetzt [42]. Dadurch wird eine Abscheidung von ausschließlich Typ-B orientierten kubischen  $\text{CeO}_2(111)$  ermöglicht [43].



## 4 Experimentelle Grundlagen

Um Verunreinigungen bzw. Reaktionen der untersuchten Probenoberflächen zu vermeiden, werden die Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) durchgeführt. Des Weiteren können nur so Energieverluste der im XPS und LEED gemessenen Elektronen durch Wechselwirkungen mit Restgasatomen vermieden werden.

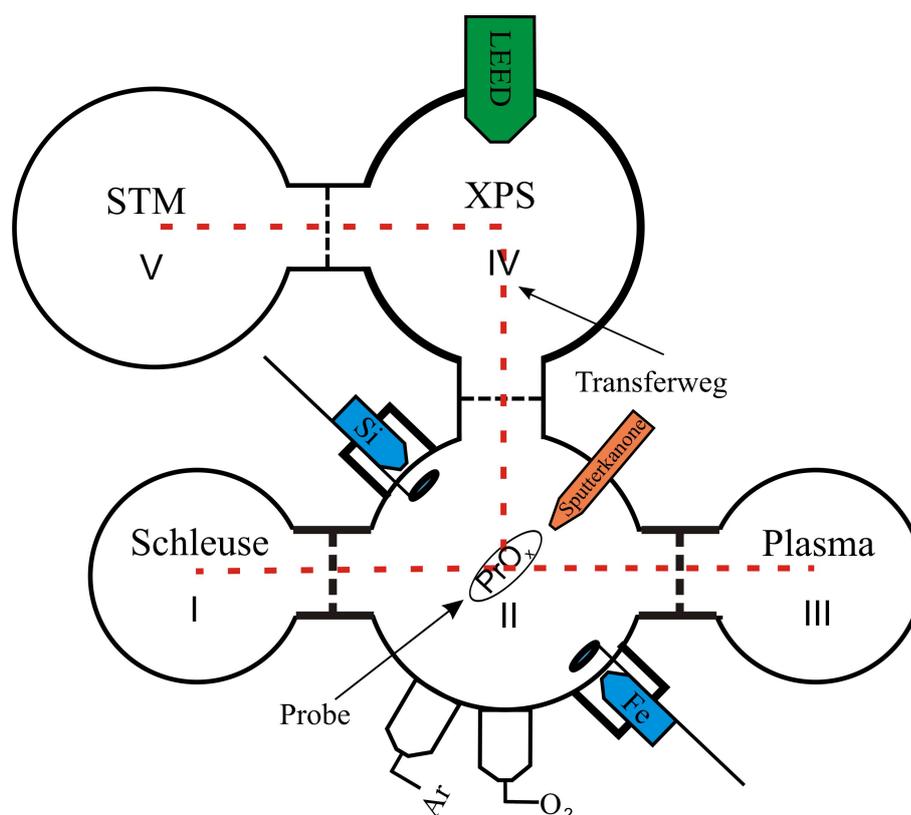


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur. Diese besteht aus fünf einzelnen Kammern, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Die Proben können durch ein Transfersystem von einer Kammer in die nächste befördert werden. Entnommen aus [12].

Die verwendete UHV-Apparatur (Abb. 4.1) ist aus VA-Stahl gefertigt und besteht aus fünf einzelnen Rezipienten, die durch Plattenventile voneinander getrennt sind. Die Proben können durch ein Transfersystem von Kammer zu Kammer befördert werden. Der Druckbereich von  $p < 10^{-9}$  mbar wird durch ein für jede Kammer separates Pumpensystem erreicht. Die Arbeitsbereiche der einzelnen Pumpen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. In den Kammern (II) und (IV) besteht die Möglichkeit die Proben mittels Elektronenstoßheizung zu heizen. Dies wird durch Anlegen einer negativen Spannung an ein stromdurchflossenes Filament realisiert. Dabei befindet sich das Filament direkt hinter dem Probenhalter, so dass die emittierten Elektronen auf diesen beschleunigt werden. Die Temperatur kann durch Variation des Stroms und der angelegten Spannung eingestellt und mit einem am Manipulator angebrachten Thermoelement gemessen werden.

Die einzelnen Messapparaturen sowie die Messbedingungen und Probenpräparation werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

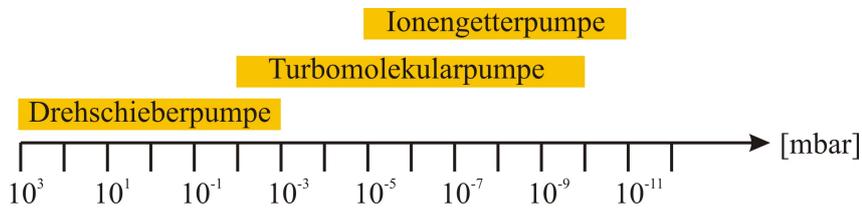


Abbildung 4.2: Arbeitsbereich verschiedener Pumpen. Entnommen aus [25].

## 4.1 LEED-Apparatur

Die verwendete LEED-Apparatur ist vom Typ ErLEED 150 der Firma SPECS. Gesteuert wird die Apparatur über eine Kontrolleinheit ErLEED 1000A, die erlaubt Elektronenenergien von 0 bis 1000 eV einzustellen. Die gebeugten Elektronen werden durch eine 3-Gitter-LEED-Optik auf einem Leuchtschirm abgebildet (vgl. Abb. 4.3). Das erste Gitter befindet sich dabei auf Erdpotential und dient zur Erzeugung eines feldfreien Raums zwischen Probe und Gitter. An das mittlere Gitter hingegen ist eine negative Spannung angelegt, um inelastisch gestreute Elektronen zu filtern und so das Untergrundsignal zu minimieren. Das letzte Gitter ist wiederum geerdet, um das Potential des zweiten Gitters abzuschirmen.

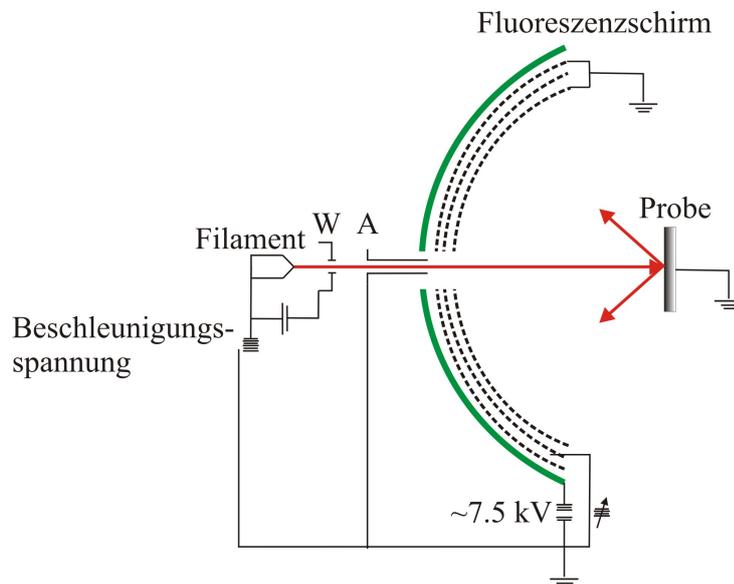


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau einer 3-Gitter-LEED-Optik. Mit einem Linsensystem A und dem WEHNELT-Zylinder W. Die Elektronen werden von einem Filament, an dem eine Beschleunigungsspannung anliegt, emittiert, an der Probenoberfläche gebeugt und anschließend auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet.

Am Fluoreszenzschirm können Spannungen bis zu 7.5 kV angelegt werden. Das Filament der Elektronenkanone wird mit einer Stromstärke von  $I = 2.25$  A betrieben. Die Aufzeichnung des am Leuchtschirm erzeugten Beugungsmusters erfolgt mit einer Webcam (Logitech Quick Cam Pro 9000).

Alle Messungen werden bei einer Schirmspannung von 6 kV durchgeführt. Die Aufnahme der Beugungsbilder für die relevanten Energiebereiche erfolgt in 1 eV-Schritten.

## 4.2 XPS-Anlage

Die XPS-Spektren wurden mit einer Messapparatur der Firma SPECS durchgeführt. Diese verfügt über eine Röntgenquelle vom Typ SPECS XR 50, die mit einer Doppelanode zur Erzeugung nicht monochromatischer Al  $K_{\alpha}$ - und Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung ausgestattet ist. Die Photonenenergien liegen bei 1486.6 eV (Al  $K_{\alpha}$ ) und bei 1253.6 eV (Mg  $K_{\alpha}$ ). Die Halbwertsbreite dieser Linien beträgt  $\sim 0.8$  eV. Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der einzelnen Komponenten.

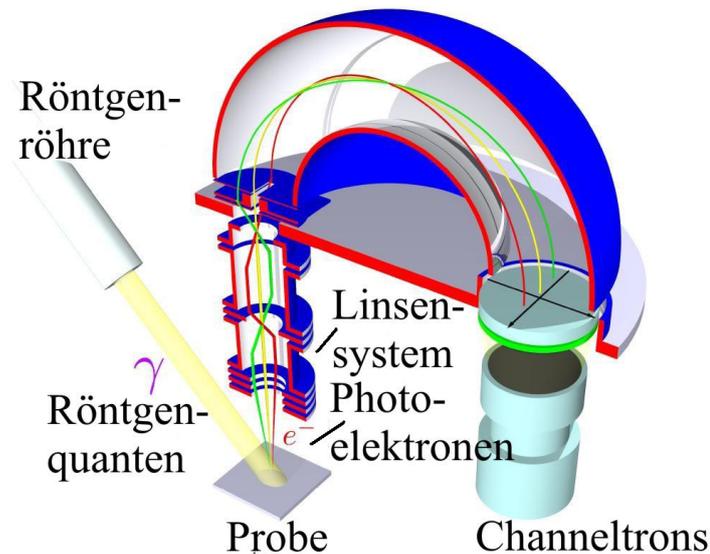


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der XPS-Anlage. Die Probe wird mit Röntgenlicht bestrahlt, wodurch Photoelektronen emittiert werden. Durch ein Linsensystem werden die Elektronen in die Öffnung des Analysators fokussiert. Nur Elektronen bestimmter kinetischer Energie können den Halbkugelanalysator passieren und vom Channeltron detektiert werden. Entnommen aus [12].

Emittierte Elektronen werden von einem Halbkugelanalysator (HKA) vom Typ PHOIBOS 150, der sich oberhalb der Probe befindet, aufgenommen. Der HKA besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen, zwischen denen ein Potential anliegt. Dadurch ist es möglich, die Elektronen von der Probe doppelfokussierend auf den Detektor abzubilden und dabei nach ihrer kinetischen Energie zu sortieren. Die Elektronen können den Analysator nur passieren, wenn sie eine bestimmte kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = E_{\text{pass}}$ , auch Passenergie genannt, besitzen.

Das vorgeschaltete Linsensystem fokussiert zum einen die Photoelektronen in die Öffnung des Analysators, zum anderen können die Elektronen durch ein zwischen zwei Gittern angelegtes elektrisches Feld um den Retardierungsfaktor  $R = \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}}$  beschleunigt bzw. verlangsamt werden. Damit kann der HKA in zwei verschiedenen Modi betrieben werden:

- FRR-Modus (Fixed Retarding Ratio): Der Retardierungsfaktor wird konstant gehalten. Das Elektronenspektrum wird durch Änderung der Passenergie durchgeführt. Dadurch ergibt sich keine konstante Auflösung, da  $\Delta E$  proportional zu  $E_{\text{kin}}$  ist.
- FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission): Die Passenergie  $E_{\text{pass}}$  wird konstant gehalten,

während durch Änderung des Retardierungsfaktors  $R$  das Elektronenspektrum durchgeführt wird. Die Auflösung  $\Delta E$  ist konstant.

Durch die Öffnungsweite der Irisblende am Eingang des Analysators lässt sich der Raumwinkelbereich der erfassten Elektronen einstellen.

Als Elektronendetektor wird ein Channeltron der Firma Sjuts eingesetzt, das eine maximale Zählrate von  $10^6 \text{ s}^{-1}$  zulässt. Der HKA und der Detektor werden über eine Kontrolleinheit vom Typ HSA 3500 angesteuert und das digitalisierte Messsignal von einem PC aufgezeichnet. Das gemessene Spektrum enthält die gezählten Elektronen pro Sekunde (CPS = Counts Per Second) als Funktion ihrer kinetischen Energie.

Alle in dieser Arbeit gemessenen Spektren werden mit der Aluminiumanode im FAT-Modus bei einer Passenergie von  $E_{\text{pass}} = 25 \text{ eV}$  gemessen. Die Schrittweite der Energie beträgt bei den Übersichtsspektren  $0.2 \text{ eV}$  und die Messzeit pro Energie  $0.2 \text{ s}$ . Die relevanten Energiebereiche werden anschließend mit einer Schrittweite von  $0.05 \text{ eV}$  und einer Messzeit pro Energie von  $0.5 \text{ s}$  aufgenommen.

### 4.3 Plasma-Anlage

Die zur Plasmabehandlung der Proben eingesetzte Anlage ist schematisch in Abb. 4.5 dargestellt. Diese ermöglicht die Erzeugung eines großvolumigen Plasmas über die konzentrische Einstrahlung von Mikrowellen.

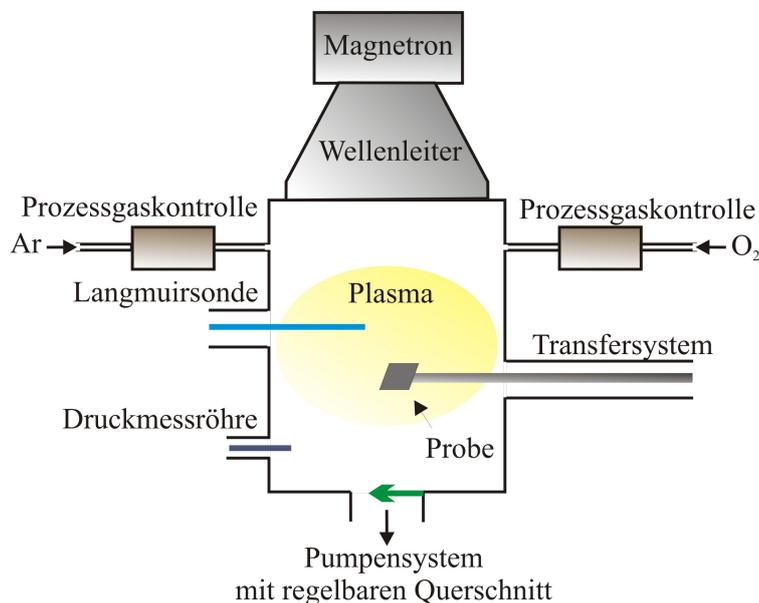


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des Plasmarezipienten. Die Mikrowellenstrahlung wird von einem Magnetron erzeugt und von einem Wellenleiter in das System eingekoppelt. Die Prozessgaskontrolle dient zur Regulierung des Gasflusses. Der Druck lässt sich mithilfe eines Drosselventils an der Turbopumpe einstellen. Um die inneren Plasmaparameter auszumessen ist eine LANGMUIR-Sonde installiert.

Die Mikrowellenversorgung der Plasmaquelle erfolgt über einen  $2.45 \text{ GHz}$  Mikrowellengenerator

mit variabler Ausgangsleistung. Die maximale Ausgangsleistung des Gerätes liegt bei 1 kW. Der Basisdruck in der Anlage beträgt  $< 10^{-7}$  mbar. Zur Vakuumerzeugung wurde ein Pumpensystem genutzt, das aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe besteht. Die Versorgung der Versuchsanlage mit dem Prozessgas, hier Sauerstoff, wird über einen Gasflussregler (MKS 179) und über ein Feindosierventil reguliert. Der Druck im Rezipienten lässt sich durch Verringern des Pumpquerschnitts einstellen, was durch ein Drosselventil vor der Turbopumpe erreicht wird. Druck und Gasfluss werden über eine zentrale Steuereinheit kontrolliert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die „inneren“ Plasmaparameter mittels einer LANGMUIR-Sonde aufzunehmen. Darauf wurde in dieser Arbeit verzichtet, da diese keine Rückschlüsse auf die im Plasma enthaltenen Anteile der ROS liefern und somit keine Information über die für den Oxidationsprozess relevanten Größen enthalten.

#### 4.4 Diffraktometer

Die in dieser Arbeit gezeigten XRD-Messungen werden am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient der DORIS III Speicherring, ein Synchrotron zweiter Generation. Zur Erzeugung der Strahlung werden Positronen auf eine Energie von 4.45 GeV beschleunigt und durch Wiggler, Undulatoren und Dipolmagneten auf eine sinusförmige Trajektorie gezwungen. Dadurch entsteht gebündelte monochromatische Strahlung hoher Intensität, die zur Versorgung von mehr als 30 Messplätzen dient.

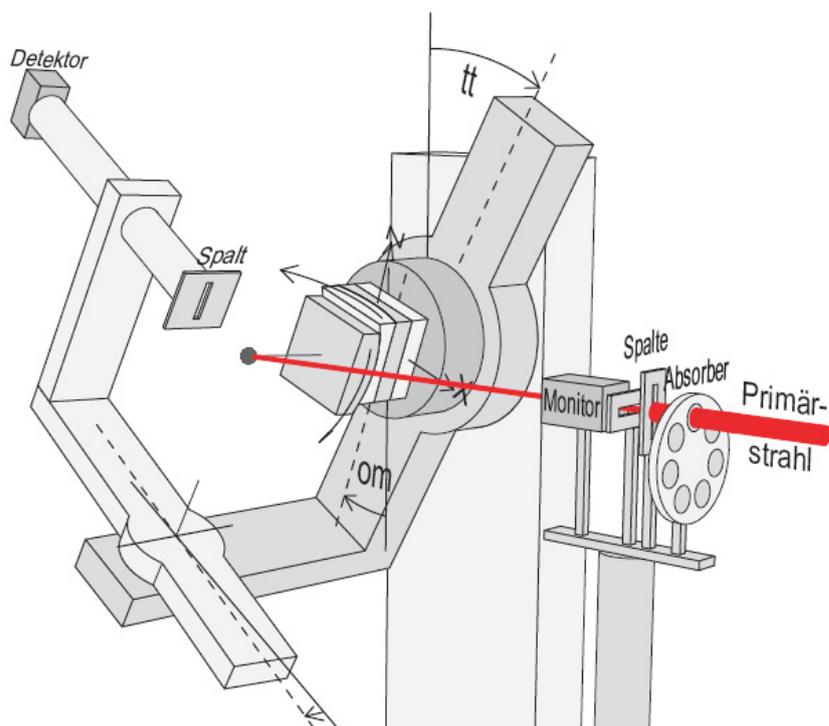


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des 6-Kreis-Diffraktometers. Die Strahlbreite wird durch den Eintrittsspalt eingestellt. Die Strahlintensität wird am Monitor überwacht und falls nötig durch Absorberplatten gedämpft. Entnommen aus [44].

Unsere Experimente werden an den Messplätzen W1 und P08 bei den Photonenergien von

10.0 keV bzw. 12.4 eV durchgeführt. Die Energie der Strahlung wird über einen Si-Doppelkristall-Monochromator eingestellt. Die Intensität der Strahlung lässt sich durch Aluminiumabsorberplatten unterschiedlicher Dicke dämpfen, die in den Strahlengang gebracht werden. Position von Probe und Detektor wird mithilfe eines computergesteuerten 6-Kreis-Diffraktometers variiert. Der schematische Aufbau des Diffraktometers ist in Abb. 4.6 gezeigt.

## 4.5 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Die untersuchten Praseodymoxid- und Ceroxid-Proben wurden vom IHP-Microelectronics in Frankfurt (Oder) hergestellt. Als Substrat dienen einkristalline schwach Bor-dotierte Si-Wafer der Siltronic AG mit einer (111)-Oberflächenorientierung. Die Si-Wafer durchlaufen vor dem Einschleusen ins UHV eine Reihe von Ätz- und Reinigungsschritten nach dem in [39] beschriebenen Verfahren. Anschließend werden die gereinigten Wafer bei einem Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar für 5 min auf 700 °C erhitzt, wodurch eine qualitativ hochwertige Si(111)(7x7)-Überstruktur des Substrats entsteht.

Die Herstellung der Praseodymoxidschichten auf den vorbehandelten Si-Wafern erfolgt mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE<sup>1</sup>). Der Aufdampfprozess findet bei einer Substrattemperatur von 625 °C und einem Druck von  $10^{-8}$  mbar statt. Auf diese Weise entstehen hexagonale Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, die je nach Aufdampfzeit unterschiedliche Schichtdicken aufweisen [45]. Kubisches Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhält man durch anschließendes Tempern der hexagonalen Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bei 625 °C in 1 bar N<sub>2</sub>-Atmosphäre für 30 min. Erfolgt das Tempern hingegen bei 700 °C und 1 bar O<sub>2</sub>-Atmosphäre, führt dies zu einer Phasenumwandlung zu kubischem PrO<sub>2-Δ</sub> [46].

Zur Herstellung von CeO<sub>2</sub>-Schichten werden zunächst 1-2 Monolagen Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Substrattemperatur von 625°C aufgedampft. Dazu wird die Schichtdicke während des Wachstums mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED<sup>2</sup>) kontrolliert. Dabei geht man von einer vollständigen Bedeckung aus, wenn die Überstruktur des Substrats im Beugungsbild nicht mehr zu sehen ist. Anschließend erfolgt die Abscheidung von CeO<sub>2</sub> bei einem Basisdruck von  $\sim 10^{-6}$  mbar. Zur Qualitätskontrolle und Identifizierung der Phase und Schichtdicke der hergestellten Schichten werden vor Ort ex situ Röntgenreflektometrie (XRR<sup>3</sup>) und XRD-Messungen durchgeführt.

Die Wafer werden in Osnabrück auf das gewünschte Maß gebrochen und in die UHV-Anlage (vgl. Abb. 4.1) eingeschleust, wo sie zunächst mittels XPS und LEED vermessen werden. Anschließend werden die Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben für 2 h durch eine Elektronenstoßheizung auf 300 °C erhitzt, um die auf der Probe befindlichen Restadsorbate und Verunreinigungen zu entfernen. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit einem Thermoelement, dessen Messungenauigkeit bei  $\Delta T = \pm 100$  °C liegt. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden nochmals XPS- und LEED-Messungen durchgeführt, um die Auswirkungen des Heizens zu bestimmen. Es folgt eine Behandlung der Schicht im Sauerstoffplasma.

Der Einfluss der unterschiedlichen Plasmaparameter auf die Proben werden in situ mit XPS und LEED und ex situ mittels XRD untersucht.

Bei CeO<sub>2</sub>-Schichten wird vor der Plasmabehandlung auf das Heizen der Probe verzichtet, da dies zu unerwünschten Reduktion der Proben führen könnte. Nach der Plasmabehandlung wird die Schicht sukzessiv von 500 °C bis 900 °C für jeweils 30 min erhitzt. Dies erfolgt wie zuvor durch Elektronenstoßheizen, wobei die Temperaturmessung in diesem Fall mit einem Pyrometer durch-

---

<sup>1</sup> Molecular beam epitaxy.    <sup>2</sup> Reflection high energy electron diffraction.    <sup>3</sup> X-ray reflectometry.

geführt wird, dessen Messfehler  $\Delta T = \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden nach jedem Heizzyklus XPS- und LEED-Messungen durchgeführt.

Um die Anlagerung von Adsorbaten sowie unerwünschte Reduktion bzw. Oxidation der Proben bei Transport an Luft zu vermeiden, wurde ein Teil der Proben mit einer Schutzschicht versehen. Dazu wurde mittels MBE eine dünne Schicht Silizium auf die Probe aufgedampft.



---

## 5 Messergebnisse und Auswertung

### 5.1 Plasmauntersuchungen an Praseodymoxid

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Plasmaparameter Sauerstoffpartialdruck, Gasfluss und Dauer der Behandlung an Praseodymoxidschichten mittels XPS, LEED und XRD untersucht. Als primäres Ziel steht die Oxidation von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu stöchiometrischen  $\text{PrO}_2$  im Vordergrund. Die verwendeten  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten werden mittels MBE auf einem Si(111)-Substrat am IHP Frankfurt hergestellt (vgl. Kap. 4.5). Die Vorcharakterisierung an einem Labordiffraktometer liefert die Schichtdicke und die Gitterkonstante der kristallinen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten.

Alle verwendeten Schichten werden vor der Plasmabehandlung 1.5 h im UHV bei einer Temperatur von 300 °C geheizt, um zum einen die Oberflächenverunreinigungen durch Adsorbate zu beseitigen, zum anderen, um die Schicht von der an Luft stabilen  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Phase zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu reduzieren [25, 46].

#### 5.1.1 Praseodymsesquioxid - $\text{Pr}_2\text{O}_3$

In diesem Kapitel werden die charakteristischen XPS-Spektren von Praseodymsesquioxid gezeigt. Da die XPS-Spektren der hexagonalen und kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten einen identischen Verlauf aufweisen, der durch die gleiche Oxidationsstufe des Praseodyms bedingt ist, werden exemplarisch die Messungen an einer 8.8 nm dicken kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht (M1914) vorgestellt.

Das nach dem Heizprozess aufgenommene LEED-Bild bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV zeigt eine (1x1)-Struktur mit breiten runden Reflexen, folglich liegt eine saubere kristalline Oberfläche vor. Bei Variation der Energie ist eine Dreizähligkeit in der Intensität der Reflexe zu erkennen, die durch die kubische Kristallsymmetrie der Schicht bedingt ist (vgl. Abb. 5.1). Eine (1x1)-Bixbyitstruktur der kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Oberfläche konnte, wie von Gevers et al. gezeigt, bei keiner der untersuchten Proben beobachtet werden [25].

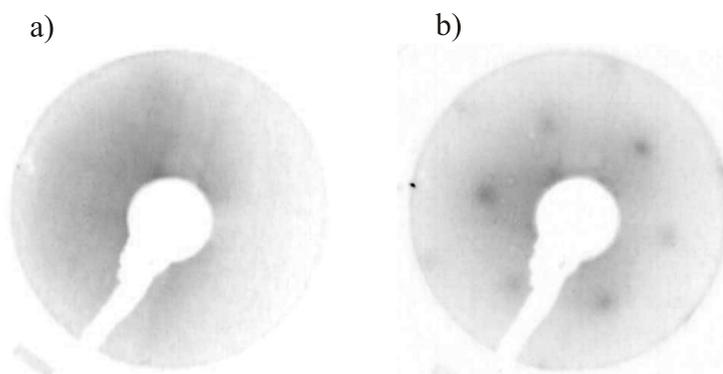


Abbildung 5.1: LEED-Aufnahmen einer kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV. a) Vor dem Heizen. Es sind keine Beugungsreflexe vorhanden. b) Nach einem Heizzyklus von 1.5 h bei 300 °C. Es liegt eine (1x1)-Struktur der Beugungsreflexe vor. Eine Dreizähligkeit in der Intensität der Reflexe ist erkennbar.

Das Pr 3d XPS-Spektrum von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zeigt eine Struktur, die aus fünf Peaks zusammengesetzt werden kann (vgl. Abb. 5.2a)). Die schwachen Signale bei  $\sim 923$  eV, 943 eV und 966 eV können dem inelastischen Untergrund zugeordnet werden, wie von Lütkehoff et al. durch Elektronenverlustspektroskopie (EELS<sup>1</sup>) bestätigt wurde [47]. Der Peak bei der Bindungsenergie von 973 eV ist die Emissionslinie des O KLL Übergangs.

Der Grundzustand der 3d-Elektronen in  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  besteht, wie in Kapitel 2.1.10 beschrieben, aus einer reinen  $4f^2$  Konfiguration. Im Endzustand kommt es jedoch aufgrund einer Hybridisierung der  $4f^2c$  und  $4f^3vc$  Konfigurationen zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände. So ergeben sich jeweils zwei Photoemissionslinien x ( $E_B = 932.8$  eV) und y ( $E_B = 928.1$  eV) für den  $3d_{5/2}$  bzw.  $3d_{3/2}$  Zustand. Die Zustände bei  $E_B = 957.5$  eV besitzen nur für die  $3d_{3/2}$  Konfiguration eine messbare Intensität und sind ein Resultat der Multiplettaufspaltung. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Zustände beträgt  $(20.4 \pm 0.3)$  eV.

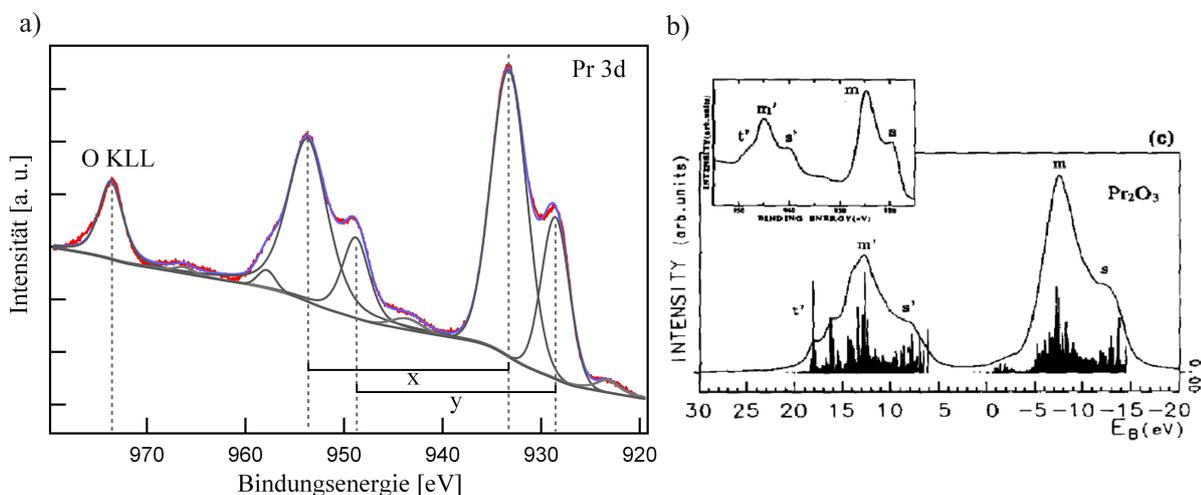


Abbildung 5.2: a) Pr 3d Spektrum der bei 300 °C geheizten Probe. Mit x bzw. y sind die bindenden bzw. antibindenden Zustände der hybridisierten  $4f^1$  und  $4f^2v$  Konfigurationen bezeichnet. b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Pr 3d Spektrums von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  unter Berücksichtigung der Multiplettkopplung. Im Einschub ist das experimentelle Spektrum gezeigt. Entnommen aus [23]. Das gemessene Spektrum a) stimmt gut mit der theoretischen Beschreibung b) überein.

Das gemessene Pr 3d XPS-Spektrum stimmt mit dem von Kotani et al. berechneten Pr 3d Spektrum von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 5.2b)) überein, so dass es sich bei der Schicht um eine vollständig reduzierte Oberfläche der Stöchiometrie  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  handelt. Bei dieser Stöchiometrie liegen alle Praseodymatome in dem Oxidationszustand  $\text{Pr}^{3+}$  vor.

Auch in dem Pr 4d Spektrum findet eine Multiplettaufspaltung der Zustände aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen den Pr 4d und Pr 4f Zuständen statt. Die Signale liegen in dem Bindungsenergiebereich von 100 eV bis 140 eV (vgl. Abb. 5.3a)). Bedingt durch die starke Austauschwechselwirkung zwischen den Pr 4d und Pr 4f Zuständen findet keine Spin-Bahn-Aufspaltung der Pr 4d Zustände in die  $4d_{5/2}$  und  $4d_{3/2}$  Komponenten statt [23].

Das Sauerstoff 1s Signal liegt bei der Bindungsenergie von 529 eV (vgl. Abb. 5.4) und besteht aus zwei Peaks. Die Schulter bei  $E_B = 532$  eV ist vermutlich das Ergebnis der chemischen Verschiebung des O 1s Signals der an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen, die nicht durch das Heizen entfernt werden konnten.

<sup>1</sup> Electron energy loss spectroscopy.

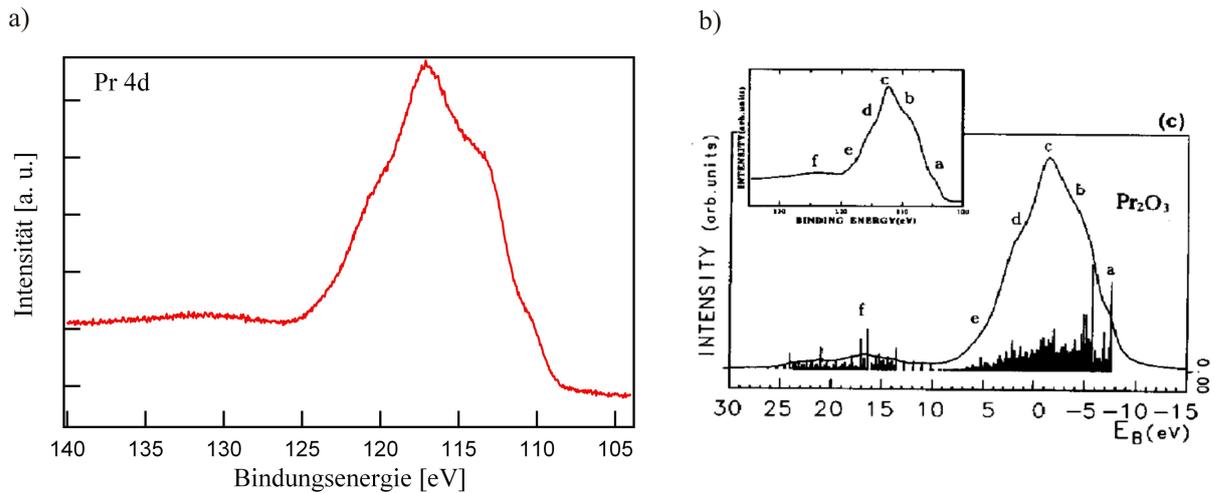


Abbildung 5.3: a) Pr 4d Spektrum der bei 300 °C geheizten Probe. b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Pr 4d Spektrums von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  unter Berücksichtigung der Multipllettkopplung. Im Einschub ist das experimentelle Spektrum gezeigt. Entnommen aus [23]. Das gemessene Spektrum a) stimmt gut mit der theoretischen Beschreibung b) überein.

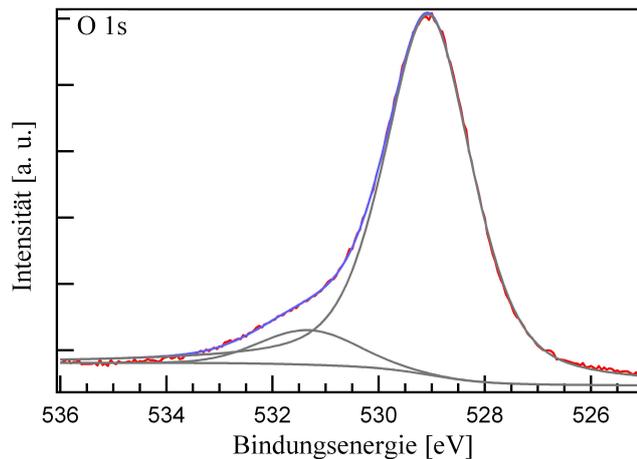


Abbildung 5.4: O 1s Spektrum der bei 300 °C geheizten  $\text{PrO}_x$ -Probe. Das Signal besteht aus einem Peak bei 529 eV und einem Peak bei 532 eV, wobei dieser auf an der Oberfläche gebundene OH-Gruppen zurückzuführen ist.

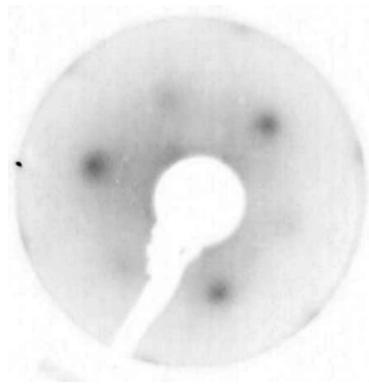
### 5.1.2 Praseodymdioxid - $\text{PrO}_2$

Stöchiometrisches kub- $\text{PrO}_2$  (M1914) konnte durch Plasmabehandlung einer  $\sim 8.8$  nm dicken kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Probe gewonnen werden (vgl. Kap. 5.1.4). Die verwendeten Plasmaparameter sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die durch den höheren Oxidationszustand des Praseodyms bedingten Änderungen in der elektronischen Struktur wird anhand der XPS-Spektren gezeigt.

Mikrowellenleistung	40%
Druck	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar
Gasfluss	$(40 \pm 5)$ sccm
Zeit	15 min

Tabelle 5.1: Plasmaparameter zur Oxidation von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Das Beugungsbild der Oberfläche zeigt nach der Plasmabehandlung keine Änderung der (1x1)-Struktur im Vergleich zu der kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht (vgl. Abb. 5.5, 5.1). Die dreizählige Symmetrie in der Intensitätsverteilung bleibt erhalten und ist durch die kubischen Struktur der Schicht bedingt.

Abbildung 5.5: LEED-Aufnahmen einer kubischen  $\text{PrO}_2$ -Schicht bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV. Es liegt eine (1x1)-Struktur mit dreizähliger Symmetrie der Intensitätsverteilung vor.

Das Pr 3d Spektrum des  $\text{PrO}_2$  besteht aus jeweils drei Peaks in der  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Komponente (vgl. Abb. 5.6). Die veränderte Struktur des Spektrums ist zum einen auf die Oxidationsstufe von  $\text{Pr}^{4+}$ , zum anderen auf den gemischten Grundzustand, der aus den  $4f^1$  und  $4f^2_{\underline{v}\underline{c}}$  Konfigurationen besteht, zurückzuführen. So ergeben sich drei mögliche Endzustände, die im XPS-Spektrum in drei Emissionslinien resultieren (vgl. Kap. 2.1.10). Da die Energieniveaus der Konfigurationen  $4f^2_{\underline{v}\underline{c}}$  und  $4f^3_{\underline{v}^2\underline{c}}$  nah beieinander liegen, kommt es zu einer starken Hybridisierung und Vermischung dieser Zustände. Somit gehören die mit x ( $E_B = 932.5$  eV) und y ( $E_B = 927.7$  eV) gekennzeichneten Signale zu den bindenden und antibindenden Zuständen der hybridisierten  $4f^2_{\underline{v}\underline{c}}$  und  $4f^3_{\underline{v}^2\underline{c}}$  Konfigurationen. Der mit z ( $E_B = 945.8$  eV) gekennzeichnete Peak gehört hingegen zu dem reinen  $4f^1_{\underline{c}}$  Endzustand [23]. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt analog zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$   $(20.4 \pm 0.3)$  eV. Die O KLL Emissionslinie liegt bei der Bindungsenergie von 971.4 eV, was einer chemischen Verschiebung von 1.6 eV zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  entspricht. Ein Vergleich der Pr 3d Spektren von  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ist in Abbildung 5.7a) zu sehen. Bei beiden Spektren wurde eine Untergrundkorrektur nach SHIRLEY durchgeführt und die Fläche des Pr 3d Signals auf 1 normiert. Es ist eine deutliche Umverteilung der Zustandsdichten erkennbar.

Das theoretisch ermittelte Pr 3d Spektrum von Kotani et al. zeigt keine gute Übereinstimmung mit dem von uns gemessenen Spektrum des  $\text{PrO}_2$  (vgl. Kap. 5.6b)). Zwar zeigt das theoretische Spektrum auch jeweils drei Peaks für die  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Komponenten, jedoch werden die Intensitäten der einzelnen Signale nicht richtig wiedergegeben.

Die zu Pr 4d gehörenden Zustände liegen in dem Bindungsenergiebereich von 106 eV bis 135 eV (vgl. Abb. 5.7). Es findet keine Aufspaltung in  $4d_{5/2}$  und  $4d_{3/2}$  Komponenten statt, da die Spin-

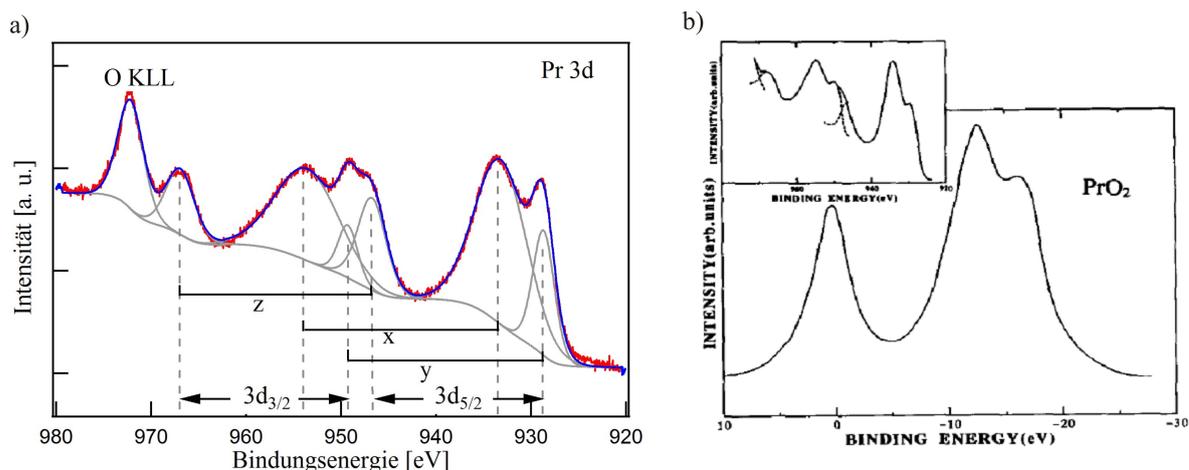


Abbildung 5.6: a) XPS-Spektrum des Pr 3d Zustandes von  $\text{PrO}_2$ . Mit x bzw. y sind die bindenden bzw. antibindenden Zustände der hybridisierten  $4f^2 \underline{v} \underline{c}$  und  $4f^3 \underline{v}^2 \underline{c}$  Konfigurationen bezeichnet. Die mit z gekennzeichneten Peaks gehören zu einem reinen  $4f^1 \underline{c}$  Endzustand. b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Pr 3d Spektrums von  $\text{PrO}_2$ . Im Einschub ist das experimentelle Spektrum gezeigt. Entnommen aus [23]. Das gemessene Spektrum a) zeigt deutliche Abweichungen von der theoretischen Beschreibung b).

Bahn-Kopplung der Pr 4d Zustände kleiner als die Austauschwechselwirkung zwischen den Pr 4d und 4f Zuständen ist [23]. Theoretische Rechnungen der Pr 4d für  $\text{PrO}_2$  von Kotani et al. liegen nicht vor.

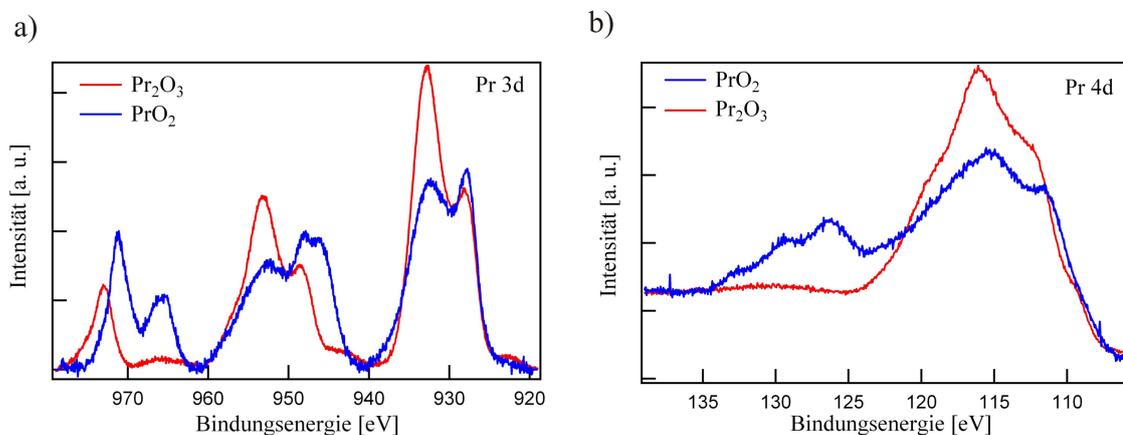


Abbildung 5.7: a) Pr 3d Spektren von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (rot) und  $\text{PrO}_2$  (blau). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der SHIRLEY-Untergrund abgezogen und die Fläche unter dem Pr 3d Signal auf 1 normiert. In dem Spektrum von  $\text{PrO}_2$  sind zwei Peaks zu sehen, die bei  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nicht vorhanden sind. Zusätzlich weisen die Signale eine Änderung in der Intensitätsverteilung auf. Die chemische Verschiebung des O KLL beträgt 1.6 eV. b) Pr 4d XPS-Spektren des  $\text{PrO}_2$  in blau und des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in rot. Es kommt zu einer Verlagerung und Umverteilung der Intensität des 4d Signals von  $\text{PrO}_2$  im Vergleich zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Analog zu dem O KLL Peak findet auch eine chemische Verschiebung des O 1s Signals bei  $\text{PrO}_2$  zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zu denen des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  statt. Dieser liegt bei 527.6 eV (vgl. Abb. 5.8). Die Schulter bei 531 eV ist analog zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  auf die an der Oberfläche gebundenen OH-Bindungen zurückzuführen.

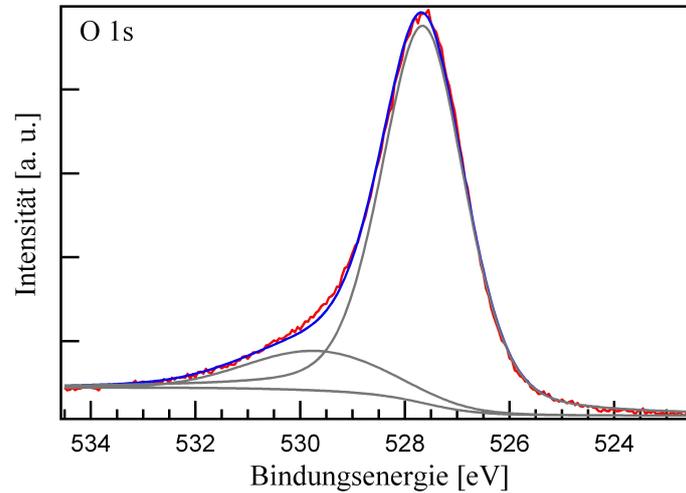


Abbildung 5.8: O 1s Signal einer  $\text{PrO}_2$ -Schicht. Das Signal besteht aus einem Peak bei 527.6 eV und einem Peak bei 531 eV, wobei dieser auf die an der Oberfläche gebundene OH-Gruppen zurückzuführen ist.

### 5.1.3 Fluorverunreinigung der Proben

Mit steigender Behandlungszeit im Sauerstoffplasma sind neben den Elementen Pr und O auch Fluorsignale im XPS-Spektrum einiger Proben sichtbar. Die Intensität dieser Signale hängt stark von der Behandlungsdauer ab. Nach dem Heizen treten bereits erste Anzeichen der F 1s und F KLL Signale auf, die jedoch eine sehr geringe Intensität aufweisen. Das in der Probe enthaltene Fluor ist vermutlich auf den Reinigungsprozess des Siliziumsubstrates [45] zurückzuführen, so dass eine Fluorverunreinigung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Praseodymoxidschicht vorliegt. Das Heizen und insbesondere die Behandlung im Plasma führt zur Diffusion des Fluors an die Oberfläche.

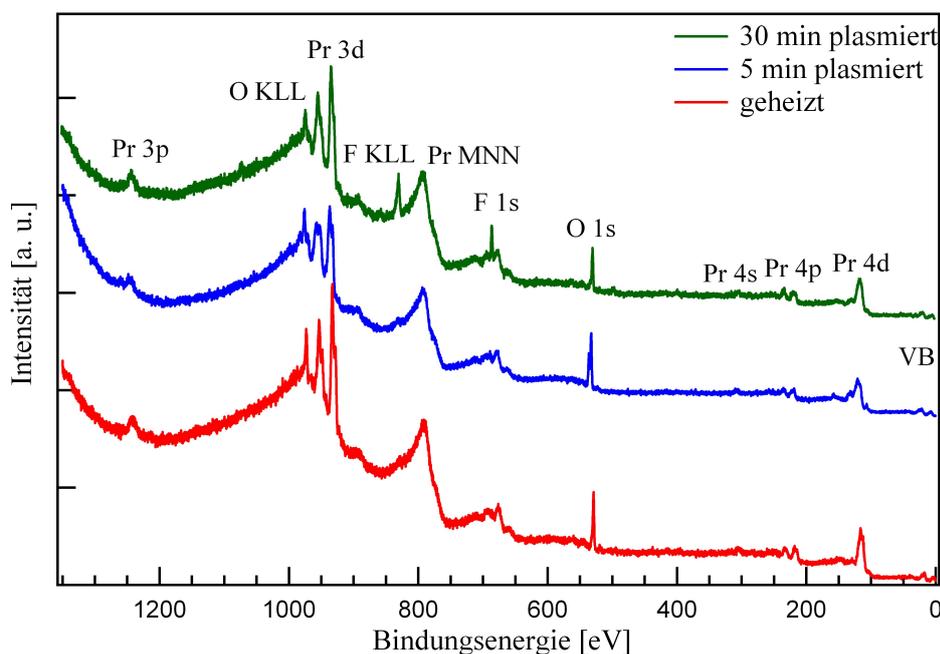


Abbildung 5.9: XPS-Übersichtsspektrum einer ~18 nm dicken Praseodymoxidschicht (M1916) nach einem Heizzyklus von 1.5 h bei 300 °C (rot), nach der Plasmabehandlung von 5 min (blau) und 30 min (grün). Neben den Elementen Pr und O sind auch Fluorsignale vorhanden, deren Intensität mit steigender Plasmazeit zunimmt.

Die steigende Intensität des F 1s Signals geht mit einem Verlust der Intensität des Sauerstoff O 1s Peaks und einer Verbreiterung der Pr 3d Signale einher. Der Verlauf des 3d Spektrums kann weder dem des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  noch dem des  $\text{PrO}_2$  zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.9).

Da Fluor eine höhere Elektronegativität als Sauerstoff besitzt, wird es vermutlich anstelle von Sauerstoff ins Gitter eingebaut, wodurch es zur Verdrängung des Sauerstoffs kommt. Dies erklärt auch die sinkende Intensität des O 1s Peaks und die im Gegenzug steigende Intensität der Fluorsignale mit längerer Behandlungszeit im Plasma. Somit wird die Oxidationsstufe des Praseodyms aufgrund der in das Kristallgitter eingebauten Fluoratome zwischen  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Pr}^{4+}$  liegen.

Da die Verunreinigung an der Grenzfläche von Probe zu Probe stark variiert, wurden zur weiteren Untersuchung nur Proben verwendet, die nach der Plasmabehandlung ein schwaches F 1s Signal in den XPS-Spektren aufweisen.

### 5.1.4 Untersuchung der Plasmaparameter

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Plasmaparameter Behandlungsdauer und Gasfluss auf die Oxidationsstufe der Filme beobachtet werden. Des Weiteren soll die Wirkungstiefe des Plasmas anhand von verschiedenen dicken kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten und die Möglichkeit einer direkten Phasenumwandlung von hexagonalem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu kubischem  $\text{PrO}_2$  untersucht werden. Der erreichte Oxidationszustand der Schichten wird mit LEED, XPS und anschließend ex situ mit XRD kontrolliert. Um die Pr 3d Spektren vergleichen zu können, wurde der SHIRLEY-Untergrund subtrahiert und die Fläche unter den Pr 3d Signalen auf 1 normiert, wobei der O KLL Peak bei der Flächennormierung nicht berücksichtigt wurde.

Alle XRD-Messungen wurden in spekulärer  $\theta$ - $2\theta$  Geometrie durchgeführt. Der Streuvektor in den Diffraktogrammen wurde auf den reziproken Lagenabstand des Siliziums normiert. Der scharfe Substratreflex bei  $L = 2$  wurde aus Übersichtsgründen entfernt. Da dieser Substratreflex kinematisch verboten ist, treten vernachlässigbare Interferenzeffekte mit den Reflexen der Praseodymoxidschicht auf.

#### Variation der Behandlungsdauer und des Gasflusses

Um die Auswirkungen der Behandlungsdauer auf die Praseodymoxidschichten und deren Oxidationszustand zu untersuchen, werden zuvor geheizte kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Schichten (M1914) bei gleichen Plasmaparametern 5 min, 10 min und 15 min dem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die zweite Messreihe umfasst die Auswirkungen unterschiedlicher Gassflüsse auf den Oxidationsprozess bei konstantem Sauerstoffpartialdruck und fester Behandlungsdauer. Die Schichtdicke der verwendeten kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Proben beträgt  $\sim 8.8$  nm. In Tabelle 5.2 und 5.3 sind die Parameter der Messreihe zusammengefasst.

Druck	Zeit	Gasfluss	Mikrowellenleistung
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	<b>5 min</b>	$(40 \pm 5)$ sccm	40%
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	<b>10 min</b>	$(40 \pm 5)$ sccm	40%
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	<b>15 min</b>	$(40 \pm 5)$ sccm	40%

Tabelle 5.2: Verwendete Plasmaparameter der zeitabhängigen Messreihe.

Druck	Zeit	Gasfluss	Mikrowellenleistung
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	<b><math>(40 \pm 5)</math> sccm</b>	40%
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	<b><math>(60 \pm 5)</math> sccm</b>	40%
$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	<b><math>(80 \pm 5)</math> sccm</b>	40%

Tabelle 5.3: Verwendete Plasmaparameter der flussabhängigen Messreihe.

In Abbildung 5.10a) ist exemplarisch ein Pr 3d Spektrum der geheizten Schicht vor der Plasmabehandlung gezeigt. Der Verlauf stimmt mit dem in Kapitel 5.1.1 diskutierten Spektrum von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  überein. Alle nach der Plasmabehandlung aufgenommenen Spektren zeigen einen identischen Verlauf, der dem in Kapitel 5.1.2 gezeigten Spektrum des tetravalenten Praseodyms und somit einer Stöchiometrie von  $\text{PrO}_2$  entspricht. Somit hat sowohl die Variation des Gasflusses als auch der Behandlungsdauer keinen Einfluss auf die Form und Lage der Pr 3d Signale (vgl. Abb. 5.10b),c)).

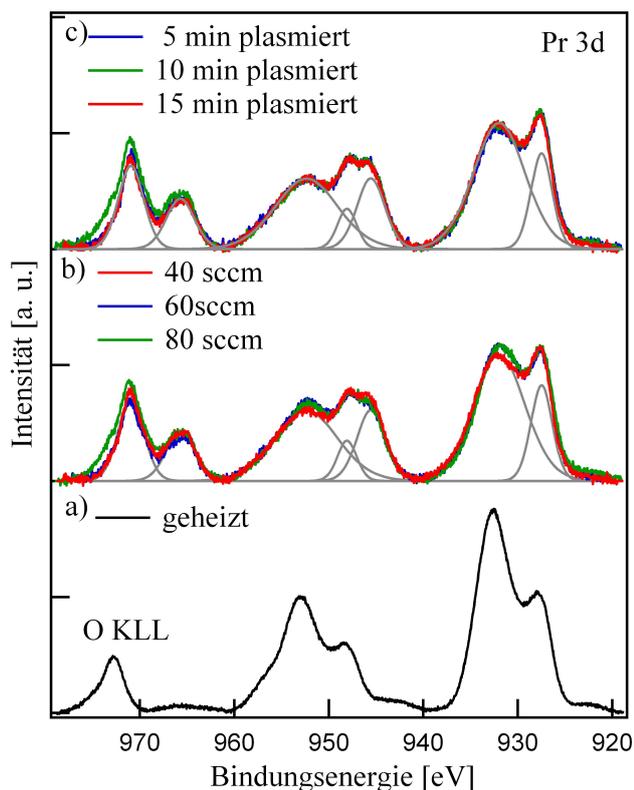


Abbildung 5.10: Pr 3d Spektren von Praseodymoxid. Bei allen Spektren wurde der SHIRLEY-Untergrund subtrahiert und die Fläche unter den Pr 3d Signalen auf 1 normiert, wobei der O KLL Peak bei der Flächennormierung nicht berücksichtigt wurde. a) Nach einem Heizzyklus von 1.5 h bei 300 °C. Der Verlauf entspricht dem von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 5.6). b) Bei unterschiedlichen Gasflüssen plasmiierten  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten (vgl. Abb. 5.2). c) Nach einer Behandlungsdauer im Plasma von 5 min, 10 min und 15 min. Der Verlauf der einzelnen Spektren in b), c) ist im Rahmen der Messgenauigkeiten identisch und entspricht dem des  $\text{PrO}_2$ .

Die geringfügigen Abweichungen der einzelnen Spektren könnten z.B. durch die Unsicherheit bei der Untergrundsubtraktion bedingt sein. Die höhere Intensität des O KLL Signals der 10 min plasmiierten und der bei 80 sccm behandelten Schicht könnte auch die Folge eines größeren Anteils der an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen sein. Somit besitzen alle im Rahmen dieser Messreihen untersuchten Proben den gleichen Oxidationszustand.

Die Fluorsignale in den XPS-Spektren dieser Proben weisen eine kaum messbare Intensität auf, die sich mit fortschreitender Behandlungsdauer nicht ändert. So kann von einem geringen Fluorgehalt in dieser Probe ausgegangen werden.

Die XRD-Messungen dieser Messreihen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Der Peak der unbehandelten Probe liegt bei  $L = 1.976$  und entspricht einem vertikalen Lagenabstand von  $a = 3.175$  Å. Vergleicht man diesen Lagenabstand mit den von Gevers et al. unter Berücksichtigung der lateralen Gitterverzerrung bestimmten Werten, so befindet sich die vorliegende Probe in einem Oxidationszustand zwischen  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Eine XRD-Messung der geheizten Probe, also in der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie war aufgrund der schnellen Oxidation an Luft nicht möglich. Unabhängig von der Behandlungsdauer, wie auch von dem Gasfluss, ist der  $\text{PrO}_x$ -Reflex

zu höheren L-Werten und somit kleineren Lagenabständen verschoben. Der kleinere Lagenabstand bedeutet in diesem Fall, dass ein höherer Sauerstoffgehalt der Schicht vorliegt. Die Lage der BRAGG-Reflexe beträgt  $L = (2.034 \pm 0.04)$  und entspricht einem vertikalen Lagenabstand von  $a = (3.082 \pm 0.015)$  Å. Ein Vergleich der Lagenabstände mit den Messungen von Schäfer et al. zeigt, dass es sich hierbei um  $\text{PrO}_x$  im höchsten Oxidationszustand ( $\text{PrO}_2$ ) handelt [17].

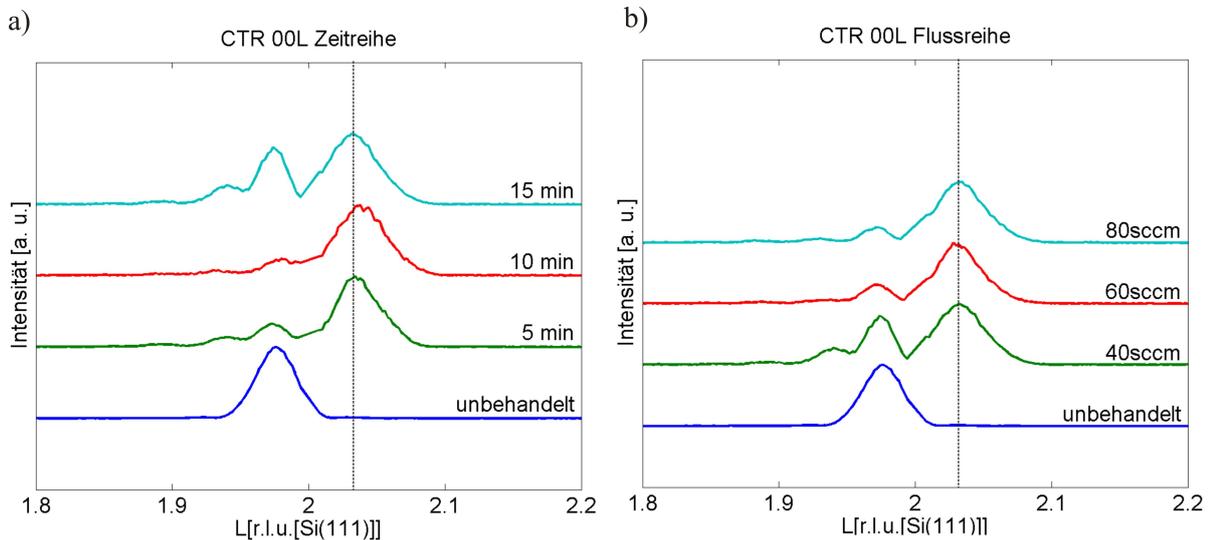


Abbildung 5.11: XRD-Scans in spekularer Geometrie ( $\theta - 2\theta$ ) bei  $L = 2$  der  $\text{PrO}_x$ -Schichten. a) Nach der Plasmabehandlung bei unterschiedlichen Gasflüssen. b) Nach unterschiedlicher Behandlungsdauer. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der  $\text{PrO}_x$ -Reflexe. Die Lage der einzelnen  $\text{PrO}_2$ -Reflexe der im Plasma behandelten Schichten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Neben den Oxidreflexen treten noch unterschiedlich starke Nebenreflexe auf. Hierbei handelt es sich um die in Kapitel 2.2 beschriebenen LAUE-Oszillationen. Die Oszillationen der bei 40 sccm und einer Zeit von 15 min plasmiierten Probe weist eine vergleichsweise hohe Intensität auf, so dass ein weiterer breiter Reflex bei  $L < 2$  vermutet wird (vgl. [25]).

Sowohl in den XPS-Spektren als auch in den XRD-Scans lässt sich aufgrund der zu geringen Abweichungen kein Einfluss der Behandlungsdauer im Plasma auf die untersuchten Schichten erkennen. Die Phasenumwandlung von kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu kub- $\text{PrO}_2$  ist bereits nach 5 minütiger Plasmabehandlung vollzogen.

### Variation des Schichtdicke

Bei dieser Messreihe wird die Wirkungstiefe des Plasmas analysiert, indem unterschiedlich dicke Schichten bei gleichen Plasmaparametern behandelt werden. Auch eine direkte Phasenumwandlung von hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu kub- $\text{PrO}_2$  durch die Plasmaoxidation soll untersucht werden. In Tabelle 5.4 sind die untersuchten Proben sowie die verwendeten Plasmaparameter dargestellt.

Schichtdicke	Druck	Zeit	Gasfluss	Mikrowellenleistung
<b>6 nm-kub</b>	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	$(40 \pm 5)$ sccm	40%
<b>8.8 nm-kub</b>	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	$(40 \pm 5)$ sccm	40%
<b>18 nm-kub</b>	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	$(40 \pm 5)$ sccm	40%
<b>18 nm-hex</b>	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar	15 min	$(40 \pm 5)$ sccm	40%

Tabelle 5.4: Plasmaparameter der untersuchten Proben verschiedener Schichtdicken.

Auch bei dieser Messreihe zeigen die Pr 3d Spektren einen identischen Verlauf, der einer Oxidationsstufe von  $\text{Pr}^{4+}$  und somit einer Stöchiometrie der Schicht von  $\text{PrO}_2$  entspricht.

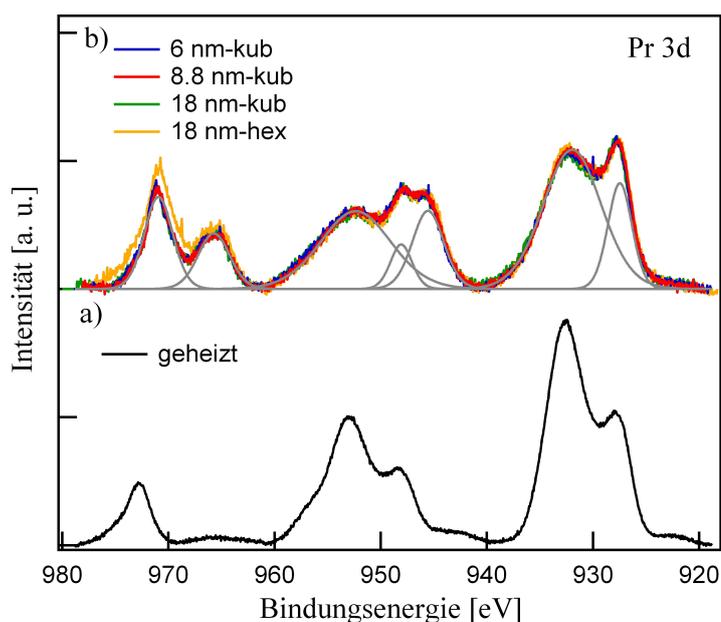


Abbildung 5.12: Pr 3d Spektren von Praseodymoxidschichten unterschiedlicher Dicke. Bei allen Spektren wurde der SHIRLEY-Untergrund subtrahiert und die Fläche unter den Pr 3d Signalen auf 1 normiert, wobei der O KLL Peak bei der Flächennormierung nicht berücksichtigt wurde. a) Nach einem Heizzyklus von 1.5 h bei 300 °C. Der Verlauf entspricht dem von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . b) Nach der Behandlung im Sauerstoffplasma. Die einzelnen Spektren weisen im Rahmen der Messungenauigkeiten einen identischen Verlauf auf, der dem des  $\text{PrO}_2$  entspricht.

Die XRD-Scans dieser Messreihe zeigen deutliche Unterschiede in der Lage der BRAGG-Reflexe in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Proben (vgl. Abb. 5.13).

Das Diffraktogramm der unbehandelten  $\sim 18$  nm dicken kubischen Probe weist einen  $\text{PrO}_x$ -Reflex bei  $L = 1.993$  auf, was einem vertikalen Lagenabstand von  $a = 3.190 \text{ \AA}$  und somit einer

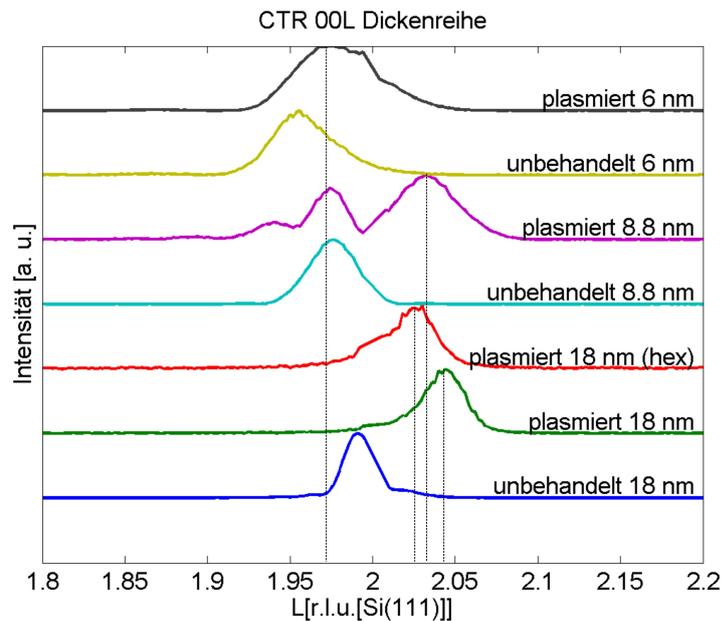


Abbildung 5.13: XRD-Scans in spekularer Geometrie bei  $L = 2$  für unterschiedlich dicke Schichten nach der Plasmabehandlung bei gleichen Parametern. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der  $\text{PrO}_x$ -Reflexe der plasmiierten Schichten. Der vertikale Lagenabstand der  $\text{PrO}_x$ -Schichten variiert mit der Schichtdicke.

Stöchiometrie von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  zugeordnet werden kann (vgl. [25]). In dem Scan der plasmiierten  $\sim 18$  nm dicken Probe ist neben dem BRAGG-Peak bei  $L = 2.043$  ( $a = 3.070 \text{ \AA}$ ) auch eine Schulter bei niedrigeren  $L$ -Werten zu sehen. Dieser Peak entspricht einer größeren Gitterkonstante und somit einer kleineren Oxidationsstufe der Praseodymoxidschicht. Auch bei der hexagonalen  $\sim 18$  nm dicken Schicht sieht es ähnlich aus. Neben dem Maximum des  $\text{PrO}_x$ -Reflexes bei  $L = 2.020$  ( $a = 3.105 \text{ \AA}$ ) ist ein weiterer Peak bei kleineren  $L$ -Werten zu sehen, der mit diesem überlagert. Diese zusätzlichen Peaks kommen durch kristalline Bereiche der Schichten zustande, die eine niedrigere Oxidationsstufe als die des kub- $\text{PrO}_2$  aufweisen. Da die XPS-Spektren hingegen eine Stöchiometrie der Schicht von  $\text{PrO}_2$  zeigen, liegen die niedriger oxidierten Bereiche in den tieferen Schichten. Somit konnte durch das Plasma nicht die gesamte Schicht von 18 nm oxidiert werden. Die unbehandelte Probe der hexagonalen Kristallsymmetrie konnte aufgrund der schnellen Umwandlung zu  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  bei Transport an Luft nicht im XRD vermessen werden [48].

Die  $\sim 8.8$  nm dicke Schicht ist dieselbe, die bereits in Kapitel 5.1.4 diskutiert wurde. Sie ist größtenteils zu kub- $\text{PrO}_2$  oxidiert. Der XRD-Scan der unbehandelten und plasmiierten  $\sim 6$  nm dicken Schicht weist nur geringe Veränderungen in der Gitterkonstante auf. Bei der unbehandelten Probe beträgt die Lage des BRAGG-Reflexes  $L = 1.958$  und entspricht einem vertikalen Lagenabstand von  $a = 3.204 \text{ \AA}$ . Der  $\text{PrO}_x$ -Peak der plasmiierten Probe liegt bei  $L = 1.978$  und entspricht einem Lagenabstand von  $a = 3.171 \text{ \AA}$ . Das Pr 3d XPS-Spektrum dieser Schicht hingegen zeigt, dass das Praseodym im Oxidationszustand  $\text{Pr}^{4+}$  vorliegt, was einer Stöchiometrie von  $\text{PrO}_2$  entspricht. Dieser Effekt hängt vermutlich mit der lateralen Gitteranpassung an das Substartgitter zusammen, deren Wirkung bei einer dünnen Schicht so stark ist, dass keine Änderung in der vertikalen Komponente durch den Oxidationsprozess stattfindet.

### 5.1.5 Diskussion der Untersuchungen an Praseodymoxidschichten

Die mikrowellenangeregte Plasmaoxidation unterschiedlich dicker kubischer sowie hexagonaler Praseodymoxidschichten wurde anhand von XPS- und XRD-Messungen untersucht. Dabei konnte das Praseodym in den höchsten Oxidationszustand  $\text{Pr}^{4+}$  und somit in die Stöchiometrie des kub- $\text{PrO}_2$  überführt werden. Die gemessenen XPS-Spektren weisen dabei einen bisher nur durch die Behandlung im Radiofrequenzplasma [49] erreichten Verlauf auf. Die Abweichungen der nach der Plasmabehandlung gemessenen Spektren zu der im Einschub der Abbildung 5.6b) gezeigten Messung sind vermutlich dadurch bedingt, dass es sich bei der von Kotani et al. untersuchten Probe nicht um reines  $\text{PrO}_2$ , sondern vielmehr um  $\text{PrO}_{2-\Delta}$  handelt. Dieses Erkenntnis hat auch Einfluss auf die theoretische Beschreibung des  $\text{PrO}_2$ , da wahrscheinlich ein Spektrum des  $\text{PrO}_{2-\Delta}$  als Vorlage benutzt wurde [23]. Diese Vermutung wurde auch von den Autoren selbst nach einer Studie von  $\text{BaPrO}_3$  geäußert [50]. Das von Kotani et al. berechnete Pr 3d Spektrum für diese Verbindung sieht dem der plasmabehandelten Schicht sehr ähnlich.

Der Einfluss der Plasmaparameter Behandlungszeit und Sauerstofffluss auf die erreichte Oxidationsstufe des Praseodyms wurde anhand zweier Messreihen untersucht. Es konnte sowohl in den XPS-, als auch den XRD-Messungen keine Änderung der Oxidationsstufe in Abhängigkeit von dem Gasfluss oder der Behandlungszeit festgestellt werden. Alle Schichten lagen nach der Behandlung als kub- $\text{PrO}_2$  vor. Dieses Ergebnis kommt wahrscheinlich durch die zu klein gewählten Intervalle in der Variation der untersuchten Parameter zustande. Die Untersuchungen bei deutlich höheren bzw. sehr geringen Gasflüssen sowie bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken stehen noch aus.

Um die Wirkungstiefe der Plasmabehandlung zu untersuchen, wurden Proben unterschiedlicher Schichtdicke verwendet. Obwohl die XPS-Messungen den gleichen Verlauf wie die Pr 3d Spektren zeigen, ist in den XRD-Scans ein Einfluss der Schichtdicke auf den erreichten vertikalen Lagenabstand zu erkennen. So weist die kubische sowie hexagonale  $\sim 18$  nm dicke Schicht zwar einen großen Anteil an kub- $\text{PrO}_2$  auf, jedoch sind auch Reflexe bei kleineren L-Werten zu erkennen, die auf kristalline Bereiche niedrigerer Oxidationsstufen hindeuten. Diese Bereiche müssen unter Berücksichtigung der XPS-Messungen in tieferen Lagen der Schicht liegen, so dass der Film nicht vollständig durch das Plasma oxidiert werden konnte. Die kubische  $\sim 18$  nm dicke Schicht weist dabei den kleinsten vertikalen Lagenabstand nach der Plasmabehandlung auf.

Die geringste Änderung des Lagenabstandes liegt bei der  $\sim 6$  nm dicken Schicht vor. Der Lagenabstand nach der Plasmabehandlung ist nur 1 % geringer als der unbehandelten Schicht. Da eine geringe Intensität bei höheren L-Werten erkennbar ist und die XPS-Spektren eine Oxidationsstufe von  $\text{Pr}^{4+}$  zeigen, wurde vermutlich nur die Oberfläche dieser Schicht zu kub- $\text{PrO}_2$  oxidiert. Dieser Effekt hängt vermutlich mit der lateralen Gitteranpassung an das Substratgitter zusammen, deren Wirkung bei einer dünnen Schicht so stark ist, dass keine Änderung in der vertikalen Komponente durch den Oxidationsprozess stattfindet. Bei einer dicken Schicht hingegen hat das „Pinning“ an das Substratgitter nur Auswirkungen auf die tiefen Lagen, wodurch ein höherer Anteil der Schicht zu  $\text{PrO}_2$  oxidiert wird, der zu einer Änderung der lateralen Gitterkonstante führt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wären GIXRD<sup>2</sup> Messungen der plasmierten unterschiedlich dicken Schichten notwendig.

---

<sup>2</sup> Grazing incidence X-ray diffraction.

## 5.2 Untersuchungen des Einflusses einer Silizium-Schutzschicht

Der Einfluss einer Silizium-Schutzschicht wurde an zwei im Vorfeld unter gleichen Bedingungen im Plasma behandelten Praseodymoxidproben mittels Sputter-XPS und XRD untersucht, wobei nur eine der Proben mit einer dünnen Siliziumschicht versehen wurde. Die verwendete kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Proben (M1965) wurde am IHP Frankfurt hergestellt. Die Vorcharakterisierung erfolgte an einem Labordiffraktometer und zeigte eine  $\sim 18$  nm dicke kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Mikrowellenleistung	40%
Druck	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar
Gasfluss	$(30 \pm 5)$ sccm
Zeit	30 min

Tabelle 5.5: Plasmaparameter zur Oxidation von  $\text{PrO}_x$ .

Beide Proben wurden bei den in Tabelle 5.5 dargestellten Plasmaparametern behandelt. Die direkt nach dem Plasmierern aufgenommenen Pr 3d XPS-Spektren zeigen einen identischen Verlauf (vgl. Abb. 5.14), so dass auf den gleichen Oxidationszustand des Praseodyms und folglich auf die gleiche Stöchiometrie der beiden Proben geschlossen werden kann. Das Spektrum besteht aus sechs Peaks, so dass ein hoher Anteil an  $\text{Pr}^{4+}$  und die Stöchiometrie von  $\text{PrO}_{2-\Delta}$  vorliegt (vgl. Kap. 5.3.1). Die geringe Auflösung und das hohe Rauschsignal ist durch die Abnutzung der verwendeten Channeltrons zu erklären. Die LEED-Bilder beider Proben zeigten sowohl vor wie auch nach der Plasmabehandlung eine (1x1)-Struktur, so dass eine kristalline Oberfläche vorliegt.

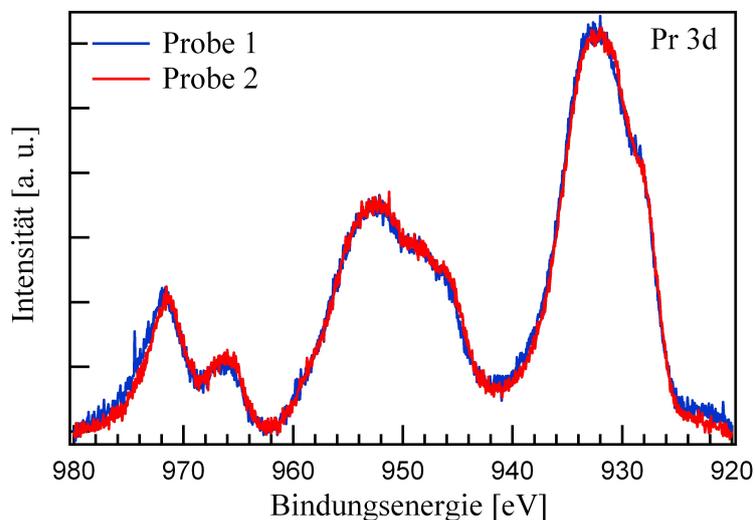


Abbildung 5.14: Pr 3d XPS-Spektren gleich behandelte  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten bevor die Silizium-Schutzschicht aufgebracht wurde. Es wurde der SHIRLEY-Untergrund subtrahiert und die Fläche jeweils auf 1 normiert.

Eine der Proben, im Folgenden Probe 2 genannt, wurde vor dem Ausschleusen mittels MBE mit einer Silizium-Schutzschicht versehen. Die Abscheidung erfolgte über eine Dauer von 10 min bei einer Aufdampfleistung von 140 W, so lange bis im XPS keine Praseodym- und Sauerstoff-Signale zu sehen waren.

Die XRD-Messung der Probe 1 (ohne Schutzschicht) zeigt einen BRAGG-Reflex bei  $L = 2.032$  (vgl. Abb. 5.15). Diese Position entspricht der des kub- $\text{PrO}_2$  unter Berücksichtigung der lateralen Gitterverzerrung, wie von Gevers et al. gezeigt [25]. Der vertikale Lagenabstand beträgt  $a = 3.086 \text{ \AA}$ . Die Position des BRAGG-Reflexes der Probe 2 befindet sich bei der Position  $L = 1.920$  und entspricht der Position des kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Die Gitterkonstante ergibt sich zu  $3.253 \text{ \AA}$ . Die Abweichung der Gitterkonstanten von den Volumenwerten ist durch die laterale Gitteranpassung an das Substratgitter und die damit verbundene Verzerrung der Einheitszelle bedingt [25].

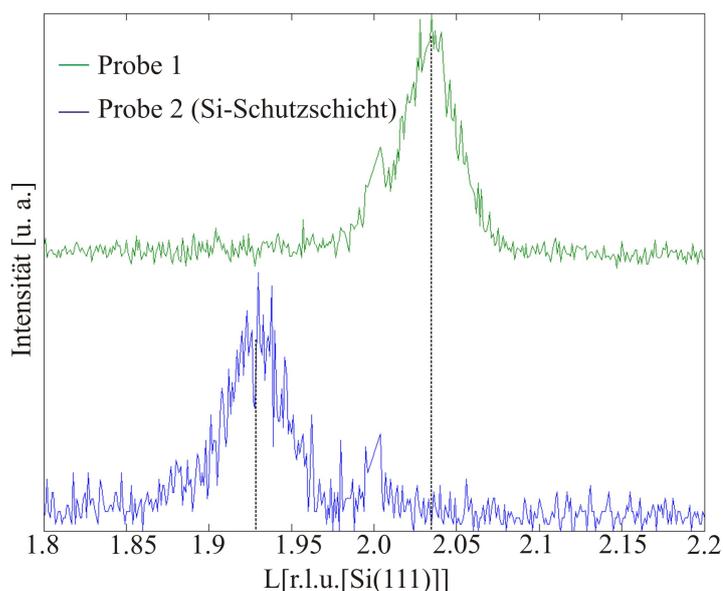


Abbildung 5.15: Darstellung des XRD-Scans in spekulativer Geometrie bei  $L = 2$ . Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der  $\text{PrO}_x$ -Reflexe der unter gleichen Bedingungen plasmiierten  $\text{PrO}_x$ -Schichten, wobei Probe 2 mit einer Si-Schutzschicht versehen ist.

Um Aufschluss über die Zusammensetzung der mit der Schutzschicht versehenen Probe zu bestimmen, wurden Sputter-XPS-Messungen durchgeführt. Das Sputtern der Probe erfolgte unter Verwendung von Argon-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV. Die XPS-Spektren wurden jeweils nach einer Sputterzeit von 3 min aufgenommen. In Abbildung 5.16 ist die Entwicklung der O 1s, der Pr 4d sowie der Si 2p Spektren gezeigt.

Vor der Aufnahme des ersten Spektrums ( $t = 0 \text{ min}$ ) wurde die Probe etwa 0.5 min gesputtert, um oberflächliche Verschmutzungen zu entfernen, die durch den ex situ Transport bedingt sind. Danach sind nur Signale der Elemente Sauerstoff und Silizium im XPS-Übersichtsspektrum zu sehen.

Die Bindungsenergie des O 1s Signals in dem Spektrum bei  $t = 0 \text{ min}$  beträgt  $E_B = 532 \text{ eV}$  (vgl. Abb. 5.16). Das XPS-Spektrum in dem Energiebereich von 93 eV bis 120 eV zeigt einen aufgespaltenen Peak, dessen Maxima bei den Bindungsenergien  $E_B = 98.5 \text{ eV}$  und  $E_B = 102.5 \text{ eV}$  liegen (vgl. Abb. 5.16). Diese Signale können den 2p Emissionslinien des Siliziums bei unterschiedlichen Oxidationsstufen zugeordnet werden. Die Bindungsenergien des Si 2p Peaks liegen nach Jolly et al. bei 98.5 eV für  $\text{Si}^0$ , 99.9 eV für  $\text{Si}^{1+}$ , 100.7 eV für  $\text{Si}^{2+}$ , 101.5 eV für  $\text{Si}^{3+}$  und 102.4 eV für  $\text{Si}^{4+}$  [51]. Somit können die Maxima in dem Spektrum den Oxidationsstufen  $\text{Si}^0$  und

$\text{Si}^{4+}$  zugeordnet werden. Daraus kann man schließen, dass ein Teil der Silizium-Schutzschicht bei dem Transport an Luft zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert ist.

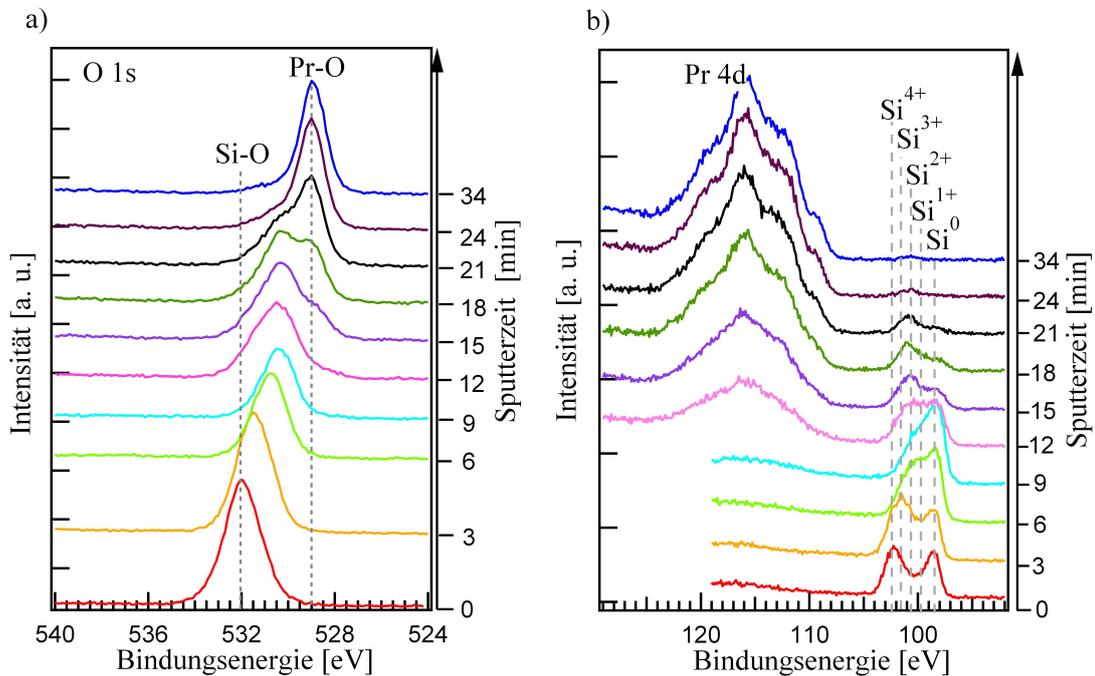


Abbildung 5.16: a) O 1s XPS Spektren und b) Pr 4d und Si 2p Spektren aufgenommen jeweils nach einem Sputterzyklus von 3 min. Die gestrichelten Linien in a) kennzeichnen die Lage des O 1s Signals des an Pr bzw. Si gebundenen Sauerstoffs, in b) die Lage der 2 p Signale bei unterschiedlichen Oxidationsstufen des Siliziums.

Ab einer Sputterzeit von  $t = 3$  min bis  $t = 9$  min findet eine Verlagerung des Si 2p Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien statt, wobei das Signal des reinen Siliziums  $\text{Si}^0$  bei 98.5 eV erhalten bleibt. Diese Verschiebung geht mit einer Änderung des Oxidationszustands von Silizium einher. So ist nach einer Sputterzeit von  $t = 3$  min ein großer Anteil an  $\text{Si}^{3+}$  vorhanden, der bis zu einer Sputterzeit von  $t = 9$  min immer weiter sinkt. Im Gegensatz dazu steigen die Anteile an  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{1+}$  und  $\text{Si}^0$  an, wobei der Anteil an reinem Silizium dominiert. Da die einzelnen Peaks nicht mehr aufgelöst werden können, weist das Signal eine asymmetrische Form auf.

Die Abnahme der Oxidationsstufe von Silizium in der Schutzschicht geht mit einer stetigen Verschiebung des O 1s Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien einher, die nach  $t = 9$  min 530 eV beträgt.

Nach einer Sputterzeit von 12 min ist die Schutzschicht soweit abgetragen, dass auch das Pr 4d Signal bei  $E_B = 107$  eV bis 122 eV zu sehen ist. Gleichzeitig findet eine Verlagerung der Intensität des Si 2p Peaks zu höheren Oxidationsstufen statt. Der Anteil an  $\text{Si}^0$  nimmt ab. Des Weiteren ist eine Verbreiterung des O 1s Peaks zu erkennen, die durch eine Schulter auf der Seite der höheren Bindungsenergien verursacht wird. Diese ist durch den höheren Oxidationszustand des Siliziums bedingt.

Mit der Sputterzeit steigt die Intensität des Pr 4d Signals stetig an, während der Si 2p Peak an Intensität verliert. Nach  $t = 15$  min ist eine erneute Aufspaltung des Si 2p Signals zu erkennen,

wobei ein größerer Anteil der Intensität auf die Oxidationsstufen zwischen  $\text{Si}^{3+}$  und  $\text{Si}^{1+}$  fällt verglichen mit dem reinen Silizium Signal  $\text{Si}^0$ .

In den O 1s Spektren ist ein weiterer Peak auf der Seite der niedrigeren Bindungsenergien zu sehen, der mit steigender Sputterzeit an Intensität gewinnt. Dieser liegt bei  $E_B = 529$  eV und kann dem Sauerstoff in Praseodymoxid zugeordnet werden. Der O 1s Peak bei  $E_B = 530$  eV verliert mit jedem Sputtezyklus immer mehr an Intensität, bis nach 34 min nur noch das Signal bei 529 eV vorhanden ist.

Auch die Si 2p Linien werden mit steigender Sputterzeit immer schwächer, so dass nach 34 min nur noch ein schwaches Signal bei  $\sim 100$  eV zu erahnen ist. Der dem reinen Silizium  $\text{Si}^0$  zugeordnete Si 2p Peak ist bereits nach 24 min nicht mehr im Spektrum zu sehen.

Abbildung 5.17 zeigt, dass nach dem Abtragen der gesamten Silizium-Schutzschicht und einer Sputterzeit von 34 min aufgenommene Pr 3d Spektrum. Dieses kann dem Praseodymoxid der Stöchiometrie  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (vgl. Kap. 5.2). Diese Stöchiometrie befindet sich im Einklang mit den Ergebnissen der XRD-Messung der mit der Schutzschicht versehenen Probe.

Die höhere Energieauflösung des XPS-Spektrums sowie die geringe Intensität des O KLL Peaks sind das Resultat einer monochromatischen Röntgenquelle (vgl. Abb. 5.17).

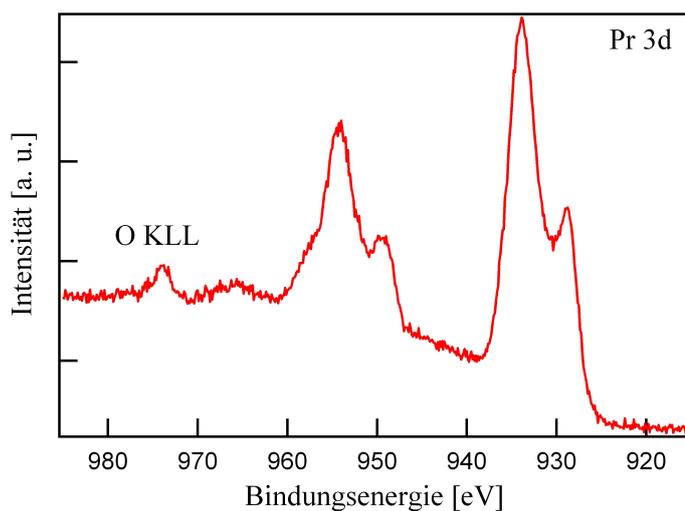


Abbildung 5.17: XPS-Spektren der Pr 3d Signale nach dem Abtragen der Silizium-Schutzschicht und einer Sputterzeit von 34 min. Bei 985 eV ist das O KLL Signal zu sehen. Das Spektrum entspricht dem des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

So hat sich nach dem Aufdampfen und anschließendem Entfernen der Silizium-Schutzschicht die Stöchiometrie der Schicht von  $\text{kub-PrO}_{2-\Delta}$  zu  $\text{kub-Pr}_2\text{O}_3$  verändert.

### 5.2.1 Diskussion der Messergebnisse der Untersuchungen an einer Si-Schutzschicht

Um den Einfluss einer Silizium-Schutzschicht auf die Praseodymoxidschichten zu untersuchen, wurden zwei im Vorfeld unter gleichen Bedingungen plasmiierte Proben mit XPS und nach dem Aufbringen einer Schutzschicht auf eine der Proben mittels XRD und Sputter-XPS untersucht. Dabei zeigen die Pr 3d XPS-Spektren vor dem Aufbringen der Siliziumschicht einen identischen Verlauf, der ähnlich dem von  $\text{PrO}_2$  ist (vgl. Kap. 5.1.2). Die XRD-Messungen hingegen weisen BRAGG-Reflexe bei unterschiedlichen Positionen für die Proben mit Si-Schicht und ohne Si-Schutzschicht auf. Die Positionen der Reflexe entsprechen bei der Probe ohne Schutzschicht denen des kubischen  $\text{PrO}_2$ , bei der Probe mit der Siliziumschicht denen des kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Somit wird eine durch Einfluss des Siliziums eingeleitete Reduktion der mit der Schutzschicht versehenen Praseodymoxidprobe vermutet. Belegt wird diese Vermutung durch die Sputter-XPS-Messungen der Silizium-Schutzschicht. So zeigen diese zunächst neben dem reinen Silizium auch Signale, die zu  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_x$  gehören. Diese sind durch Oxidation des Silizium bei dem Transport ex situ bedingt. Bei Abtragen tieferer Schichten ist ein Anstieg der Intensität des Si 2p Signals des reinen Silizium zu erkennen. Sobald die Praseodymoxidoberfläche erreicht wird, sinkt diese jedoch, während das Si 2p Signal der höheren Oxidationsstufen erneut ansteigt. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass der zur Oxidation von Silizium benötigte Sauerstoff aus der Praseodymoxidschicht bereitgestellt wird. Auch die höhere Intensität des O 1s Signals des an das Silizium gebundenen Sauerstoffs belegt, dass vorwiegend Si-O Bindungen vorhanden sind. Die Zusammensetzung der Schicht ist schematisch in Abbildung 5.18 gezeigt.

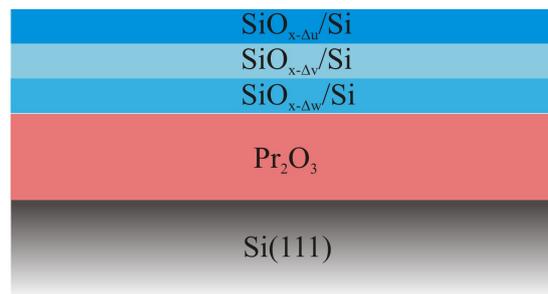


Abbildung 5.18: Schematische Zusammensetzung einer  $\text{PrO}_2$ -Schicht, die mit einer Silizium-Schutzschicht versehen wurde. Für den Anteil an Sauerstoff in der Siliziumschicht gilt  $0 < \Delta v < \Delta w < \Delta u \leq 2$ .

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass die Schicht vollständig zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert ist, was durch XRD- und Pr 3d XPS-Daten belegt wird. Diese Tatsache bestätigt die hohe Sauerstoffmobilität des Praseodymoxides [5]. Daher eignet sich eine Silizium-Schutzschicht nicht, um Praseodymoxidschichten vor Verschmutzungen bzw. Adsorbaten bei Transport an Luft zu schützen, da das zu einer unerwünschten Reduktion der Schichten führt. Andere Materialien, wie z. B. Gold, sollten verwendet werden.

### 5.3 Reduktion von Ceroxid

Im Folgenden soll der Reduktionsprozess von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  mit XPS und LEED untersucht werden. Die verwendeten Schichten wurden mittels MBE auf einem Si(111)-Substrat am IHP in Frankfurt (vgl. Kap. 4.5) hergestellt. Die Vorcharakterisierung der verwendeten Probe erfolgte an einem Labordiffraktometer. Diese zeigte eine wohlgeordnete  $\text{CeO}_2$ -Schicht (M1969) von ca. 200 nm.

#### 5.3.1 Cerdioxid - $\text{CeO}_2$

Um die Oberflächenqualität der Schichten zu erhöhen und Verunreinigungen durch Adsorbate zu beseitigen, wurden die  $\text{CeO}_2$ -Proben einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die Plasmaparameter sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Diese wurden aufgrund ähnlicher Eigenschaften von Cer- und Praseodymoxid entsprechend den in Kapitel 5.1 ermittelten Parametern ausgewählt.

Mikrowellenleistung	40%
Druck	$(0.26 \pm 0.03)$ mbar
Gasfluss	$(80 \pm 5)$ sccm
Zeit	15 min

Tabelle 5.6: Plasmaparameter zur Oxidation von  $\text{CeO}_x$ .

Das LEED-Beugungsbild bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV vor und nach der Plasmabehandlung ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Während vor dem Plasmieren keine Reflexe zu erkennen sind, ist danach eine deutliche (1x1)-Struktur der  $\text{CeO}_2$ -Schicht mit scharfen, intensiven Reflexen zu sehen, so dass eine saubere kristalline  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche vorliegt. Die Reflexe weisen eine dreieckige Form auf, was auf eine mögliche Facettierung der Oberfläche hindeutet. Des Weiteren ist bei Variation der Energie eine dreizählige Symmetrie in der Intensitätsverteilung erkennbar, die durch die kubische Struktur der Schicht bedingt ist.

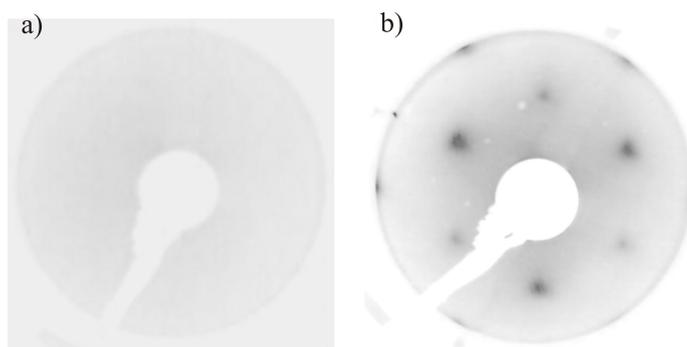


Abbildung 5.19: LEED-Aufnahmen bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV. a) Unbehandelte  $\text{CeO}_2$ -Schicht. Es sind keine Reflexe zu erkennen. b) Nach der Plasmabehandlung. Es ist dreizählige (1x1)-Struktur der Beugungsreflexe zu sehen.

Die in Abbildung 5.20 dargestellten XPS-Spektren zeigen das Ce 3d Signal der untersuchten Probe vor und nach der Plasmabehandlung. Die Intensität der plasmiierten Probe ist 1.4-mal stärker als die der unbehandelten Schicht. Auch das Kohlenstoff C 1s Signal (nicht gezeigt) ist

nach der Plasmabehandlung nicht mehr zu sehen, was im Einklang mit den Beugungsbildern steht.

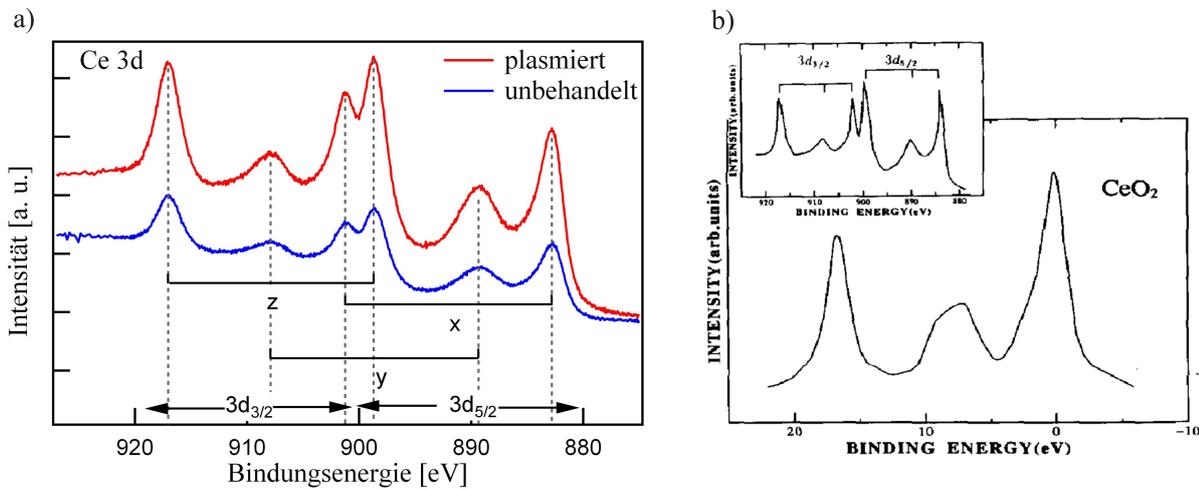


Abbildung 5.20: a) Ce 3d Spektrum der unbehandelten (blau) und der plasmiierten CeO<sub>2</sub> Probe (rot). Mit x bzw. y sind die bindenden bzw. antibindenden Zustände der hybridisierten  $4f^1 \underline{v} \underline{c}$  und  $4f^2 \underline{v}^2 \underline{c}$  Konfigurationen bezeichnet. Die mit z gekennzeichneten Peaks gehören zu einem reinen  $4f^0 \underline{c}$  Endzustand. b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Ce 3d Spektrums von CeO<sub>2</sub>. Im Einschub ist das experimentelle Spektrum gezeigt. Entnommen aus [23]. Die gemessenen Spektren von CeO<sub>2</sub> stimmen gut mit den theoretischen Rechnungen überein.

Das Ce 3d Spektrum besteht aus jeweils drei Peaks in der 3d<sub>5/2</sub> und 3d<sub>3/2</sub> Komponente. Diese Struktur ist auf den gemischten Grundzustand von CeO<sub>2</sub> zurückzuführen, der aus den  $4f^0$  und  $4f^1 \underline{v}$  Konfigurationen besteht, so dass sich drei mögliche Endzustände ergeben (vgl. Kap. 2.1.10). Da die Konfigurationen  $4f^1 \underline{v} \underline{c}$  und  $4f^2 \underline{v}^2 \underline{c}$  sehr nah beieinander liegen, kommt es durch Hybridisierung zu einer starken Vermischung dieser Zustände. Somit gehören die mit x ( $E_B = 882.8$  eV) und y ( $E_B = 889.3$  eV) gekennzeichneten Peaks zu den bindenden und antibindenden Zuständen der hybridisierten  $4f^1 \underline{v} \underline{c}$  und  $4f^2 \underline{v}^2 \underline{c}$  Konfigurationen. Im Gegensatz dazu gehört der mit z ( $E_B = 901.1$  eV) gekennzeichnete Peak zu dem reinen  $4f^0 \underline{c}$  Endzustand [23]. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt  $(18.2 \pm 0.5)$  eV.

Das in Abbildung 5.20a) dargestellte Ce 3d Spektrum stimmt mit dem von Kotani et al. berechneten Ce 3d Spektrum (vgl. Abb. 5.20b)) von Cerdioxid überein. Somit handelt es sich bei der untersuchten Schicht um reines CeO<sub>2</sub>. Alle Ce-Ionen befinden sich im Oxidationszustand Ce<sup>4+</sup> und dem Grundzustand, der sich aus den hybridisierten  $4f^0$  und  $4f^1 \underline{v}$  Konfigurationen zusammensetzt.

### 5.3.2 Ceresquioxid - Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Um eine Schicht der Stöchiometrie Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erhalten wird die CeO<sub>2</sub> Probe sukzessiv jeweils 30 min lang bis zu einer Temperatur von 890 °C geheizt. Die LEED-Aufnahme der abgekühlten Probe zeigt eine deutliche (1x1)-Struktur, so dass eine kristalline Schicht vorliegt (vgl. Abb. 5.21). Im Vergleich zu der plasmiierten CeO<sub>2</sub>-Schicht weist das Beugungsbild ein höheres Untergrundsignal auf, was auf eine Abnahme der kristallinen Ordnung hindeutet. Die Dreizähligkeit in der Intensität bei Variation der Temperatur und somit auch die kubische Struktur der Schicht bleibt erhalten, zeigt aber eine schwächere Ausprägung.

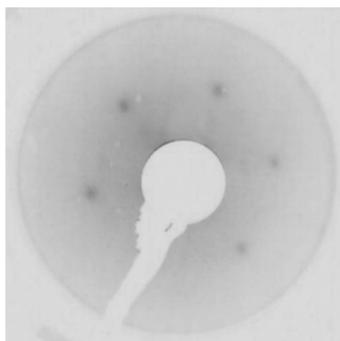


Abbildung 5.21: LEED-Aufnahme der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Schicht bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV. Es ist eine (1x1)-Struktur zu sehen.

Das gemessene Ce 3d XPS-Spektrum ist in Abbildung 5.22a) dargestellt. Das Spektrum zeigt eine Struktur, die aus vier Peaks besteht, von denen jeweils zwei dem Zustand  $3d_{5/2}$  bzw.  $3d_{3/2}$  zugeordnet werden können (vgl. Abb. 5.22).

Der Grundzustand der 3d-Elektronen in  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  besteht aus einer reinen  $4f^1$  Konfiguration. Im Endzustand kommt es jedoch zu einer starken Hybridisierung der  $4f^1_{\text{c}}$  und  $4f^2_{\text{vc}}$  Konfigurationen, wodurch bindende und antibindende Zustände resultieren. Daraus folgen jeweils zwei Photoemissionslinien x ( $E_{\text{B}} = 885.9$  eV) und y ( $E_{\text{B}} = 882.4$  eV) für den  $3d_{5/2}$  bzw.  $3d_{3/2}$  Zustand. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt wie bei  $\text{CeO}_2$  ( $18.2 \pm 0.5$  eV).

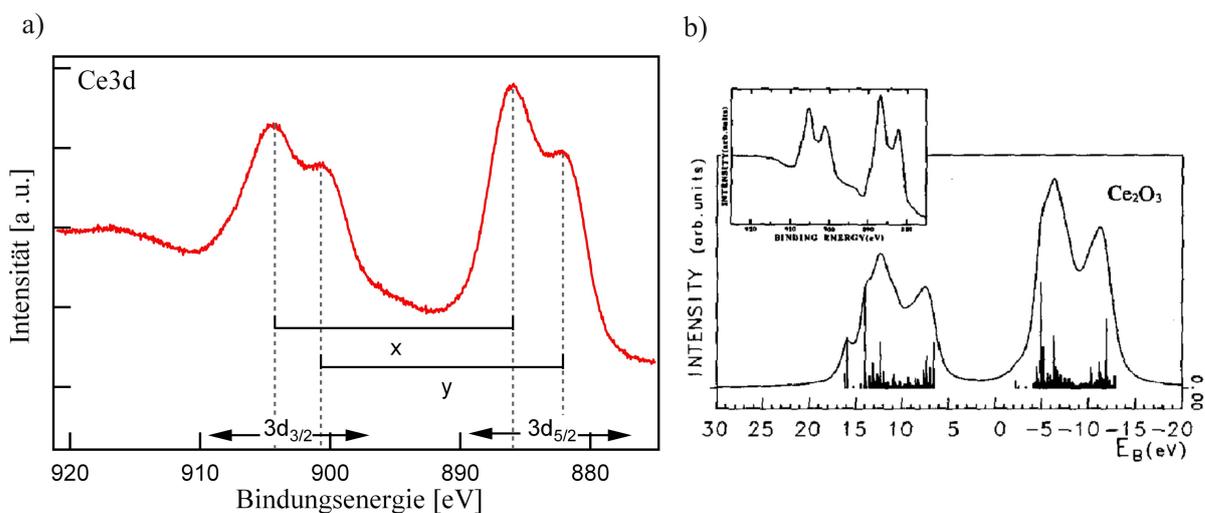


Abbildung 5.22: a) Ce 3d Spektrum der bei der Temperatur von  $880$  °C geheizte Probe. Mit x bzw. y sind die bindenden bzw. antibindenden Zustände der hybridisierten  $4f^1_{\text{c}}$  und  $4f^2_{\text{vc}}$  Konfigurationen bezeichnet. Das Spektrum entspricht der Stöchiometrie von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Ce 3d Spektrums von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  unter Berücksichtigung der Multipllettkopplung. Im Einschub ist das experimentelle Spektrum gezeigt. Entnommen aus [23]. Die gemessenen Spektren von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  stimmen gut mit den theoretischen Rechnungen überein.

Das gemessene Ce 3d XPS-Spektrum stimmt mit dem von Kotani et al. berechneten Ce 3d Spektrum von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 5.22b)) überein, so dass wir bei unserer Probe von einer vollständig reduzierten Oberfläche der Stöchiometrie  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ausgehen können. Alle Ce-Atome besitzen den Oxidationszustand  $\text{Ce}^{3+}$ .

### 5.3.3 Faktoranalyse

Um die Anteile an  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  der bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten Proben zu bestimmen, wurde die Methode der Faktoranalyse verwendet. Diese Methode wurde bereits erfolgreich an Ceroxidschichten angewandt [52]. Dazu wird angenommen, dass das gemessene Ce 3d Signal eine Linearkombination der Ce 3d Spektren der reinen Oxidationsstufen von  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  ist. Als Referenzspektren dienen die zuvor aufgenommenen Ce 3d Spektren von  $\text{CeO}_2$  bzw.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , da bei diesen Stöchiometrien der Anteil an  $\text{Ce}^{4+}$  bzw.  $\text{Ce}^{3+}$  jeweils 100% beträgt. Die Referenzspektren sind in den Abbildungen 5.20 und 5.22 zu sehen.

Alle Spektren werden zuvor auf gleiche Flächen normiert und der inelastische Untergrund unter Verwendung des SHIRLEY-Algorithmus in den Grenzen von 873 eV bis 964 eV abgezogen (vgl. Kap. 2.1.1). Die Rekonstruktion wird mit einem Matlab-Programm durchgeführt [53]. Das Programm erstellt aus den Referenzspektren von  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  Spektren jeder möglichen Zusammensetzung und subtrahiert diese vom gemessenen Spektrum. Als Ergebnis erhält man die Anteile der Referenzspektren, bei denen die mittlere quadratische Abweichung minimal ist. Lässt man eine Änderung des minimalen Wertes der mittleren quadratischen Abweichung von  $\pm 10\%$  zu, so ergibt sich ein Fehler an den relativen  $\text{Ce}^{3+}$ - bzw.  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteilen von  $\pm 3\%$ .

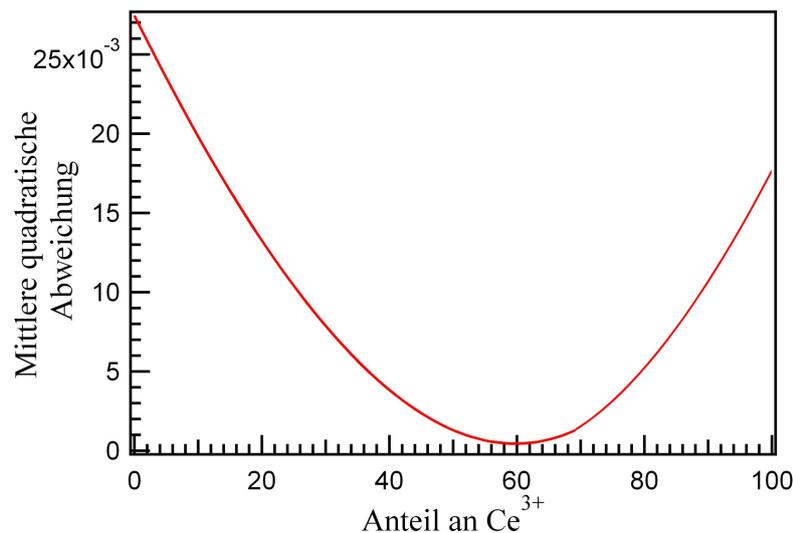


Abbildung 5.23: Beispiel für die Bestimmung der Fehlergrenzen für einen Anteil von 60 % an  $\text{Ce}^{3+}$ . Eine Änderung des minimalen Wertes der mittleren quadratischen Abweichung von  $\pm 10\%$ , ergibt einen Fehler des relativen Anteils von  $\pm 3\%$ .

### 5.3.4 Phasenumwandlung von $\text{CeO}_2$ zu $\text{Ce}_2\text{O}_3$

Die untersuchte Probe 200 nm  $\text{CeO}_x$  wird nach dem Plasmierens sukzessiv bei Temperaturen von 500 °C bis 890 °C jeweils 30 min lang geheizt. Nach jedem Heizzyklus werden XPS und LEED-Messungen an der abgekühlten Probe durchgeführt um Änderungen der Oberflächenstruktur und Stöchiometrie festzustellen. Während des Reduktionsprozesses fand eine Farbänderung der Schicht von violett glänzend bei  $\text{CeO}_2$  zu türkis glänzend bei  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  statt.

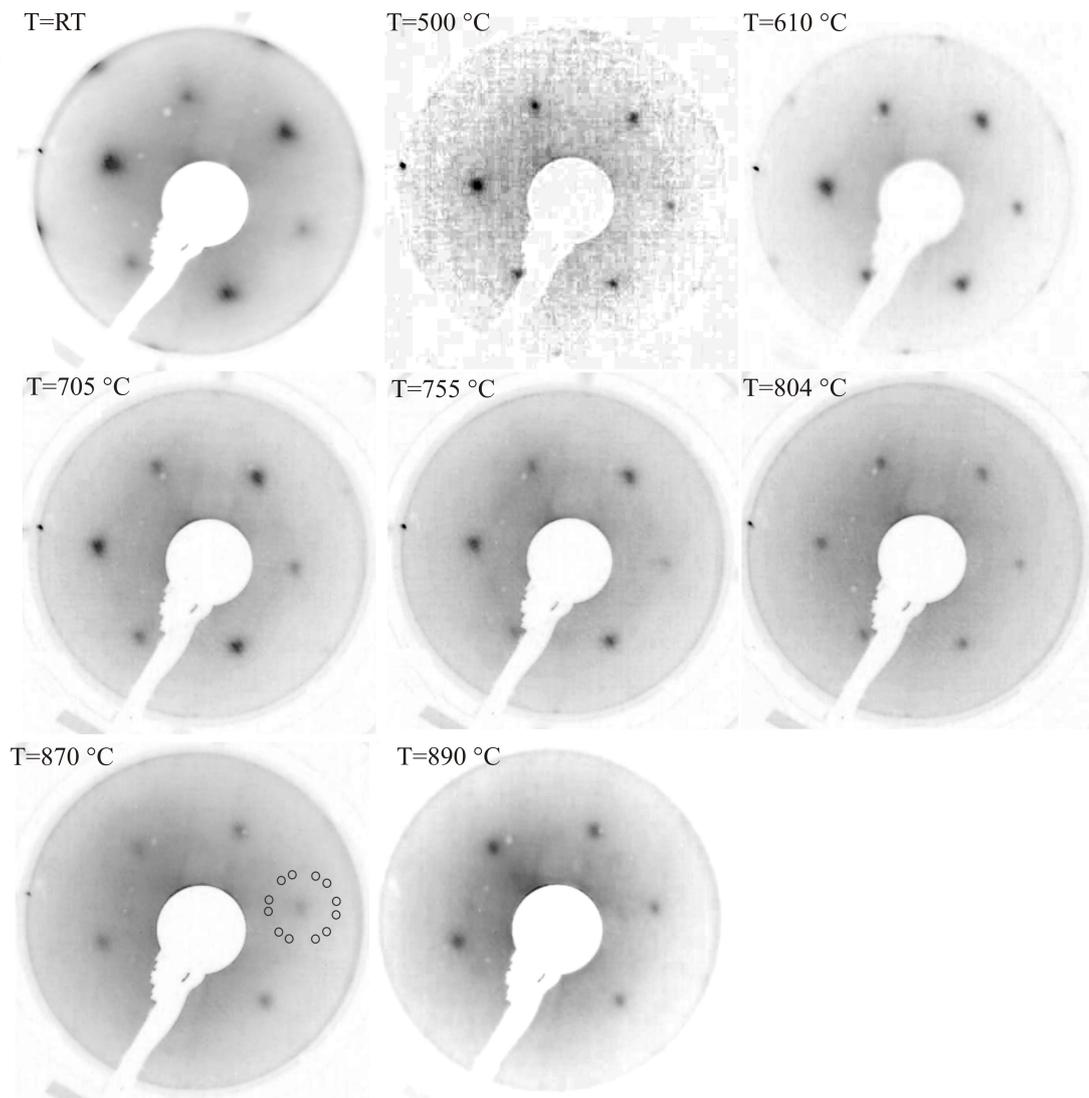


Abbildung 5.24: LEED-Aufnahmen von CeO<sub>x</sub> bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV. Die Messungen wurden nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur durchgeführt. Die Beugungsbilder weisen eine (1x1)-Struktur mit dreizähliger Symmetrie in der Intensitätsverteilung auf. Die Kreise bei  $T = 870$  °C deuten die schwachen Überstruktureffekte der Iota-Phase an.

In Abbildung 5.24 sind die Beugungsbilder bei einer Elektronenenergie von  $E = 80$  eV dargestellt. Die Probe besitzt nach jedem Heizzyklus eine kristalline Oberfläche, was an der (1x1)-Struktur in den Beugungsbildern zu erkennen ist. Die Reflexe weisen eine dreieckige Form sowie eine dreizählige Symmetrie in der Intensitätsverteilung auf. Ab Temperaturen über 705 °C treten „Streaks“ zwischen den einzelnen Reflexen auf, die bei  $T = 804$  °C wieder verschwinden. Auch die dreieckige Form der Reflexe zeigt bei hohen Temperaturen immer schwächere Ausprägung. Bei  $T = 870$  °C lassen sich vereinzelt kreisförmige Strukturen um die Reflexe erkennen, die den noch vorhandenen Bereichen der Iota-Phase (vgl. Kap. 5.3.5) zugeordnet werden können.

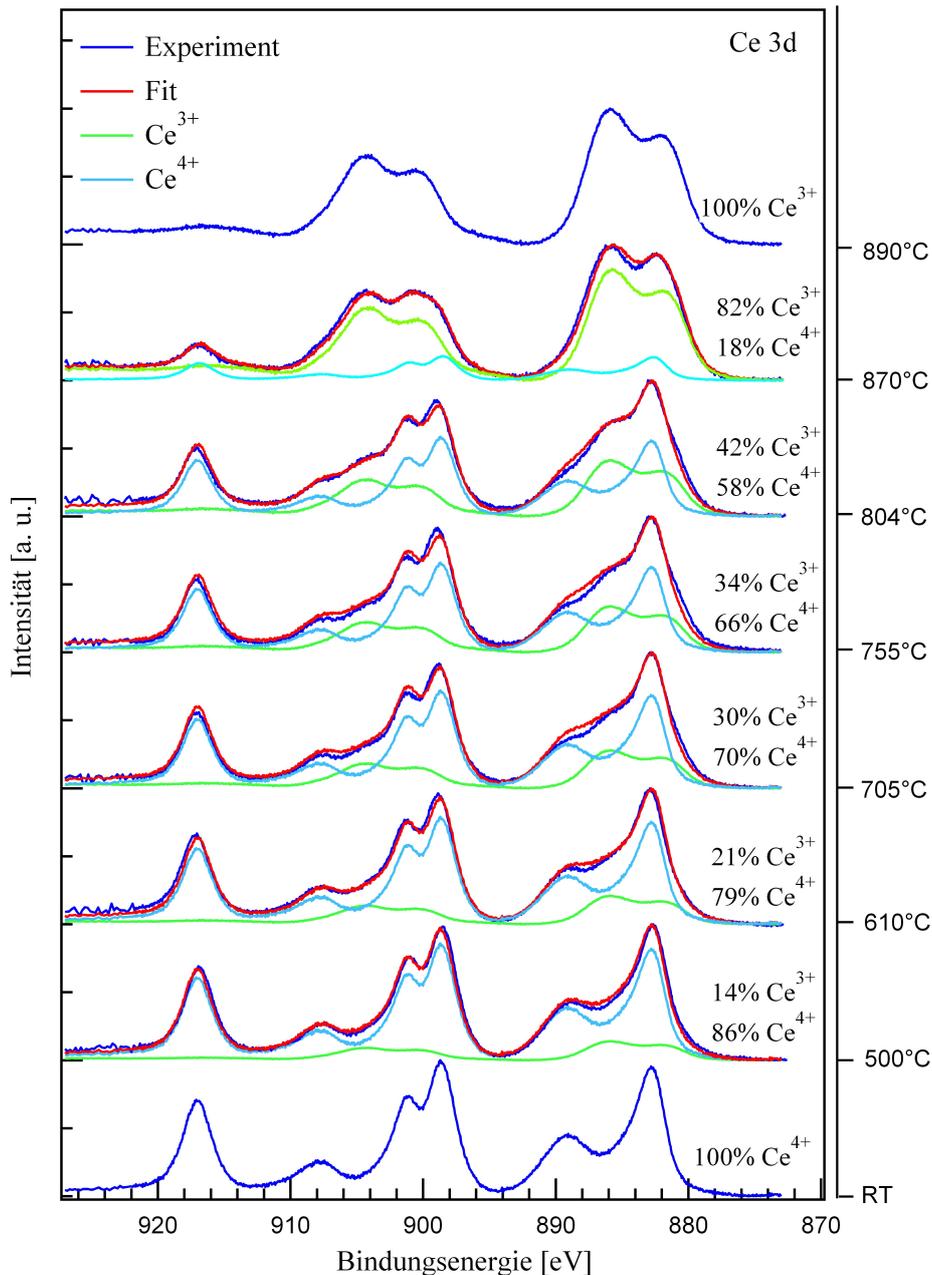


Abbildung 5.25: Ce 3d XPS-Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten CeO<sub>2</sub>-Schicht. Das experimentelle Spektrum ist in blau, das mittels Faktoranalyse rekonstruierte Spektrum ist in rot dargestellt. In türkis und grün sind die mit den entsprechenden relativen Anteilen gewichteten Referenzspektren der reinen Oxidationsstufen von Ce<sup>3+</sup> bzw. Ce<sup>4+</sup> gezeigt. Man erkennt eine deutliche Zunahme des Anteils an Ce<sup>3+</sup> mit steigender Temperatur.

Die XPS-Messungen des Ce 3d Signals der bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten Cer-oxidschicht, sowie deren Rekonstruktion mittels Faktoranalyse sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die zwischen  $T = 500\text{ °C}$  und  $T = 870\text{ °C}$  gemessenen Spektren weisen eine Struktur aus jeweils acht Peaks auf. Diese ergibt sich aus der Überlagerung der Ce 3d Signale von CeO<sub>2</sub> und Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vgl. Kap. 5.3.1, 5.3.2). Die türkis und grünen Spektren in Abbildung 5.25 sind

die mit den entsprechenden Anteilen gewichteten Referenzspektren. Diese geben zugleich auch den Anteil der Cerionen in der Schicht an, die in den Oxidationsstufen von  $\text{Ce}^{3+}$  bzw.  $\text{Ce}^{4+}$  vorliegen. Dabei entspricht das bei Raumtemperatur gemessene Spektrum der Stöchiometrie von  $\text{CeO}_2$  und das bei  $T = 890\text{ °C}$  gemessene Spektrum der von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Geht man davon aus, dass die gemessene Schicht nur Cer und Sauerstoff enthält, was bei den vorliegenden Temperaturen durch XPS-Messungen verifiziert wurde, so kann daraus die Stöchiometrie der Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen geschlossen werden (vgl. Tab. 5.7).

Stöchiometrie	$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_{1.93}$	$\text{CeO}_{1.90}$	$\text{CeO}_{1.85}$	$\text{CeO}_{1.83}$	$\text{CeO}_{1.79}$	$\text{CeO}_{1.59}$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$
Anteil $\text{Ce}^{3+}$	0 %	14 %	21 %	30 %	34 %	42 %	82 %	100 %
Temperatur	RT	500 °C	610 °C	705 °C	755 °C	804 °C	870 °C	890 °C

Tabelle 5.7: Gegenüberstellung der Stöchiometrie des relativen Anteils an  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen und der Heiztemperatur.

Der Sauerstoff 1s Peak liegt bei der Bindungsenergie 530.2 eV bei allen Stöchiometrien der untersuchten Schicht. Die Schulter bei 532 eV ist vermutlich auf an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen zurückzuführen.

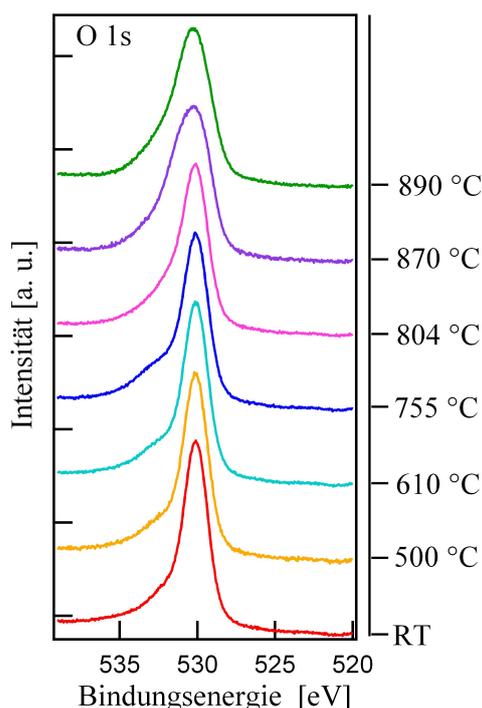


Abbildung 5.26: O 1s-XPS Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten  $\text{CeO}_2$ -Schicht, wobei das Spektrum bei RT zu der Stöchiometrie von  $\text{CeO}_2$  und bei  $T = 890\text{ °C}$  zu der Stöchiometrie von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gehört. Es ist eine Abnahme der Intensität und eine Verbreiterung des Peaks mit steigender Temperatur zu erkennen.

Um die nach unterschiedlichen Heizzyklen aufgenommenen Sauerstoffsignale miteinander zu vergleichen, wurden diese auf die Fläche des Ce 3d Signals normiert. Die Intensität und Fläche des O1s Peaks nimmt bedingt durch den Reduktionsprozess mit steigender Heiztemperatur ab. Der

somit sinkende Anteil an Sauerstoff ist im Einklang mit dem steigenden Anteil an  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen. Ab einer Temperatur von  $870\text{ }^\circ\text{C}$  steigt die Halbwertsbreite des O 1s Signals von  $1.6\text{ eV}$  auf  $2.5\text{ eV}$ . Dies kann an einer höheren Rauigkeit als auch an einer geringeren Ordnung der Oberfläche z.B. durch Sauerstoffdefekte liegen, was auch durch die sinkende Intensität in den Beugungsbildern belegt wird.

Die Ce 4d XPS-Spektren zeigen aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen den Ce 4d und Ce 4f eine Multiplettaufspaltung der Zustände in einem Bindungsenergiebereich von  $105\text{ eV}$  bis  $127\text{ eV}$  (vgl. Abb. 5.27a). Da die Spin-Bahn-Kopplung der Ce 4d Zustände kleiner als die Austauschwechselwirkung zwischen den Ce 4d und Ce 4f Zuständen ist, findet keine Aufspaltung in  $4d_{5/2}$  und  $4d_{3/2}$  Komponenten statt [23].

Mit dem Reduktionsprozess und der daraus folgenden Änderung der Valenz der Ce-Ionen ist eine Umverteilung der Zustandsdichten zu erkennen, die auf den unterschiedlichen Grundzustand und der damit verbundenen möglichen Endzustände von  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  zurückzuführen ist. Analog zu Ce 3d Spektren handelt es sich bei RT um  $\text{CeO}_2$  und bei  $T = 890\text{ }^\circ\text{C}$  dementsprechend um  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Diese Spektren stimmen gut mit den theoretischen Berechnungen von Kotani et al. überein (vgl. Abb 5.27b)). Der Peak bei  $E = 117\text{ eV}$  ist vermutlich aufgrund zu geringer Auflösung nicht zu sehen.

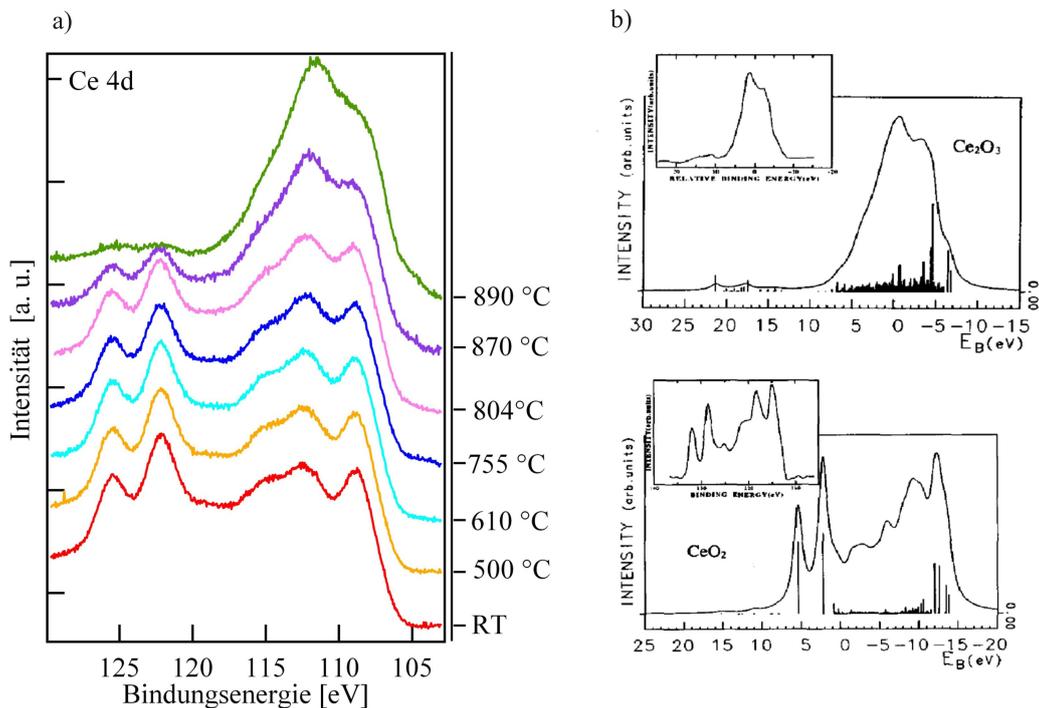


Abbildung 5.27: a) Ce 4d XPS-Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten  $\text{CeO}_x$ -Schicht, wobei das Spektrum bei RT zu  $\text{CeO}_2$  und bei  $T = 890\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gehört. b) Theoretische Berechnung von Kotani et al. des Ce 4d Spektrums von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  unter Berücksichtigung der Multiplettkopplung. Im Einschub sind jeweils die experimentellen Spektren gezeigt. Entnommen aus [23]. Die gemessenen Spektren von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  stimmen gut mit den theoretischen Rechnungen überein.

### 5.3.5 Iota-Phase

Um die in Kapitel 5.3.4 angedeutete Überstruktur näher zu untersuchen, wird eine Messreihe an einer neuen Probe des gleichen Wafers durchgeführt. Dazu wird die Schicht nach dem Plasmieren bei zwei Temperaturen  $T = 710\text{ °C}$  und  $T = 805\text{ °C}$  jeweils 30 min getempert.

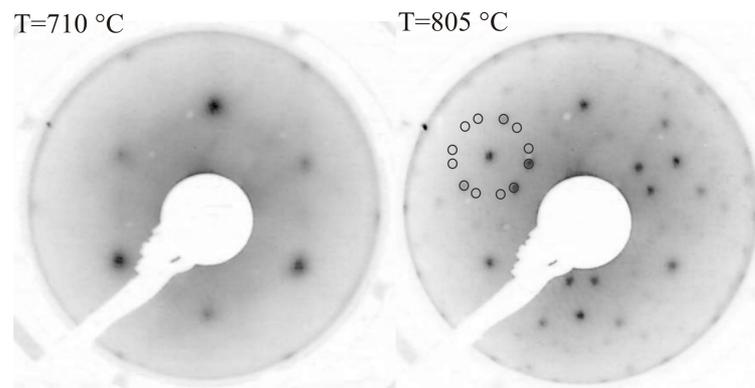


Abbildung 5.28: LEED-Aufnahmen von  $\text{CeO}_x$  bei einer Elektronenenergie von  $E = 80\text{ eV}$  nach einem Heizzyklus bei  $T = 710\text{ °C}$  und  $T = 805\text{ °C}$ . Das Beugungsbild bei  $T = 710\text{ °C}$  weist eine  $(1 \times 1)$ -Struktur mit dreizähliger Symmetrie in der Intensitätsverteilung auf. Nach den Heizen bei  $805\text{ °C}$  ist eine  $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R_{19.1^\circ}$ -Überstruktur zu erkennen. Die Messungen wurden nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur durchgeführt.

Das Beugungsbild ( $E = 80\text{ eV}$ ) bei  $T = 710\text{ °C}$  zeigt eine  $(1 \times 1)$ -Struktur mit schwach ausgeprägten „Streaks“ zwischen den Reflexen. Bei Variation der Energie ist eine dreizählige Symmetrie in der Intensität und eine dreieckige Form der Reflexe erkennbar (vgl. Abb. 5.28). Nach dem Heizen bei  $T = 805\text{ °C}$  ist neben der  $(1 \times 1)$ -Struktur auch eine Überstruktur zu sehen, die aus zwölf Reflexen, die kreisförmig um die Hauptreflexe angeordnet sind, besteht (vgl. Abb. 5.28). Die Beugungsreflexe weisen eine runde Form auf, was ein Anzeichen einer Umstrukturierung der Oberfläche und einer möglichen Auflösung der Facetten ist.

Die Oberflächeneinheit zelle der Überstruktur ist um  $19.1^\circ$  gegenüber der Einheit zelle des Grundgitters gedreht und die Gitterkonstante um den Faktor  $\sqrt{7}$  größer. Somit kann das Beugungsmuster einer  $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R_{19.1^\circ}$ -Überstruktur mit zwei um  $38.2^\circ$  gegeneinander gedrehten Domänen zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.29, 5.31).

Die Faktoranalyse der Ce 3d XPS-Spektren bei  $T = 710\text{ °C}$  liefert einen Anteil von 38 % an  $\text{Ce}^{3+}$ - und 62 % an  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen, was einer Stöchiometrie von  $\text{CeO}_{1.81}$  entspricht (vgl. Abb. 5.30). Bei  $T = 805\text{ °C}$  ergibt sich ein Anteil von 58 % an  $\text{Ce}^{3+}$ - und 42 % an  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen und folglich eine Stöchiometrie von  $\text{CeO}_{1.71}$ .

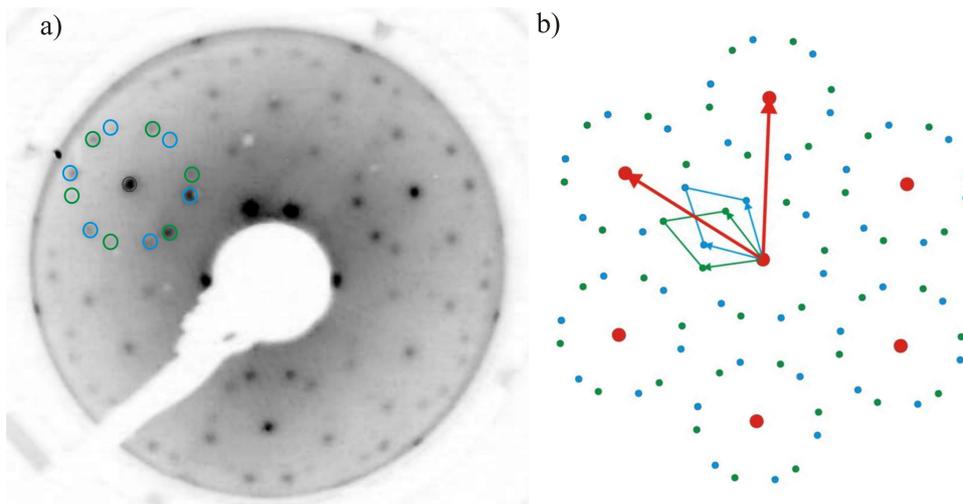


Abbildung 5.29: a) LEED-Aufnahmen von  $\text{CeO}_x$  bei einer Elektronenenergie von  $E = 60 \text{ eV}$  nach einem Heizzyklus bei  $T = 805 \text{ °C}$ . b) Schematische Darstellung der  $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ -Überstruktur. In rot sind die Basisvektoren der Oberflächeneinheit der  $(1 \times 1)$ -Grundstruktur eingezeichnet. In türkis und grün sind die Basisvektoren der Überstruktur der zwei Domänen dargestellt.

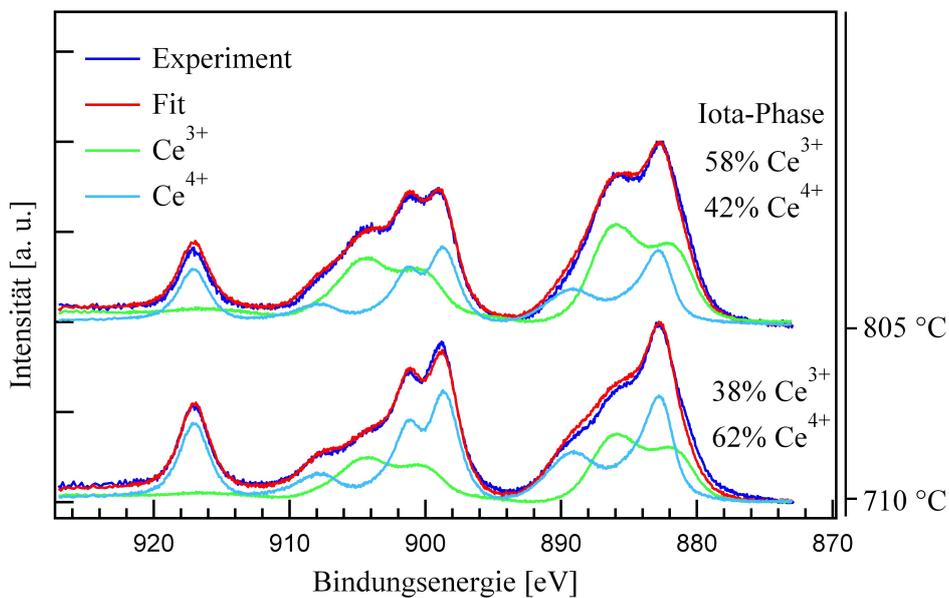


Abbildung 5.30: Ce 3d XPS-Spektren der bei  $T = 710 \text{ °C}$  und  $T = 805 \text{ °C}$  geheizten  $\text{CeO}_2$ -Schicht. Das experimentelle Spektrum ist in blau, das mittels Faktoranalyse rekonstruierte Spektrum in rot dargestellt. In türkis und grün sind die mit den entsprechenden relativen Anteilen gewichteten Referenzspektren der reinen Oxidationsstufen von  $\text{Ce}^{3+}$  bzw.  $\text{Ce}^{4+}$  gezeigt.

Ceroxid der Stöchiometrie  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{CeO}_{1.714}$ ) wird als Iota-Phase bezeichnet und stellt im Phasendiagramm (vgl. Abb. 3.5) eine stabile stöchiometrische Phase dar. Unter Berücksichtigung der mittels Faktoranalyse ermittelten Stöchiometrie von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  und der Beugungsbilder kann die Struktur der Oberfläche eindeutig bestimmt werden (vgl. Abb. 5.31). Diese entsteht durch peri-

odische Anordnung von Sauerstoffleerstellen im Fluoritgitter des  $\text{CeO}_2$ . Dabei sind die Leerstellen jeweils von sechs Sauerstoffatomen umgeben und bilden ein Hexagon. So enthält die Einheitszelle der Überstruktur sieben Cer und zwölf Sauerstoffatome, also jeweils eine Sauerstoffvakanz in der ersten und dritten Lage im Vergleich zu  $\text{CeO}_2$  (vgl. Abb. 5.31). Die Überstruktur bildet sich in zwei gegeneinander um  $38.2^\circ$  verkippten Domänen aus, die jeweils um  $19.1^\circ$  gegenüber des Grundgitter gedreht sind.

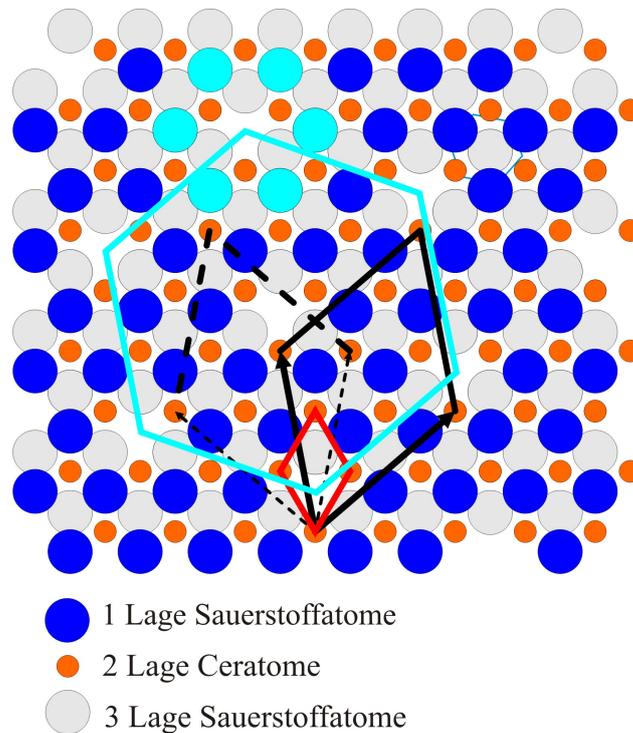


Abbildung 5.31: Oberflächenstruktur der  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ -Phase. In rot ist die Oberflächeneinheitszelle der Grundstruktur dargestellt. Die schwarzen Linien kennzeichnen die Einheitszellen der um  $38.2^\circ$  gegeneinander versetzten Domänen der  $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R_{19.1}$ -Überstruktur. Diese besteht aus je 7 Cer- und 12 Sauerstoffatomen pro Einheitszelle, wobei der Übersichtlichkeit halber die Sauerstoffleerstellen nur in der ersten Lage eingezeichnet sind. Die Vakanzen sind jeweils von sechs Sauerstoffatomen umgeben und bilden ein Hexagon (türkis).

### 5.3.6 Temperaturverlauf

Um den Reduktionsprozess von Cerdioxid zu untersuchen, wurden drei Messreihen durchgeführt. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 5.32 dargestellt, wobei Messreihe A in Kapitel 5.3.4 und B in Kapitel 5.3.5 behandelt wurden. Die Ergebnisse der XPS und LEED-Messungen der Messreihe C sind nicht gezeigt. Aufgetragen ist der mittels Faktoranalyse bestimmte Anteil an  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Linie dient der optischen Führung.

Der Verlauf der Messpunkte von A, B und C stimmt in den Fehlergrenzen überein. Während die Abweichung von A und C eher gering ist, liegen bei der Messreihe B die Anteile an  $\text{Ce}^{3+}$  bei gleichen Temperaturen deutlich höher. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte ein großer Fehler bei der Temperaturmessung sein. Aber auch die wenigen Heizzyklen der Messreihe B könnten ein Grund dafür liefern.

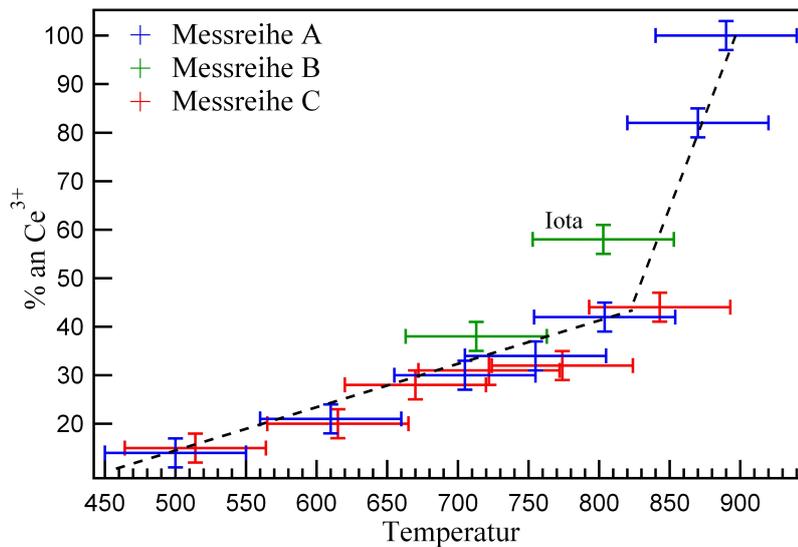


Abbildung 5.32: Temperaturverlauf des Reduktionsprozesses von Cerdioxid. Es sind drei an unterschiedlichen Proben durchgeführte Messreihen gezeigt. An der Abszisse ist der mittels Faktoranalyse bestimmte Anteil an  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen aufgetragen.

### 5.3.7 Hochtemperaturheizen

Nach der Reduktion der Probe zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  wurde diese 30 min lang bei  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Die nach dem Abkühlen aufgenommenen Beugungsbilder zeigen eine  $(2 \times 2)$ -Struktur mit sehr scharfen runden Reflexen (vgl. Abb. 5.33). Diese können jedoch nicht eindeutig einer Kristallstruktur zugeordnet werden, da eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur mit zwei um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten Domänen, aber auch eine doppelt so große Einheitszelle weitere Möglichkeiten zur Erzeugung dieses Beugungsmusters liefern.

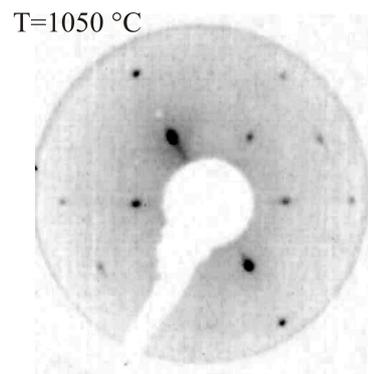


Abbildung 5.33: LEED-Aufnahmen von  $\text{CeO}_x$  bei einer Elektronenenergie von  $E = 40\text{ eV}$  nach einem Heizzyklus bei  $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Messungen wurden nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur durchgeführt. Es ist eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur zu erkennen.

Das XPS-Übersichtsspektrum (nicht gezeigt) enthält Signale, die den Elementen Cer, Sauerstoff und Silizium zugeordnet werden können. Das aufgenommene Ce 3d XPS-Spektrum (vgl. Abb. 5.34) zeigt analog zu dem  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Signal (vgl. Abb. 5.22) eine Struktur, die aus vier Peaks

besteht, von den jeweils zwei dem Zustand  $3d_{5/2}$  bzw.  $3d_{3/2}$  zugeordnet werden können (vgl. Abb. 5.22). Die Bindungsenergie der  $3d_{5/2}$ -Komponente des mit x gekennzeichneten Peaks beträgt  $E_B = 884.7$  eV und des mit y gekennzeichneten Peaks  $E_B = 879.6$  eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt wie bei  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $18.2 \pm 0.5$ ) eV. Die Bindungsenergien des mit x gekennzeichneten Peaks weisen im Vergleich zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  eine chemische Verschiebung von  $\sim 1.2$  eV zu niedrigeren Bindungsenergien auf.

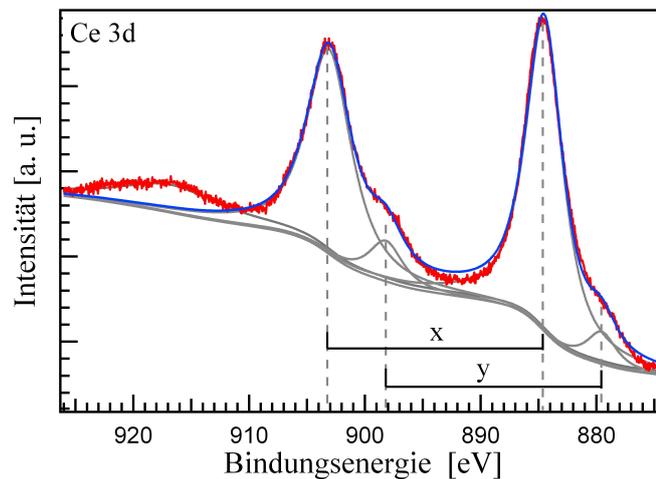


Abbildung 5.34: Ce 3d Spektrum der bei der Temperatur von  $1050$  °C getemperten Probe. In grau ist der Untergrund und die Fits der einzelnen Linien zur Bestimmung der Stöchiometrie dargestellt. Es ist eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien der Peaks im Vergleich zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CeO}_2$  zu erkennen.

Das XPS Spektrum in dem Bindungsenergiebereich von  $E_B = 97$  eV bis  $E_B = 120$  eV enthält neben dem Ce 4d Signal auch den Si 2p Peak bei  $E_B = 100.3$  eV (vgl. Abb. 5.35).

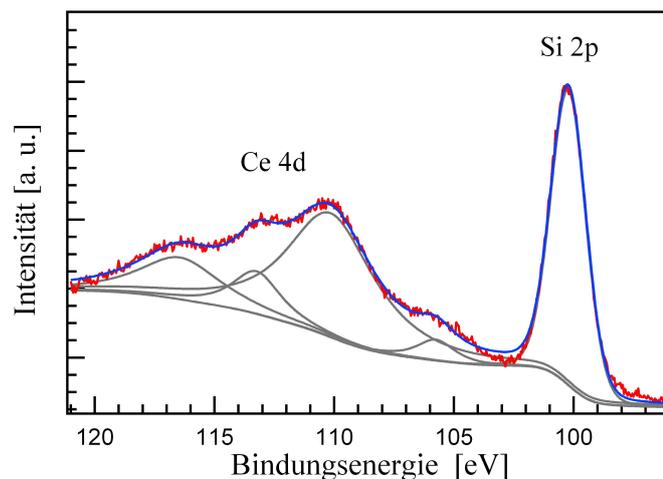


Abbildung 5.35: Ce 4d und Si 2p Spektrum der bei der Temperatur von  $1050$  °C getemperten Probe. In grau ist der Untergrund und die Fits der einzelnen Linien zur Bestimmung der Stöchiometrie dargestellt.

Der Sauerstoff O 1s Peak kann mit zwei Peaks rekonstruiert werden. Die Bindungsenergien der beiden Signale liegen bei  $E_B = 530.3 \text{ eV}$  und  $E_B = 533 \text{ eV}$  (vgl. Abb. 5.36). Die Halbwertsbreite des Si 2p Peaks beträgt  $1.7 \text{ eV}$ .

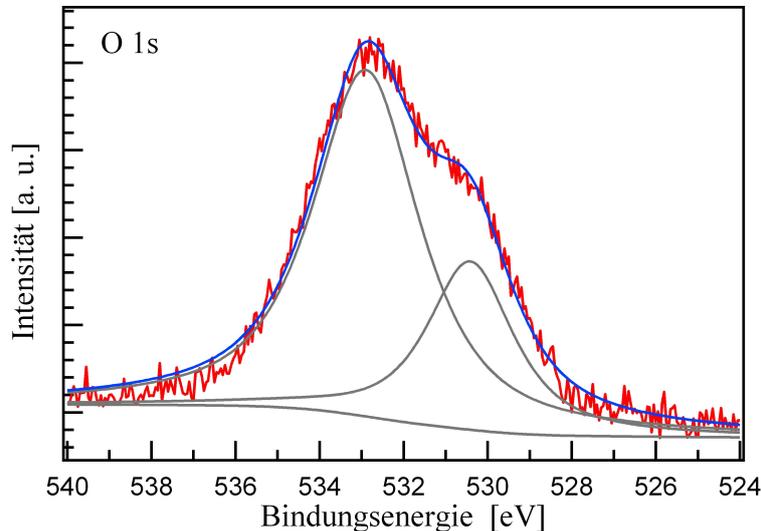


Abbildung 5.36: O 1s Spektrum der bei der Temperatur von  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  getemperten Probe. In grau ist der Untergrund und die Fits der einzelnen Linien zur Bestimmung der Stöchiometrie dargestellt.

Das Si 2p Signal in den XPS-Spektren ist durch die Diffusion und eventuelle Segregation des Siliziums aus dem Substrat an die Oberfläche zu erklären. Dies geht mit einer abrupten Farbänderung der Probe von türkis glänzend zu hell silbern bei einer Temperatur von  $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  einher. Aufgrund der immer noch vorhandenen LEED-Reflexe, weist die Oberfläche eine kristalline Ordnung auf. Da nun eine Cer-Silizium-Sauerstoff Verbindung vorliegt, ist die Verschiebung in den Bindungsenergien in den Ce 3d Spektren im Vergleich zu Ceroxid auf eine Änderung der chemischen Umgebung zurückzuführen. Auch die chemische Verschiebung in der Bindungsenergie und die Aufspaltung des O 1s Signals sind womöglich eine Folge unterschiedlicher Bindungspartner der Sauerstoffatome. In diesem Fall wäre das Signal bei  $E_B = 530.3 \text{ eV}$  in Übereinstimmung mit den vorherigen Messungen dem restlichen Ceroxid zuzuordnen. Der Peak bei  $E_B = 533 \text{ eV}$  könnte durch den an das Silizium gebundenen Sauerstoff resultieren [54].

Die geringe Intensität des O 1s Peaks des Ceroxids ist konsistent mit der deutlich kleineren Intensität des mit y gekennzeichneten Peaks im Vergleich zu dem Ce 3d Spektrum von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 5.22), da dieser Peak die Folge des antibindenden Zustandes der hybridisierten  $4f^{1c}$  und  $4f^{2vc}$  Konfigurationen ist. Auch die mit x gekennzeichneten Linien im Ce 3d Spektrum (vgl. Abb. 5.34) liegen bei den Bindungsenergien des metallische Cers, was auf einen veränderten Anteil an Ceroxid hindeutet.

Trotz der hohen Temperaturen findet keine Diffusion des Praseodyms an die Oberfläche statt, da kein XPS-Signal bei den relevanten Bindungsenergien vorhanden ist. Die quantitative Analyse der Spektren nach der in Kapitel 2.1.9 beschriebenen Methode liefert die Anteile von 60 % Silizium, 25 % Sauerstoff und 15 % Cer, wobei der Fehler dieser Methode 7 bis 10 % beträgt.

### 5.3.8 Diskussion der Untersuchungen an $\text{CeO}_x$ -Schichten

Der Reduktionsprozess des Ceroxids eingeleitet durch sukzessives Heizen in dem Temperaturbereich von 500 °C bis 1050 °C wurde ausgehend von einer kubischen  $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht auf Si(111) untersucht. Der Vorgang wurde quantitativ mittels Faktoranalyse der XPS-Spektren und dem daraus bestimmten Anteil an  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen erfasst. Es ist eine fortschreitende Reduktion der Schicht mit zunehmender Temperatur bis  $T = 890$  °C zu beobachten. Dabei findet eine Umwandlung vom kub- $\text{CeO}_2$  über kub- $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zu kub- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  statt. Die dreizählige Symmetrie in der Intensität der LEED-Beugungsreflexe nach allen Heizzyklen belegt, dass die kubische Kristallsymmetrie bei den Phasenumwandlungen erhalten bleibt.

Betrachtet man das Phasendiagramm (vgl. Abb. 3.5) von Ceroxid, sind mehrere stabile  $\text{CeO}_x$ -Phasen vorhanden, deren Bestimmung zum größten Teil auf den Untersuchungen des Sauerstoff-Dissoziationsdrucks von  $\text{CeO}_x$  in Abhängigkeit von  $x$  und der Temperatur [55] sowie auf thermodynamischen und diffraktometrischen Untersuchungen basieren [56]. Die Iota-Phase ( $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ) bildet eine der wenigen Ausnahmen, deren Volumenstruktur von Ray et al. mittels Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulverproben genauer bestimmt und anhand von Einkristalldaten von Kümmerle et al. verfeinert werden konnte [40, 57]. So wird diese als eine Defekt-Fluoritstruktur mit Sauerstoffleerstellen entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung beschrieben.

Die hier durchgeführten Messungen bei  $T = 805$  °C zeigen eine  $\sqrt{7}x\sqrt{7}R19.1^\circ$ -Überstruktur der Oberfläche, die eindeutig der Iota-Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zugeordnet werden (vgl. Kap. 5.3.5) kann. Die Oberflächenstruktur dieser Phase in der (111)-Ebene lässt sich ebenfalls durch periodisches Entfernen der Sauerstoffatome aus der Fluoritstruktur des  $\text{CeO}_2$  ableiten. Dabei sind die Vakanzen von jeweils sechs Sauerstoffatomen umgeben und bilden ein Hexagon (vgl. Abb. 5.31). Um die Periodizität dieser Überstruktur in tieferen Schichten zu untersuchen, sind XRD-Messungen notwendig.

Erste Anzeichen der Iota-Phase können in den LEED-Beugungsbildern der Messreihe C (nicht gezeigt) bereits bei 700 °C beobachtet werden, in der Messreihe A sieht man noch vorhandene Bereiche dieser Phase nach einem Heizzyklus von 870 °C. Da jedoch in manchen Bereichen der Schicht die benötigte Stöchiometrie noch nicht erreicht oder schon überschritten ist (vgl. Abb. 5.24,  $T = 870$  °C), sind nur schwache Überstrukturreflexe zu erkennen. Somit müssen Bereiche der Oberfläche in unterschiedlichen Stöchiometrien bzw. Strukturen vorliegen. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass während des Reduktionsprozesses der Sauerstoff nicht statistisch aus der Schicht entfernt wird, sondern Bereiche verschiedener Stöchiometrien koexistieren. Dieses Verhalten konnte bereits bei der Reduktion von  $\text{PrO}_x$  beobachtet werden [58]. Da es sich sowohl bei LEED als auch bei XPS um mittelnde Messmethoden handelt, können keine Aussagen über die Verteilung der reduzierten Bereiche getroffen werden. Dazu müsste auf direkt abbildende Methoden wie z.B. Rasterkraftmikroskopie (AFM<sup>3</sup>) zurückgegriffen werden.

Der Temperaturverlauf des Reduktionsprozesses wurde anhand von drei Messreihen untersucht. Dieser kann bis zu einer Temperatur von  $T \sim 800^\circ\text{C}$  und einem Anteil von 45% an  $\text{Ce}^{3+}$  annähernd linear beschrieben werden. Bei einer Temperatur von  $\sim 890$  °C ist die Schicht bereits vollständig zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  reduziert, was einem Anteil von 100% an  $\text{Ce}^{3+}$  entspricht. Eine stabile Iota-Phase konnte nur bei der Messreihe B nach zwei Heizzyklen bei den Temperaturen von 710 °C und 805 °C beobachtet werden. Somit liegt möglicherweise nicht nur eine Abhängigkeit des Reduktionsvorgangs von der Temperatur, sondern auch von der Anzahl der Heizzyklen vor. SPA-LEED Untersuchungen an Ceroxid zeigen eine stabile Iota-Phase bereits bei 660 °C, wobei zum Heizen eine Direktstromheizung verwendet wurde [59]. Die deutlich höheren Temperaturen,

<sup>3</sup> Atomic force microscopy.

die bei der Filamentheizung benötigt werden, um den gleichen Reduktionszustand zu erreichen, könnten durch die lange Abkühldauer der Probe bedingt sein. Da sich hinter der Probe ein 4 mm dicker Molybdänblock befindet, beträgt die Abkühldauer bis zu zwei Stunden, wodurch während des Abkühlens ein Nachoxidieren der Oberfläche aus tieferen Schichten möglich wäre. Bei einer Direktstromheizung hingegen ist die Probe unter einer Minute wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass der Oxidationszustand der Oberflächen sozusagen 'eingefroren' wird. Ist dies der Fall, hängt der Oxidationszustand der Oberfläche nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Heizdauer, Anzahl der Heizzyklen, sowie der Abkühldauer ab. Um konkrete Aussagen über die Abhängigkeit von der Heizart sowie Heizdauer und eventuelles Nachoxidieren der Oberfläche aus tieferen Schichten treffen zu können, wären weitere Untersuchungen an Ceroxidproben unterschiedlicher Schichtdicken nötig.

Das Heizen bei Temperaturen über 890 °C führt zu weiterer Reduktion der Schicht sowie einer Diffusion des Siliziums an die Oberfläche, was mit einer Farbänderung der Schicht von türkisglänzend zu silbern einhergeht. Auch eine mögliche Diffusion des Cers bzw. Sauerstoffs in das Substrat, aber auch eine teilweise Desorption ist nicht auszuschließen [60]. Quantitative Analyse der XPS-Spektren nach einem Heizzyklus bei  $T = 1050$  °C liefert einen relativen Anteil von 60% Silizium, 25% Sauerstoff und 15% Cer im oberflächennahem Bereich. Ausgehend von den O 1s XPS-Daten wird vermutet, dass vorwiegend Si-O Bindungen vorliegen. Auch in den 3d Spektren des Cers weisen die „charge-transfer“-Satelliten nur noch wenig Intensität auf, was zu der Annahme eines geringen Anteils an Ce-O Bindungen führt. Die Bindungsenergien der Ce 3d Signale stimmen im Gegensatz zu Ceroxid mit den des metallischen Cers überein. Dies bestätigt, dass das Cer vorwiegend an das Silizium und nicht an den Sauerstoff gebunden ist.

Die Bestimmung der Oxidationsstufen der einzelnen Elemente erweist sich in diesem Zustand der Probe als problematisch, aufgrund der unbekanntem chemischen Umgebung der einzelnen Elemente. Zwar könnte aus der Lage der Bindungsenergie des Si 2p Signals auf die Wertigkeit des Siliziums geschlossen werden, jedoch beziehen sich die aus der Literatur bekannten „chemical-shifts“ auf Siliziumoxide [61]. Auch die Auflösung der XPS-Messungen ist nicht ausreichend, um die einzelnen Anteile des Siliziumsignals, wie von Hirschauer et al. gezeigt, zu separieren [60].

Aufgrund des großen relativen Fehlers der quantitativen Analyse und der Kompositionsvielfalt an Ce-Si-O Verbindungen kann keine eindeutige Stöchiometrie der Schicht angegeben werden. Auch anhand der Beugungsbilder kann die Zusammensetzung der Schicht nicht eindeutig bestimmt werden. LEED-Messungen von Manke et al. zeigen die Ausbildung einer (2x2)-Struktur bei  $CeSi_x$ -Schichten verschiedener Stöchiometrien [62]. Hirschauer et al. bestätigen das Bestehen der (2x2)-Struktur auch nach anschließender Oxidation einer Ce-Si(111)-Schicht [60]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse könnte es sich bei der hier untersuchten Probe sowohl um eine vollständig durchmischte Ce-Si-O-Schicht, als auch um eine Ausbildung mehrerer Bereiche verschiedener Zusammensetzungen wie z. B.  $CeSi_x$ ,  $CeO_y$  und  $SiO_z$  handeln. Um die Zusammensetzung der Schicht zu untersuchen und die Verteilung der einzelnen Elemente auch in tieferen Lagen zu bestimmen wären Sputter-XPS-Experimente sinnvoll. Auch sukzessives bzw. längeres Heizen unter Beobachtung der XPS-Spektren in dem Temperaturbereich oberhalb von 900 °C könnte Aufschlüsse über Diffusion und Vermischung der Elemente und eventuelle Segregation des Siliziums an die Oberfläche liefern. Die Identifizierung einzelner kristalliner Lagen bzw. die Homogenität wäre mittels XRD- und XRR-Messungen möglich.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist zum einen die Untersuchung verschiedener Sauerstoffplasmaparameter, zum anderen der Einfluss einer Siliziumschicht auf den Oxidationszustand dünner Praseodymoxidfilme. Zusätzlich werden die strukturellen und stöchiometrischen Änderungen von Ceroxidschichten durch thermische Reduktion im UHV bestimmt. Die Charakterisierung der Schichten erfolgt dabei mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS), Elektronen- (LEED) und Röntgenbeugung (XRD).

Durch die Behandlung der kub- $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Schichten im mikrowellenangeregten Sauerstoffplasma konnte eine Phasenumwandlung zu stöchiometrischem  $\text{PrO}_2$  erreicht und anhand von XPS und XRD-Messungen bestätigt werden. Dabei werden die Schichten bei allen untersuchten Größen der Behandlungsdauer und des Sauerstoffflusses in den höchsten Oxidationszustand von  $\text{Pr}^{4+}$  überführt. Auch eine direkte Umwandlung von hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu kub- $\text{PrO}_2$  kann mittels Plasma vollzogen werden. Die bei gleichen Plasmametern erreichte Oxidationstiefe der Filme ist stark von der Dicke der  $\text{PrO}_x$ -Schicht abhängig. So findet bei einer  $\sim 6\text{nm}$  dünnen Schicht eine Änderung der vertikalen Gitterkonstante nur in den oberflächennahen Lagen statt, während diese in tieferen Lagen erhalten bleibt. Die größte Änderung des vertikalen Lagenabstandes wird bei Filmen von  $\sim 18\text{nm}$  beobachtet, wenn auch Bereiche mit geringerer Gitterkonstanten an der Grenzfläche vermutet werden. Dieser Effekt ist eventuell durch das tetragonale „pinnig“ der  $\text{PrO}_x$ -Schicht an das Substratgitter bedingt, dessen Wirkung mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Zusätzliche Untersuchungen der Verwendbarkeit von Silizium als Schutzschicht für  $\text{PrO}_2$ -Schichten lassen auf eine Reduktion der Filme durch das Silizium und eine Bildung von Siliziumoxiden schließen. Somit wird eine mögliche Verwendung des Siliziums als Schutzschicht bei  $\text{PrO}_2$  ausgeschlossen.

Des Weiteren führt der Einsatz von Sauerstoffplasma an  $\text{CeO}_2$ -Schichten zu einer Minimierung der Sauerstoffdefektdichte und einer hohen Ordnung der Oberflächenstruktur. Stöchiometrische und strukturelle Untersuchungen des thermischen Reduktionsprozesses von Ceroxid in einem Temperaturbereich von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $890\text{ }^\circ\text{C}$ , zeigen eine Phasenumwandlung von  $\text{CeO}_2$  über  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Die auftretende  $\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{R}19.1^\circ$ -Überstruktur der Oberfläche kann eindeutig der Iota-Phase ( $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ) zugeordnet werden. Temperaturen oberhalb von  $890\text{ }^\circ\text{C}$  führen zu einer Durchmischung des Schichtsystems durch Diffusion und eventuelle Segregation des Siliziums an die Oberfläche, wobei eine kristalline Struktur erhalten bleibt.

Um den Effekt des tetragonalen „pinnings“ der  $\text{PrO}_x$ -Schicht an das Substratgitter zu bestätigen wären XRD-Messungen der plasmiierten Proben verschiedener Schichtdicken in der lateralen Geometrie notwendig. Weiterhin könnte durch XRR- und XRD-Messungen die Volumenstruktur der einzelnen Cerphasen sowie die Struktur der Schicht nach der Vermischung mit dem Substrat ermittelt werden. Interessant wären in diesem Zusammenhang auch Sputter-XPS-Messungen, um durch das Heizen bedingte Änderungen der Homogenität und Zusammensetzung des Schichtsystems zu bestimmen. Die Verwendung unterschiedlich dicker Ceroxidschichten könnte Aufschluss über das Nachoxidieren der Oberfläche aus tieferen Schichten sowie die Vermischung der Schicht mit dem Substrat liefern. Weiterhin wäre die Verwendung einer direkt abbildenden Methode wie z.B. AFM notwendig, um die Koexistenz reduzierter Bereiche verschiedener Stöchiometrie

zu bestätigen. Aufgrund ähnlicher Eigenschaften und Kristallstrukturen von Praseodym- und Ceroxid könnten Untersuchungen des thermischen Reduktionsprozesses und die Rekonstruktion der Oberfläche auch bei Praseodymoxidfilmen interessante Ergebnisse liefern.

## Literaturverzeichnis

- [1] MARICLE, D.L., T.E. SWARR und S. KARAVOLIS: *Enhanced ceria - a low-temperature SOFC electrolyte*. Solid State Ionics, 52:173, 1992.
- [2] BHASKARAN, S.K. und V.T. BHAT: *Catalytic activity of CeO<sub>2</sub> and Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the liquid-phase benzylation of o-xylene to 3,4 -dimethyldiphenylmethane*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 75:239, 2002.
- [3] KWO, J., M. HONG, B. BUSCH, D. A. MULLER, Y. J. CHABAL, A. R. KORTAN, J. P. MANNAERTS, B. YANG, P. YE, H. GOSSMANN, A. M. SERGENT, J. BUDE, W. H. SCHULTE, E. GARFUNKEL und T. GUSTAFSSON: *Advances in high k gate dielectrics for Si and III-V semiconductors*. Journal of Crystal Growth, 251:1, 2003.
- [4] BOWRON, D. T., G. A. SAUNDERS, R. J. NEWPORT, B. D. RAINFORD und H. B. SENIN: *EXAFS studies of rare-earth metaphosphate glasses*. Physical Review B, 53:5268, 1996.
- [5] ANTOSHIN, G. V., K. M. MINACHEV und D. R. DMITRIEV: *Mobility of oxygen and catalytic properties of rare earth oxides with respect to oxidation of hydrogen*. Russian Chemical Bulletin, 16:1793, 1967.
- [6] TAKASU, Y., M. MATSUI, H. TAMURA, S. KAWAMURA, Y. MATSUDA und I. TOYOSHIMA: *Temperature-programmed desorption on the unstable lattice oxygen of praseodymium oxide*. Journal of Catalysis, 69:51, 1981.
- [7] TAKASU, Y., M. MATSUI und Y. MATSUDA: *The catalytic contribution of the lattice oxygen atoms of praseodymium oxide to the oxidation of carbon monoxide*. Journal of Catalysis, 76:61, 1982.
- [8] OTSUKA, K. und M. KUNITOMI: *Direct participation of lattice oxygen atoms in catalytic oxidation of carbon monoxide over praseodymium oxides*. Journal of Catalysis, 105:525, 1987.
- [9] BORCHERT, Y., P. SONSTRÖM, M. WILHELM, H. BORCHERT und M. BÄUMER: *Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 112:3054, 2008.
- [10] ULLMANN, H. und K. TESKE: *The Sr-Ce-O System: Ionic and Mixed Conduction*. Solid State Phenomena, 39:107, 1994.
- [11] HUEFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Verlag, 1995.
- [12] ZIMMERMANN, B.: *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*. Dissertation, Universität Osnabrück, 2010.
- [13] SEAH, M.P.: *The quantitative analysis of surfaces by xps: A review*. Surface and Interface Analysis, 6:222, 1980.
- [14] TOUGAARD, S.: *Inelastic background correction and quantitative surface analysis*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 52:243, 1990.
- [15] TOUGAARD, S. und C. JANSSON: *Background correction in XPS: correction of validity of*

- different methods*. Surface and Interface Analysis, 19:171–174, 1992.
- [16] SHIRLEY, D. A.: *High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence band of gold*. Physical Review B, 5:4709, 1972.
- [17] SCHÄFER, A.: *Herstellung und Charakterisierung dünner Praseodymoxid-Schichten auf Silizium-Substraten als Modellsystem für die Katalyse und Mikroelektronik*. Dissertation, Universität Bremen, 2010.
- [18] BRIGGS, D. und J.C. RIVIERE: *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. J. Wiley & Sons, 1983.
- [19] GELIUS, U.: *Binding Energies and Chemical Shifts in ESCA*. Physica Scripta, 9:133, 1974.
- [20] WOLF, H. C. und H. HAKEN: *Atom- und Quantenphysik*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [21] HÜFFNER, S. und G.K. WERTHEIM: *Core-Electron Splitting and Hyperfine Fields in Transition-Metal Compounds*. Physical Review B, 7:2333, 1973.
- [22] HOLLAS, J. M.: *High resolution spectroscopy*. Butterworths and Co, 1982.
- [23] KOTANI, A. und H. OGASAWARA: *Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 60:257, 1992.
- [24] PIETSCH, U., V. HOLY und T. BAUMBACH: *High Resolution X-ray scattering*. Springer Verlag, 2004.
- [25] GEVERS, S.: *Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces*. Dissertation, Universität Osnabrück, 2010.
- [26] SHERMAN, A.: *Chemical vapor deposition for microelectronics: Principles, technology, and applications*. Noyes Publications, 1987.
- [27] SPATSCHEK, K.H., J. UHLENBUSCH und G. H. WOLF: *Contributions to High-Temperature Plasma Physics*. Wiley-VCH Verlag, 1994.
- [28] ASMUSSEN, J., J. HOPWOOD und F. C. SZE: *A 915 MHz/2.45 GHz ECR plasma source for large area ion beam and plasma processing*. Review of Scientific Instruments, 61:250, 1990.
- [29] MOISAN, M. und J. PELLETIER: *Microwave Excited Plasmas*. Elsevier Science Publishers, 1992.
- [30] T. NAKANO, N. SADEGHI, A. RICHARD und A. GOTTSCHO: *Ion and neutral temperatures in electron cyclotron resonance plasma reactors*. Applied Physics Letters, 58:458, 1992.
- [31] CAP, F.: *Einführung in die Plasmaphysik. I. Theoretische Grundlagen*. Vieweg Verlag, 1984.
- [32] GEORG, A.: *Untersuchung pulsförmig modulierter Mikrowellenplasmen in Sauerstoff durch zeitaufgelöste zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz*. Dissertation, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, 2001.
- [33] NEUMARK, D.M., K.R. LYKKE, T. ANDERSEN und W.C. LINEBERGER: *Laser photo-detachment measurement of the electron affinity of atomic oxygen*. Physical Review A, 32, 1985.
- [34] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2005.

- 
- [35] HANEMAN, D.: *Surfaces of silicon*. Reports on Progress in Physics, 50:1045, 1987.
- [36] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI und S. TAKAHASHI: *Structural analysis of Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$  by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 3:1502, 1985.
- [37] GSCHNEIDNER, K.A., G.R. CHOPPIN L. EYRING und G.H. LANDER: *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, Band 18. North-Holland, 1994.
- [38] ADACHI, G. und N. IMANAKA: *The Binary Rare Earth Oxide*. Chemical Reviews, 98:1479, 1998.
- [39] SCHROEDER, T., L. LEE, L. LIBRALESSO, I. JOUMARD und J. ZEGENHAGEN: *Structure and strain relaxation mechanism of ultrathin epitaxial Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si(111)*. Applied Physics, 97:074906, 2005.
- [40] RAY, S.P., A.S. NOWICK und D.E. COX: *X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide*. Journal of Solid State Chemistry, 15:344, 1975.
- [41] FLEGE, J.I., B. KAEMENA, S. GEVERS, F. BERTRAM, T. WILKENS, D. BRUNS, J. BÄTJER, T. SCHMIDT, J. WOLLSCHLÄGER und J. FALTA: *Silicate-free growth of high-quality ultrathin cerium oxide films on Si(111)*. Physical Review B, 84:235418, 2011.
- [42] ZARRAGA-COLINA, J., R. M. NIX und H. WEISS: *Growth, Structure, and Stability of Ceria Films on Si(111) and the Application of CaF<sub>2</sub> Buffer Layers*. The Journal of Physical Chemistry B, 109:10978, 2005.
- [43] ZOELLNER, M. H., J. DABROWSKI, P. ZAUMSEIL, A. GIUSSANI, M. A. SCHUBERT, G. LUPINA, H. WILKENS, J. WOLLSCHLÄGER, M. REICHLING, M. BÄUMER und T. SCHROEDER: *Stacking behavior of twin-free type-B oriented CeO<sub>2</sub>(111) films on hexagonal Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)/Si(111) systems*. Physical Review B, 85:035302, 2011.
- [44] FENDT, E.: *Strukturuntersuchungen an dünnen Flüssigkeitsfilmen*. Diplomarbeit, 2003.
- [45] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, CH. WENGER, J. DABROWSKI, H.-J. MÜSSIG und P. STORCK: *On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodymium sesquioxide films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 99, 2006.
- [46] WEISEMÖLLER, T.: *X-ray analysis of praseodymia*. Dissertation, Universität Osnabrück, 2009.
- [47] LÜTKEHOFF, S.: *Untersuchungen zur elektronischen Struktur Seltener Erdoxide mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie*. Dissertation, Universität Osnabrück, 1997.
- [48] HASCHKE, J. M.: *Preparation, phase equilibriums, crystal chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates*. Inorganic Chemistry, 13:1812, 1974.
- [49] SCHAEFER, A., S. GEVERS, V. ZIELASEK, T. SCHROEDER, J. FALTA, J. WOLLSCHLÄGER und M. BÄUMER: *Photoemission study of praseodymia in its highest oxidation state: The necessity of in situ plasma treatment*. The Journal of Chemical Physics, 134:054701, 2011.
- [50] HU, Z., G. KAINDL, H. OGASAWARA, A. KOTANI und I. FELNER: *Ln-4f/ligand-2p covalence in BaLnO<sub>3</sub> and Cs<sub>3</sub>LnF<sub>7</sub> (Ln = Ce, Pr, Tb)*. Chemical Physics Letters, 325:241, 2000.
- [51] JOLLY, F., F. ROCHET, G. DUFOUR, C. GRUPP und A. TALEB-IBRAHIMI: *Oxidized silicon surfaces studied by high resolution Si 2p core-level photoelectron spectroscopy using*
-

- synchrotron radiation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 208:150, 2001.
- [52] HOLGADO, J.P., R. ALVAREZ und G. MUNUERA: *Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>*. Applied Surface Science, 161:301, 2000.
- [53] SCHEMME, T.: *Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2011.
- [54] NAMIKI, A., K. TANIMOTO, T. NAKAMURA und N. OHTAKE und T. SUZAKI: *XPS study on the early stages of oxidation of Si(100) by atomic oxygen*. Surface Science, 222:530, 1989.
- [55] BEVAN, D.J.M. und J. KORDIS: *Mixed oxides of the type MO<sub>2</sub> (fluorite)-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 26:1509, 1964.
- [56] MASSALSKI, TH.B., H. OKAMOTO, P.R. SUBRAMANIAN und L. KACPRZAK: *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, Band 2. ASM International, 1992.
- [57] KÜMMERLE, E.: *Sauerstoffleerstellen-Ordnung in CeO<sub>y</sub> - Neutronenstreuuntersuchungen an Einkristallen*. Dissertation, Hochschule Aachen, 1998.
- [58] GEVERS, S., T. WEISEMOELLER, D. BRUNS, A. GIUSSANI, T. SCHROEDER und J. WOLLSCHLÄGER: *Post deposition annealing of praseodymia films on Si(111) at low temperatures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23:115904, 2011.
- [59] OELKE, R.: *SPA-LEED Untersuchungen an dünnen Ceroxidfilmen auf Si(111)*. Universität Osnabrück, 2013.
- [60] HIRSCHAUER, B. und M. GOÛTHELID und M. DAVILA und U.O. KARLSSON: *Oxidation of Ce on Si(111) studied by high-resolution photoelectron spectroscopy*. Surface Science, 464:117, 2000.
- [61] MILLER, M. L. und R. W. LINTON: *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Thermally Treated SO Surfaces*. Analytical Chemistry, 57:2314, 1985.
- [62] MANKE, I., H. J. WEN, A. HÖHR, A. BAUER, M. DÄHNE-PRIETSCH und G. KAINDL: *Formation of the CeSi<sub>x</sub>/Si(111) interface*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 13:1657, 1995.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einen Dank an all die Menschen aussprechen, die mir bei der Erstellung dieser Masterarbeit eine große Hilfe waren.

Ein großer Dank geht an Prof. Dr. Wollschläger, der mir stets mit seiner offenen und herzlichen Art zur Seite stand und mich mit zahlreichen Hilfestellungen unterstützte.

Besonders möchte ich mich bei Henrik Wilkens für seine Zuverlässigkeit und stete Hilfsbereitschaft bei allen experimentellen und fachlichen Fragen, unzähligen konstruktiven Diskussionen und Anmerkungen sowie das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Vielen Dank auch an die restlichen Mitglieder der Arbeitsgruppe 'Dünne Schichten und Grenzflächen' für die freundliche Aufnahme in die AG, die unerschöpfliche Hilfsbereitschaft, eine angenehme und humorvolle Arbeitsatmosphäre sowie die netten Abende außerhalb der Universität. Tobias Schemme, Nico Pathé und Steffen Jentsch sei für die tatkräftige Unterstützung im Labor gedankt. Danke auch an Anna Buling für das Korrekturlesen und die angebotene Hilfe. Besonderer Dank gilt Timo Kuschel für seine Geduld, die unermüdliche Hilfsbereitschaft sowie die Unterstützung und das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein herzlicher Dank geht natürlich auch an meine Eltern, ohne deren jahrelange Unterstützung dieser Abschluss nicht möglich gewesen wäre, aber auch an meinen Bruder der in allen Situationen die richtigen Worte fand. In diesem Sinne möchte ich auch all meinen Freunden einen Dank aussprechen.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Masterarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen sind kenntlich gemacht.

Osnabrück, 9 November 2012

---

Olga Schuckmann