

**Synthese und Charakterisierung amorpher
Dünnschichten aus CeO_{2-x} , HfO_{2-x} und ZrO_{2-x}**

Der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

als

Diplomarbeit

vorgelegt von

Milias Crumbach

aus Heinsberg

Aachen, September 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.04.2010 bis zum 30.09.2010 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I des Instituts für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. M. Martin angefertigt.

„Nothing shocks me. I'm a scientist.“

- Harrison Ford, als Indiana Jones -
*US-amerikanischer Schauspieler (*1942)*

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung dieses Studium erst ermöglicht haben. Zudem möchte ich meinem Bruder und meinen Großeltern für ihre stete Unterstützung danken.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Martin für die Bereitstellung dieser interessanten und spannenden Aufgabenstellung, sowie der Betreuung bei der Diplomarbeit herzlich danken.

Des Weiteren danke ich Herrn Dipl.-Chem. Jochen Brendt, für sein stets offenes Ohr, seine Anregungen und Tipps und all das Wissen, das er mir vermittelte. Ohne ihn wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Folgenden Personen fühle ich mich für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit zum Dank verpflichtet:

Frau Dr. Silvia Richter und Herrn Jens Kuhnert vom GFE für die EPMA-Messungen.

Frau Resi Zaunbrecher für die Aufnahme der REM-Bilder.

Herr Dipl.-Ing. Dieter Kerschgens für die Hilfe bei allen apparativen Problemstellungen.

Dr. Thomas Kirschgen für seine Beratung in allen Verwaltungsfragen.

Allen Mitarbeitern des AK Martin sei für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt.

Den Mitarbeitern des HASYLAB möchte ich für die Gewährung von Messzeit und die freundliche Betreuung danken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Grundlagen	5
3.1 Cer(IV)-oxid	5
3.2 Hafnium(IV)-oxid	9
3.3 Zirconium(IV)-oxid	12
3.4 Röntgenstrahlung	15
3.4.1 Einleitung.....	15
3.4.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung.....	15
3.4.3 Wechselwirkung mit Materie.....	17
3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie	19
3.5.1 Transmissionsmessungen.....	19
3.5.2 Fluoreszenzmessungen.....	20
3.5.3 Absorptionskanten.....	21
3.5.4 Bereiche des Röntgenabsorptionsspektrums.....	22
3.5.5 Physikalische Grundlagen der EXAFS-Oszillationen.....	24
3.5.6 Extraktion der EXAFS-Oszillation aus den Rohdaten.....	25
3.5.7 Die EXAFS-Gleichung.....	29
3.6 Röntgendiffraktometrie	31
3.6.1 Beugung am Kristall.....	31
3.6.2 Monochromatisierung der Röntgenstrahlung.....	32
3.6.3 Detektion von Röntgenstrahlung.....	33

3.6.4	Aufnahme eines Röntgendiffraktogrammes.....	36
3.7	UV/VIS-Spektroskopie	38
3.7.1	Absorptionsinduzierte Übergänge	38
3.7.2	Aufbau eines UV/VIS-Experimentes	38
3.7.3	UV/VIS-Strahlenquellen und Detektoren.....	39
3.8	Elektronenstrahl-Mikroanalyse und Rasterelektronenmikroskopie	40
3.9	Pulsed Laser Deposition	42
4.	Experimenteller Teil	45
4.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	45
4.1.1	DORIS III	45
4.1.2	Beamline C	46
4.1.3	MOSTAB und D-MOSTAB.....	47
4.2	Röntgendiffraktometrie.....	49
4.3	UV/VIS-Spektroskopie	50
4.4	Oberflächenanalyse.....	51
4.4.1	Elektronenstrahl-Mikroanalyse	51
4.4.2	Rasterelektronenmikroskopie	51
4.4.3	Profilometrie.....	51
4.5	Pulsed Laser Deposition	52
4.6	Versuchsdurchführung Ceroxid	54
4.6.1	Darstellung eines Cer(IV)-oxid-Targets.....	54
4.6.2	Synthese der Dünnschichten mittels PLD	54
4.6.3	Messungen an Ceroxid	55
4.7	Versuchsdurchführung Hafniumoxid	57
4.7.1	Darstellung eines Hafnium(IV)-oxid-Targets	57
4.7.2	Synthese der Dünnschichten mittels PLD	57
4.7.3	Messungen an Hafniumoxid.....	58

4.8	Versuchsdurchführung Zirconiumoxid.....	59
4.8.1	Darstellung eines Zirconium(IV)-oxid-Targets	59
4.8.2	Synthese der Dünnschichten mittels PLD.....	59
4.8.3	Messungen an Zirconiumoxid.....	60
5.	Auswertung und Diskussion.....	61
5.1	Aufarbeitung der Rohdaten.....	61
5.1.1	Aufarbeitung der EXAFS-Daten.....	61
5.1.2	Anpassung der EXAFS-Daten	62
5.1.3	Aufarbeitung der Röntgendiffraktogramme	63
5.1.4	Bestimmung der Bandlücke aus den UV/VIS-Spektren.....	64
5.2	Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Ceroxid	65
5.2.1	Ergebnisse der Synthese	65
5.2.2	Elektronenstrahl-Mikroanalyse.....	65
5.2.3	Röntgendiffraktometrie.....	66
5.2.4	EXAFS	68
5.2.5	UV/VIS-Spektroskopie	72
5.2.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	73
5.2.7	Profilometrie	75
5.2.8	Diskussion der Ergebnisse	76
5.3	Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Hafniumoxid	79
5.3.1	Ergebnisse der Synthese	79
5.3.2	Elektronenstrahl-Mikroanalyse.....	79
5.3.3	Röntgendiffraktometrie.....	80
5.3.4	EXAFS	81
5.3.5	UV/VIS-Spektroskopie	85
5.3.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	86
5.3.7	Profilometrie	87

5.3.8	Diskussion der Ergebnisse.....	88
5.4	Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Zirconiumoxid	90
5.4.1	Ergebnisse der Synthese	90
5.4.2	Elektronenstrahl-Mikroanalyse	90
5.4.3	Röntgendiffraktometrie	91
5.4.4	EXAFS	94
5.4.5	UV/VIS-Spektroskopie.....	98
5.4.6	Rasterelektronenmikroskopie	99
5.4.7	Profilometrie.....	101
5.4.8	Diskussion der Ergebnisse.....	101
6.	Zusammenfassung.....	103
7.	Ausblick.....	105
8.	Literaturverzeichnis.....	107

Abkürzungsverzeichnis

CeO ₂ :	Cer(IV)-oxid
DFG:	Deutsche Forschungsgemeinschaft
D-MOSTAB:	Digitales Monochromator Stabilisations System
DORIS III:	Doppel Ring Speicher III
E ₀ :	Absorptionskantenenergie
E _F :	Fermi-Energie
E _G :	Energie der Bandlücke
EPMA:	Elektronenstrahl-Mikroanalyse (engl.: Electron Probe Microanalyzer)
EXAFS:	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
HASYLAB:	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HfO ₂ :	Hafnium(IV)-oxid
MS:	Mehrfachstreupfade (engl.: multi-scattering)
PLD:	Pulsed Laser Deposition
PSD:	Positionssensitiver Detektor
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
SS:	Einfachstreupfad (engl.: single-scattering)
UV/VIS:	Ultraviolett-Sichtbar (engl.: ultraviolet-visible)
XANES:	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XAS:	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: X-Ray Absorption Spectroscopy)
XRD:	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray Diffraction)
ZrO ₂ :	Zirconium(IV)-oxid

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kristallstruktur des CeO_2	5
Abbildung 2: Phasendiagramm des Ce-O-Systems	6
Abbildung 3: Kristallstruktur des HfO_2	9
Abbildung 4: Phasendiagramm des Hf-O-Systems	10
Abbildung 5: Kristallstruktur des ZrO_2	12
Abbildung 6: Phasendiagramm des Zr-O-Systems	13
Abbildung 7: Elektromagnetisches Spektrum	15
Abbildung 8: Termschema mit Fluoreszenzübergängen (links) und Spektrum einer Röntgenröhre (rechts)	16
Abbildung 9: Aufbau eines Undulators (links) und Wigglers (rechts)	17
Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Transmissionsapparatur	19
Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Fluoreszenzapparatur	20
Abbildung 12: Theoretisch berechnetes Röntgenabsorptionsspektrum von Hafnium	21
Abbildung 13: Absorptionsspektrum eines CeO_2 -Pulverpresslings	23
Abbildung 14: Ausbreitung der Elektronenwelle an einem freien Atom	24
Abbildung 15: Ausbreitung der Elektronenwelle in einem Festkörper	24
Abbildung 16: Normiertes Spektrum eines ZrO_2 -Targets	26
Abbildung 17: k^2 -gewichtete EXAFS-Schwingung eines ZrO_2 -Targets	28
Abbildung 18: Radiale Verteilungsfunktion eines ZrO_2 -Targets	28
Abbildung 19: Einfachstreupfade (links) und Mehrfachstreupfade (rechts)	29
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie	31
Abbildung 21: Foto eines Diffraktometers mit Θ/Θ -Geometrie	37
Abbildung 22: Aufbau eines Absorptionsexperimentes	39
Abbildung 23: Synchrotron DORIS III mit zugehörigen Beamlines	45
Abbildung 24: Strahlengang der Beamline C	46
Abbildung 25: Schematische Rocking-Curve	48

Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers	50
Abbildung 27: Schematischer Aufbau einer PLD-Kammer	52
Abbildung 28: Diffraktogramm eines CeO ₂ -Targets	66
Abbildung 29: Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	67
Abbildung 30: Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar	68
Abbildung 31: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Ceroxids.....	69
Abbildung 32: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Ceroxid-Presslings	70
Abbildung 33: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	71
Abbildung 34: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	71
Abbildung 35: Tauc-Plot der Ceroxid-Schichten.....	72
Abbildung 36: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	73
Abbildung 37: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	74
Abbildung 38: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar	74
Abbildung 39: Vergleich der Profilogramme zweier CeroxidSchichten in O ₂	75
Abbildung 40: Profilogramme der Ceroxid-Schichten	76
Abbildung 41: Diffraktogramm eines HfO ₂ -Targets	80
Abbildung 42: Diffraktogramme der Hafniumoxid-Schichten, abgeschieden in O ₂ und Ar...	81
Abbildung 43: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Hafniumoxids	82
Abbildung 44: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Hafniumoxid-Presslings	83
Abbildung 45: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Hafniumoxid-Targets.....	84
Abbildung 46: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	84
Abbildung 47: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	85
Abbildung 48: Tauc-Plot der Hafniumoxid-Schichten	86

Abbildung 49: REM-Aufnahme einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	86
Abbildung 50: REM-Aufnahme einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	87
Abbildung 51: Profilogramme der Hafniumoxid-Schichten	88
Abbildung 52: Diffraktogramm eines ZrO ₂ -Targets	91
Abbildung 53: Diffraktogramm eines ZrO ₂ -Targets	92
Abbildung 54: Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	93
Abbildung 55: Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	94
Abbildung 56: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Zirconiumoxids	95
Abbildung 57: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Zirconiumoxid-Presslings	96
Abbildung 58: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines selbstabsorptionskorrigierten Zirconiumoxid-Targets	97
Abbildung 59: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	97
Abbildung 60: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	98
Abbildung 61: Tauc-Plot der Zirconiumoxid-Schichten	99
Abbildung 62: REM-Aufnahme einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O ₂	100
Abbildung 63: REM-Aufnahme einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar.....	100
Abbildung 64: Profilogramme der Zirconiumoxid-Schichten.....	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gitterparameter des CeO_2	6
Tabelle 2: Atomlagen des CeO_2	6
Tabelle 3: Gitterparameter des monoklinen HfO_2	10
Tabelle 4: Atomlagen des monoklinen HfO_2	11
Tabelle 5: Gitterparameter des monoklinen ZrO_2	13
Tabelle 6: Atomlagen des monoklinen ZrO_2	13
Tabelle 7: Übersicht über die Interaktion von Röntgenstrahlung mit Materie.....	18
Tabelle 8: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Sauerstoff...54	
Tabelle 9: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Argon	55
Tabelle 10: Parameter der XAS-Messungen an der Ce-K-Kante	55
Tabelle 11: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff	57
Tabelle 12: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Argon	57
Tabelle 13: Parameter der XAS-Messungen an der Hf- L_{III} -Kante	58
Tabelle 14: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff	59
Tabelle 15: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Argon	59
Tabelle 16: Parameter der XAS-Messungen an der Hf- L_{III} -Kante	60
Tabelle 17: Parameter der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Sauerstoff	65
Tabelle 18: Parameter der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Argon.....	65
Tabelle 19: Parameter des Fits eines Ceroxid-Presslings	69
Tabelle 20: Parameter der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff	79
Tabelle 21: Parameter der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Argon	79
Tabelle 22: Atomprozentanteile der Hafniumoxid-Schichten.....	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 23: Parameter des Fits eines Hafniumoxid-Presslings	82
Tabelle 24: Parameter der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff... 90	90
Tabelle 25: Parameter der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Argon	90
Tabelle 26: Atomprozentanteile der Zirconiumoxid-Schichten.....	91
Tabelle 27: Gitterparameter des monoklinen ZrO_2	95
Tabelle 28: Atomlagen des monoklinen ZrO_2	95
Tabelle 29: Parameter des Fits eines Zirconiumoxid-Presslings	96

1. Einleitung

Im 21. Jahrhundert werden Wachstum und Wohlstand wesentlich durch Innovationen und Neuentwicklungen in der Materialsynthese vorangetrieben. Dabei ist es heute jedoch schwierig, gezielt neue stabile und metastabile kristalline Phasen herzustellen, da es an Verständnis über die strukturbildenden Vorgänge fehlt. Diese Vorgänge werden vor allem durch Keimbildung und Keimwachstum geprägt, wobei durch das fehlende Verständnis dieser Schritte viele theoretisch vorhergesagte Phasen nicht präpariert werden können. Dadurch ist das diesen Verbindungen innewohnende Potential noch nicht nutzbar. Doch gerade auf Basis besserer und neuer Materialeigenschaften werden die Produkte der Zukunft entwickelt.^[1]

Ein Beispiel für die technologische Bedeutung der oben genannten metastabilen kristallinen Phasen sind die sogenannten Phasenwechsellegierungen, welche als Datenträger, beispielsweise in CDs oder DVDs, verwendet werden. Diese Phasen können mit einem elektrischen oder Laserpuls zwischen dem amorphen und dem metastabilen kristallinen Zustand geschaltet werden, wobei sich beispielsweise der optische Kontrast oder die Leitfähigkeit verändert und die beiden Zustände so voneinander unterschieden werden können. Für diese reversible Schaltung ist jedoch nur der metastabile kristalline Zustand relevant, da die stabile kristalline Phase bei schnellen Speichervorgängen nicht hergestellt werden kann und so technologisch uninteressant ist.^[2,3]

Um nun das Verständnis für diese Übergänge und die dabei auftretenden Vorgänge zu verbessern, hat die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) ein Schwerpunktprogramm zum Thema „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen – Präparation, Charakterisierung und *in situ*-Untersuchungen der Bildungsmechanismen“ eingerichtet.^[1]

Innerhalb dieses Schwerpunktprogrammes sollen nun in dieser Arbeit amorphe Dünnschichten hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht werden, um später durch *in situ*-Untersuchungen die Bildung einer stabilen kristallinen Phase zu untersuchen. Dabei sollte das System nach der *Ostwald'schen*-Stufenregel mehrere metastabile Zustände durchlaufen, welche durch quenchen eingefroren werden können, um so auch *ex situ*-Untersuchungen dieser Zustände zu ermöglichen.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen dünne, vorzugsweise amorphe und nicht-stöchiometrische Schichten aus Ceroxid, Hafniumoxid und Zirconiumoxid hergestellt werden. Diese Schichten sollen mit Hilfe der Pulsed Laser Deposition (PLD) dargestellt werden, da es bei diesem Verfahren möglich ist, bei niedrigen Temperaturen dünne Filme auf ein Substrat abzuscheiden.

Zu diesem Zweck sollen zunächst PLD-Targets der einzelnen Systeme (Ceroxid, Hafniumoxid und Zirconiumoxid) aus kommerziell erhältlichen Pulvern hergestellt werden, indem diese erst gepresst und anschließend gesintert werden. Anschließend soll Materie aus diesen Targets mit dem Laser der PLD auf ein Substrat übertragen werden, um dort einen dünnen Film zu bilden. Um nach Möglichkeit amorphe Schichten zu erhalten, soll die Pulsed Laser Deposition bei Raumtemperatur durchgeführt werden, um durch eine geringe Mobilität der übertragenen Teilchen eine Kristallbildung zu verhindern. Eine unterschiedliche Stöchiometrie in den Schichten soll durch Verwendung verschiedener Kammergase realisiert werden. So soll für die Darstellung stöchiometrischer Schichten (zu Vergleichszwecken) eine Sauerstoffatmosphäre und für die Darstellung nicht-stöchiometrischer Schichten eine Inertgasatmosphäre (beispielsweise Argon) verwendet werden.

Die so hergestellten Dünnschichten sollen anschließend auf ihre Eigenschaften und ihre Stöchiometrie hin untersucht werden. Um die Kristallinität zu untersuchen, sollen die Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden, da sich dort eine eventuelle kristalline Struktur gut erkennen lässt. Da die Proben jedoch im Normalfall amorph sein sollten, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie und dabei besonders die EXAFS eine gute Methode um Auskunft über die Nahordnung in den Proben zu erhalten. Dabei soll aufgrund der Beschaffenheit der Proben die Fluoreszenzgeometrie verwendet werden. Durch die UV/VIS-Spektroskopie soll die Bandlücke der Proben betrachtet werden, während die Oberflächenbeschaffenheit der Proben durch Profilometrie und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen untersucht werden soll. Die Stöchiometrie der Proben soll schlussendlich mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelt werden.

Aus den gesammelten Daten sollen Rückschlüsse auf die Struktur und Eigenschaften der verschiedenen Systeme in stöchiometrischer und nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung gewonnen werden.

3. Grundlagen

3.1 Cer(IV)-oxid

Cer(IV)-oxid ist ein hellgelber Feststoff^[4] mit einem Schmelzpunkt von etwa 2000 °C^[5] und einer Bandlücke von 3.20 eV.^[6] Das Phasendiagramm des Cer-Sauerstoff-Systems ist in Abbildung 2 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die CeO₂-Phase eine gewisse Phasenbreite besitzt, in der sich die Struktur trotz veränderter Zusammensetzung nicht ändert. Dabei weist CeO₂ von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur eine kubische Kristallstruktur des Fluorit-Typs auf^[7], welche in Abbildung 1 dargestellt ist. In dieser Struktur ist jedes Cer-Atom von acht Sauerstoffatomen kubisch koordiniert, während die Sauerstoffatome von jeweils vier Cer-Atomen tetraedrisch umgeben sind. Die zugehörigen Gitterparameter sind in Tabelle 1 angegeben, während die Atomlagen in Tabelle 2 aufgeführt sind.

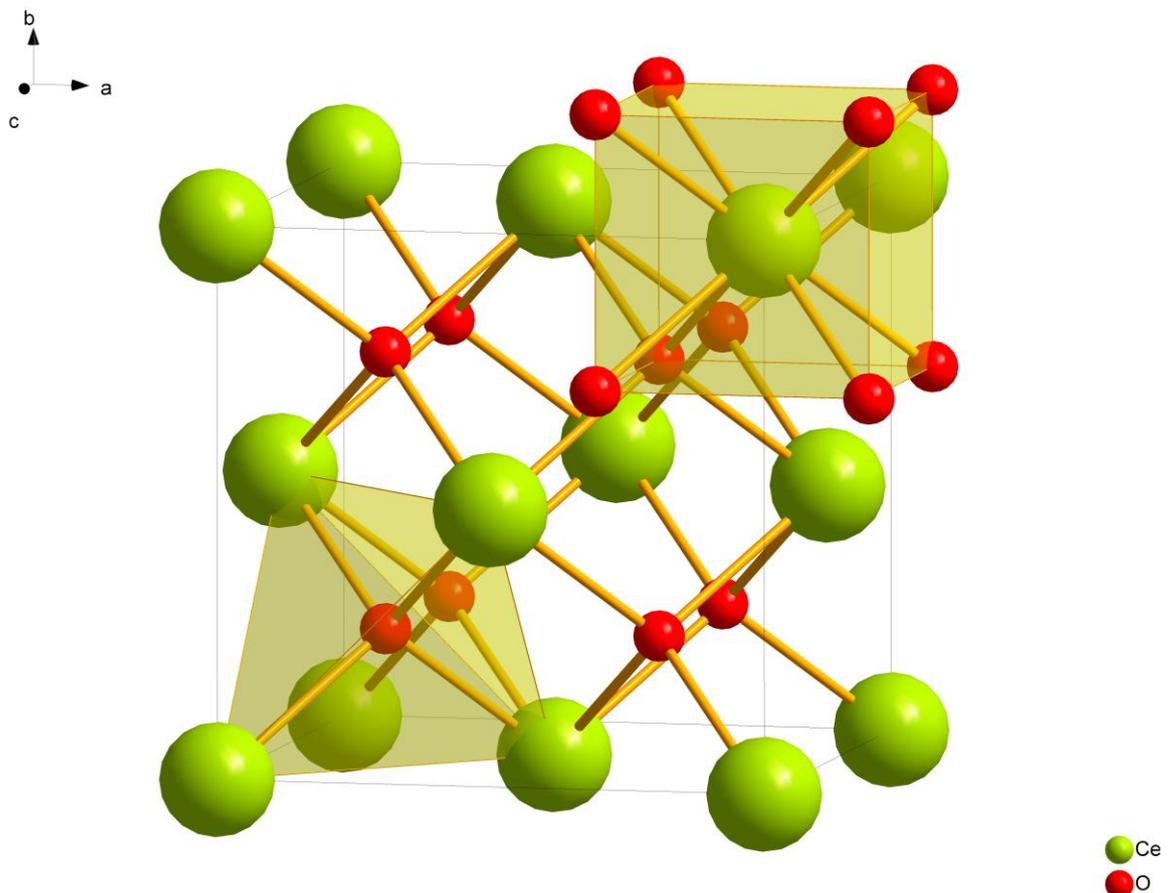


Abbildung 1: Kristallstruktur des CeO₂

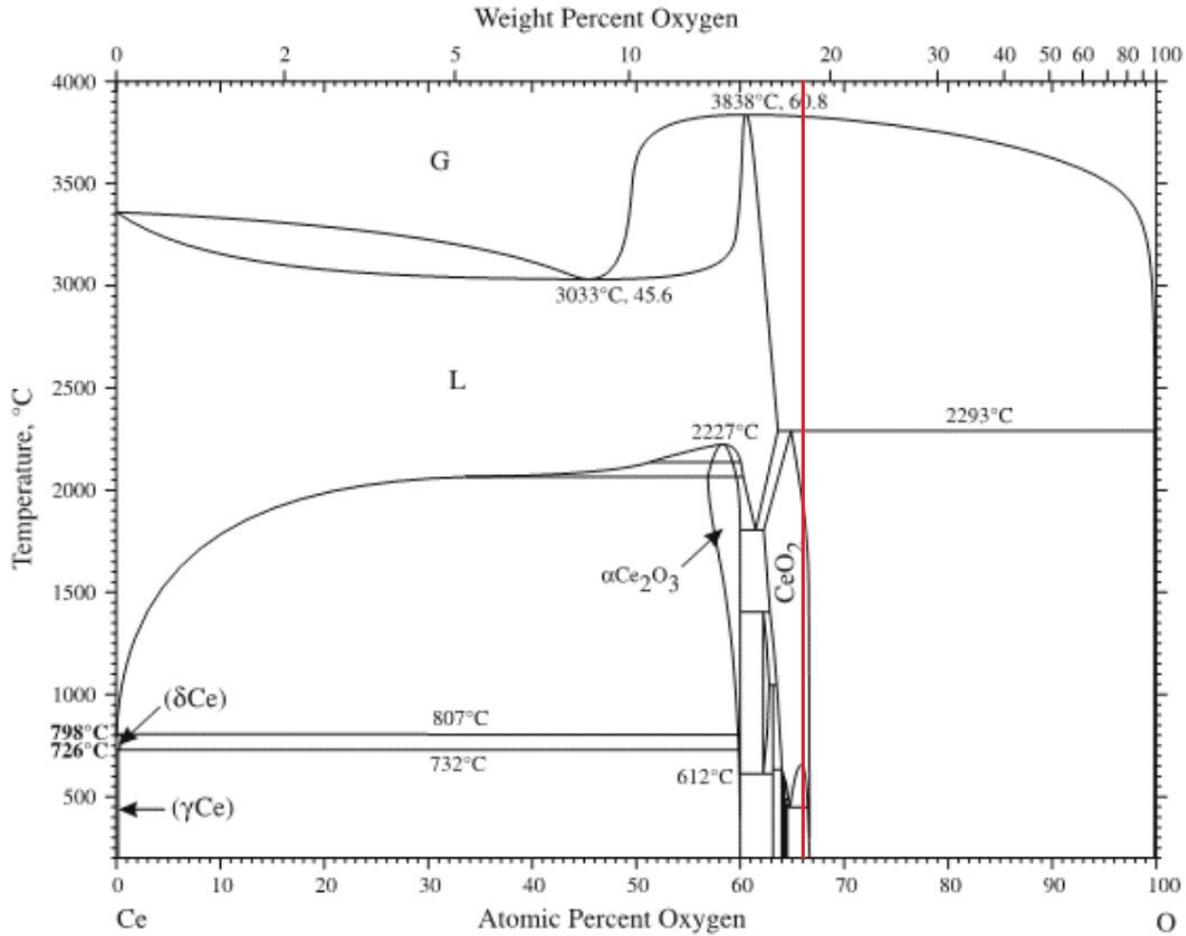


Abbildung 2: Phasendiagramm des Ce-O-Systems^[8]

Tabelle 1: Gitterparameter des CeO₂^[9]

Raumgruppe	Gitterparameter						
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	α	β	γ	$V / \text{Å}^3$
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	5.4135(4)	$= a$	$= a$	90°	90°	90°	158.65

Tabelle 2: Atomlagen des CeO₂^[9]

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Ce	$4a$	0	0	0
O	$8c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Undotiertes, nicht-stöchiometrisches CeO_{2-x} ist bei erhöhten Temperaturen über einen großen Bereich verschiedener Sauerstoffpartialdrücke ein elektrischer Mischleiter. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen oberhalb von 700 °C und einem

Sauerstoffpartialdruck ≤ 1 atm der elektronische Anteil der Leitung dem n-Typ entspricht. Bei niedrigeren Temperaturen oder Sauerstoffpartialdrücken oberhalb von 1 atm konnte ein Übergang zur p-Typ Leitung beobachtet werden.^[10] Durch die Mischleitung von Elektronen und Sauerstoff-Ionen kann Cer(IV)-oxid als Ionenleiter in sogenannten Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) verwendet werden, wobei sich die Phasenstabilität bis zum Schmelzpunkt als günstig erweist.^[7]

Aufgrund eines geringen Gittermissverhältnisses, ähnlichem Ausdehnungskoeffizienten und guter chemischer Kompatibilität wird CeO_2 als Zwischenlage für den Hochtemperatur-supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) verwendet.^[11] Üblicherweise wurde YBCO auf Silicium abgeschieden, wobei sich der Nachteil ergibt, dass Silicium bei den hohen Abscheidungstemperaturen in das YBCO hinein diffundieren kann.^[12] Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Zwischenschicht, welche aus CeO_2 gefertigt werden kann, wobei jedoch eine geeignete Orientierung, hohe Kristallinität und eine möglichst glatte Oberfläche vorhanden sein muss.^[11]

Ceroxid wird in Kraftfahrzeugen als Katalysator verwendet, um zugleich Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide zu H_2O , CO_2 und N_2 umzusetzen. Dabei kann durch den $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Übergang und die daraus folgende Umwandlung zu Ce_2O_3 Sauerstoff aus CeO_2 freigesetzt werden. Dies begünstigt die Effizienz der Umwandlungsrate, da diese ein Maximum bei einem stöchiometrischen Luft-zu-Treibstoff-Verhältnis (engl.: air-to-fuel, kurz: A/F) besitzt. Da jedoch das A/F-Verhältnis üblicherweise um diesen Wert herum schwankt ist die Fähigkeit, Sauerstoff bei Bedarf zu speichern oder abzugeben wünschenswert.^[13] Weitere katalytische Einsatzgebiete umfassen die Entfernung von Ruß in Dieselmotoren, die Entfernung organischer Substanzen aus Abwässern (katalytische Nassoxidation), den Einsatz als Zusatz zu Verbrennungskatalysatoren und Prozessen und in der Treibstofftechnologie.^[14]

Eine andere Verwendung findet Ceroxid als Poliermittel für optische Gläser, wo Seltenerd-Poliermittel zu den besten Materialien für Polierprozesse zählen. Dabei werden wichtige Eigenschaften wie Poliervermögen, mechanische Festigkeit und Abnutzungsbeständigkeit durch die Kristallstruktur vorgegeben.^[15]

Eine für die nähere Zukunft sicher interessante Anwendung des $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Überganges stellt die Verwendung von Ceroxid in der Wasserstoffherzeugung dar. Dazu wird in einem ersten Schritt CeO_2 reduziert, wodurch Ce_2O_3 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ entstehen. Anschließend erfolgt die Hydrolyse, in welcher das Ce_2O_3 durch H_2O oxidiert wird und der gewünschte Wasserstoff

freigesetzt wird. Die thermische Reduktion des Ce(IV) zum Ce(III) wird in einem Solarreaktor unter Inertgas durchgeführt. Dazu können eine Temperatur von 2000 °C und ein Druck von 100-200 mbar verwendet werden. Die Hydrolyse kann in einem Festbettreaktor erfolgen, wobei ein Temperaturbereich von 400-600 °C untersucht wurde. Anschließend kann das CeO₂ wieder reduziert werden, so dass Wasser und Wärme die einzigen Komponenten sind, welche nachgeführt werden müssen. Die einzigen Endprodukte sind Sauerstoff und Wasserstoff, welche in separaten Schritten anfallen, so dass keine aufwändige Gastrennung erfolgen muss. Zudem ist der Wasserstoff nicht mit Kohlenstoffverbindungen wie CO oder CO₂ verunreinigt, so dass er direkt in einer Brennstoffzelle verwendet werden kann.^[16]

3.2 Hafnium(IV)-oxid

Hafnium(IV)-oxid ist ein weißlicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 2812 °C^[17] und einer Bandlücke von 5.7 eV.^[18] Das Phasendiagramm des Hafnium-Sauerstoff-Systems ist in Abbildung 4 gezeigt, wobei die HfO₂-Phase keine Phasenbreite zeigt. Bei Raumtemperatur weist HfO₂ eine monokline Kristallstruktur (α -Phase) auf, welche in Abbildung 3 dargestellt ist. Dabei ist jedes Hafnium-Atom von sieben Sauerstoffatomen koordiniert, wobei vier dieser Atome die Ecken einer Würfel­fläche besetzen, während die übrigen drei auf der gegenüberliegenden Würfel­seite eine Ecke und zwei Kanten­mitten besetzen, während das Hafnium-Atom in der Würfel­mitte sitzt. Die ersten vier Sauerstoffatome sind jeweils von vier Hafnium-Atomen tetraedrisch umgeben, während die letzteren drei Sauerstoffatome von jeweils drei Hafnium-Atomen planar koordiniert sind.^[19] Die zugehörigen Gitterparameter sind in Tabelle 3 angegeben, während die Atomlagen in Tabelle 4 aufgeführt sind.

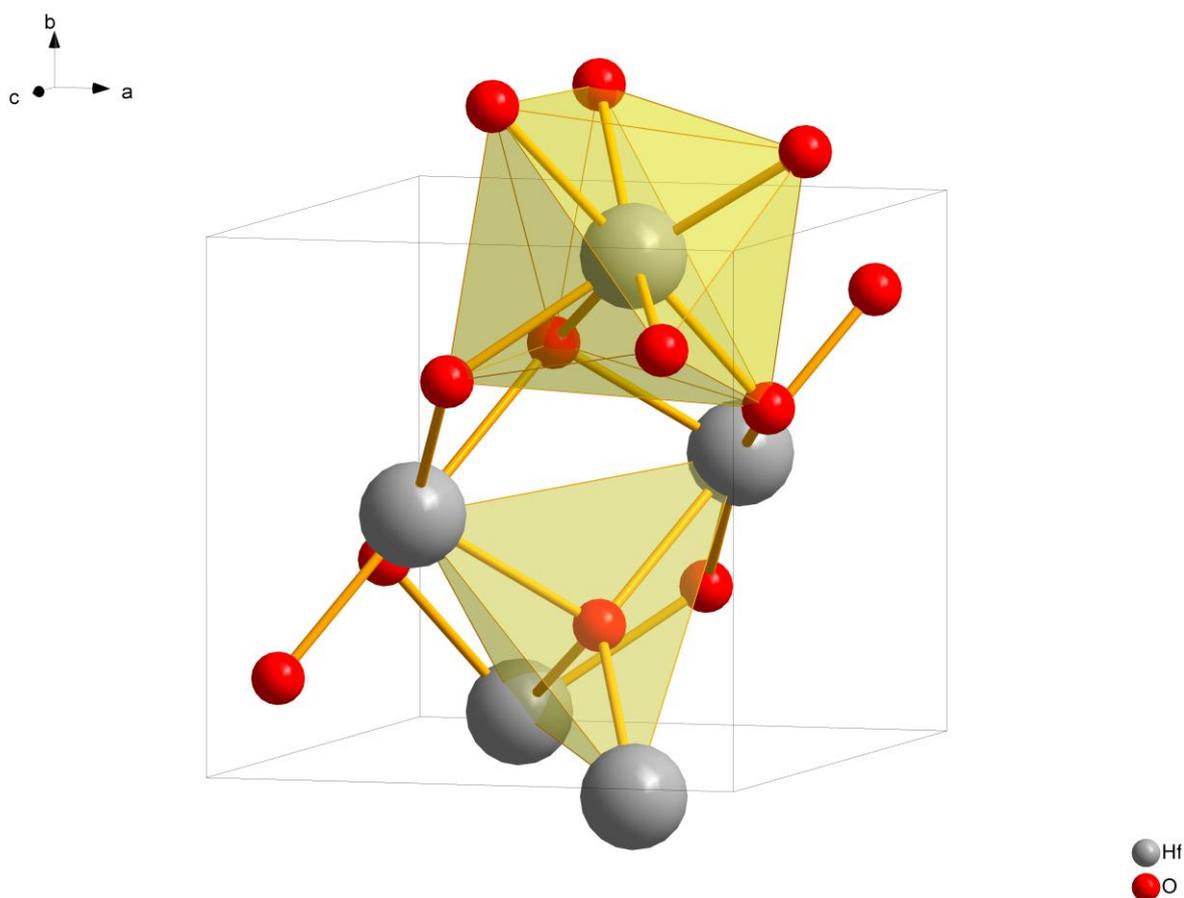


Abbildung 3: Kristallstruktur des HfO₂

Im Gegensatz zum Cer(IV)-oxid durchläuft Hafnium(IV)-oxid beim Aufheizen Phasenübergänge. So gibt es neben der monoklinen noch eine tetragonale (β -) und eine

kubische (γ -) Phase. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben über die Phasenübergangstemperaturen. So wird für den Übergang vom monoklinen ins tetragonale Kristallsystem im *Lehrbuch für Anorganische Chemie*^[19] eine Temperatur von 1790 °C und für den Übergang tetragonal-kubisch eine Temperatur von 1900 °C genannt. Bei *Sundqvist*^[20] hingegen finden sich Temperaturen von 1620-1680 °C für den monoklin-tetragonalen Übergang und eine Temperatur von 2700 °C für den Übergang ins kubische System.

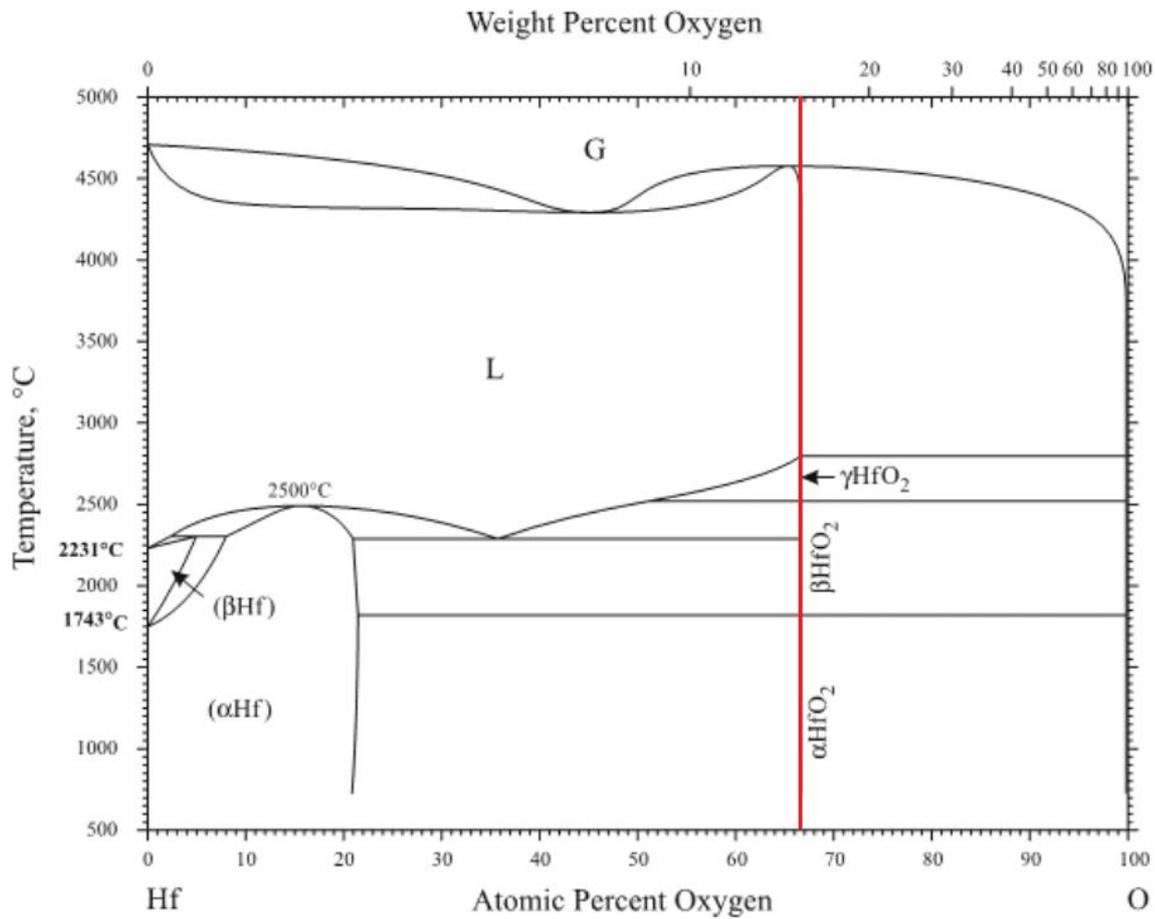


Abbildung 4: Phasendiagramm des Hf-O-Systems^[21]

Tabelle 3: Gitterparameter des monoklinen HfO₂^[22]

Raumgruppe	Gitterparameter						
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	α	β	γ	$V / \text{Å}^3$
$P12_1/c_1$ (Nr. 14)	5.1180(19)	5.1857(20)	5.2841(22)	90°	99.352(31)°	90°	138.37

Tabelle 4: Atomlagen des monoklinen HfO₂^[22]

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Hf	$4e$	0.2755	0.0397	0.208
O ₁	$4e$	0.0742	0.3316	0.3467
O ₂	$4e$	0.4487	0.7581	0.4801

Im Hinblick auf die Verkleinerung mikroelektronischer Geräte wird nach einem Ersatz mit hoher Dielektrizitätskonstanten für das bisher verwendete SiO₂ gesucht. Ein Gate-Dielektrikum mit hoher Dielektrizitätskonstante würde die benötigte hohe Kapazität liefern und gleichzeitig die Verluste durch Leckströme gering halten. Mit seiner relativen Dielektrizitätskonstanten von etwa 20 ist Hafnium(IV)-oxid ein potentieller Ersatz für SiO₂. Jedoch ergeben sich einige Probleme mit der thermischen Stabilität in Kontakt mit Silicium.^[23] Zusätzlich senken Punktdefekte wie Leerstellen oder Zwischengitteratome die elektrischen Eigenschaften erheblich, da die Defekte Elektronenlöcher bzw. Elektronenträger „einfangen“ können.^[24] Eine Übersicht potentieller hoch- κ Gate-Dielektrika ist bei *Wilk et al.*^[18] zu finden.

Durch den Einsatz von Hafniumoxid als Gate-Dielektrikum in „single-walled carbon nanotube field-effect“-Transistoren (SWCNT-FET) konnte eine Schreib-/Lesezeit von 100 ns verwirklicht werden. Dabei betrug die Haltbarkeit der Speicherelemente 10⁴ Zyklen. Übliche Schreib-/Lesezeiten für CNT-FET liegen im Bereich von 10 ms, während konventionelle Silicium-basierte Speicher Schreib-/Lesezeiten von 100 μ s besitzen. Die Verbesserung durch die Verwendung von HfO₂ als Dielektrikum ist also im Bereich von 10⁵ im Vergleich zu bisherigen CNT-FETs.^[25]

Durch seinen hohen Schmelzpunkt kann Hafniumoxid jedoch auch als Isolatormaterial in Thermoelementen für sehr hohe Temperaturen (bis zu 2315 °C) verwendet werden.^[26]

3.3 Zirconium(IV)-oxid

Zirconium(IV)-oxid ist ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 2700 °C ^[27] und einer Bandlücke von 5.8 eV .^[28] Das Phasendiagramm des Zirconium-Sauerstoff-Systems ist in Abbildung 6 zu sehen, wobei nur die kubische γ -Phase über einen breiteren Zusammensetzungsbereich stabil ist. Seine Kristallstruktur ist analog zum Hafnium(IV)-oxid bei Raumtemperatur monoklin, wie in Abbildung 5 dargestellt. Die Koordination der einzelnen Atome ist ebenfalls zum HfO_2 analog.^[19] Die Gitterparameter dieser Struktur sind in Tabelle 5 aufgeführt, die Atomlagen in Tabelle 6.

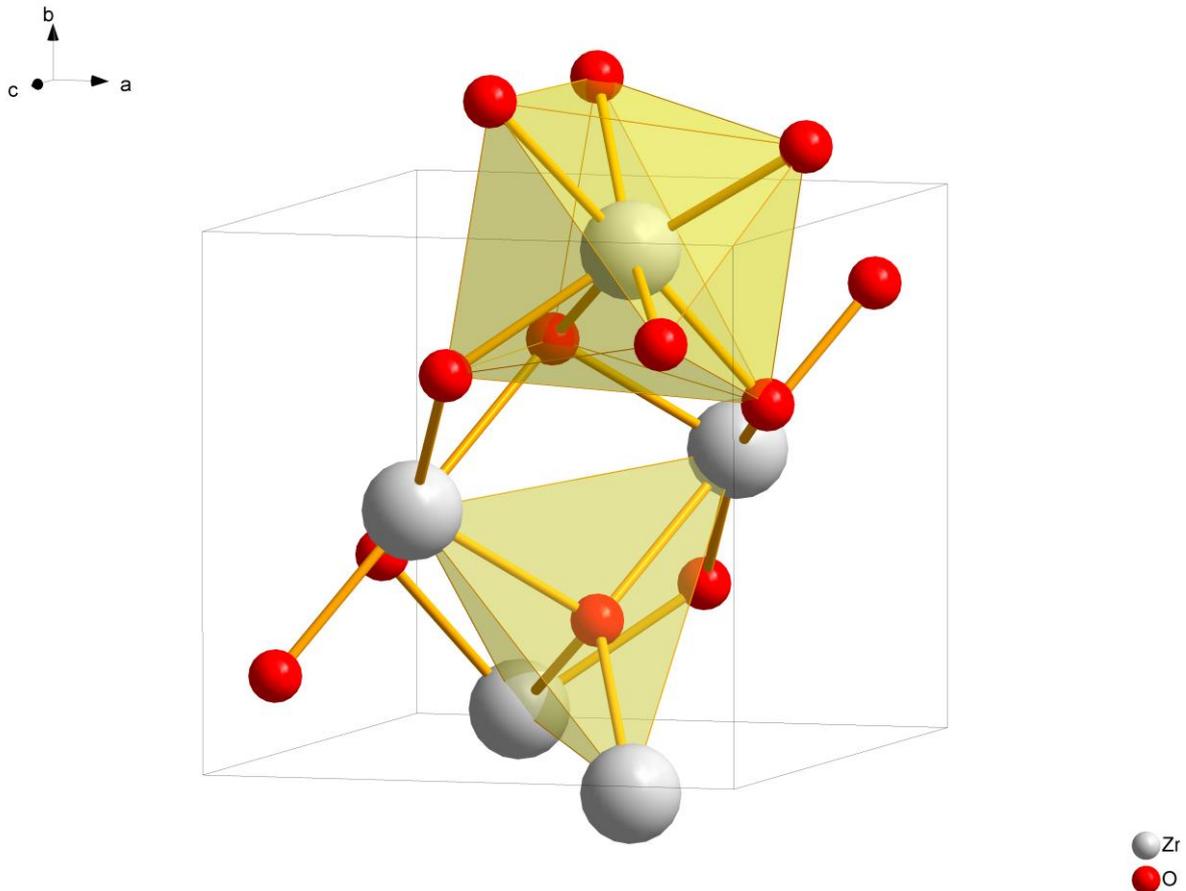


Abbildung 5: Kristallstruktur des ZrO_2

Ebenso wie Hafnium(IV)-oxid durchläuft Zirconium(IV)-oxid beim Aufheizen mehrere Phasenübergänge. So gibt es auch hier neben der monoklinen (α -) eine tetragonale (β -) und eine kubische (γ -) Phase. Ebenfalls bekannt sind einige orthorhombische Phasen, welche jedoch nur bei hohen Drücken stabil sind.^[29] Die Übergangstemperaturen für die verschiedenen Phasen liegen bei 1100 °C für den monoklin-tetragonalen und 2300 °C für den tetragonal-kubischen Übergang.^[19,30]

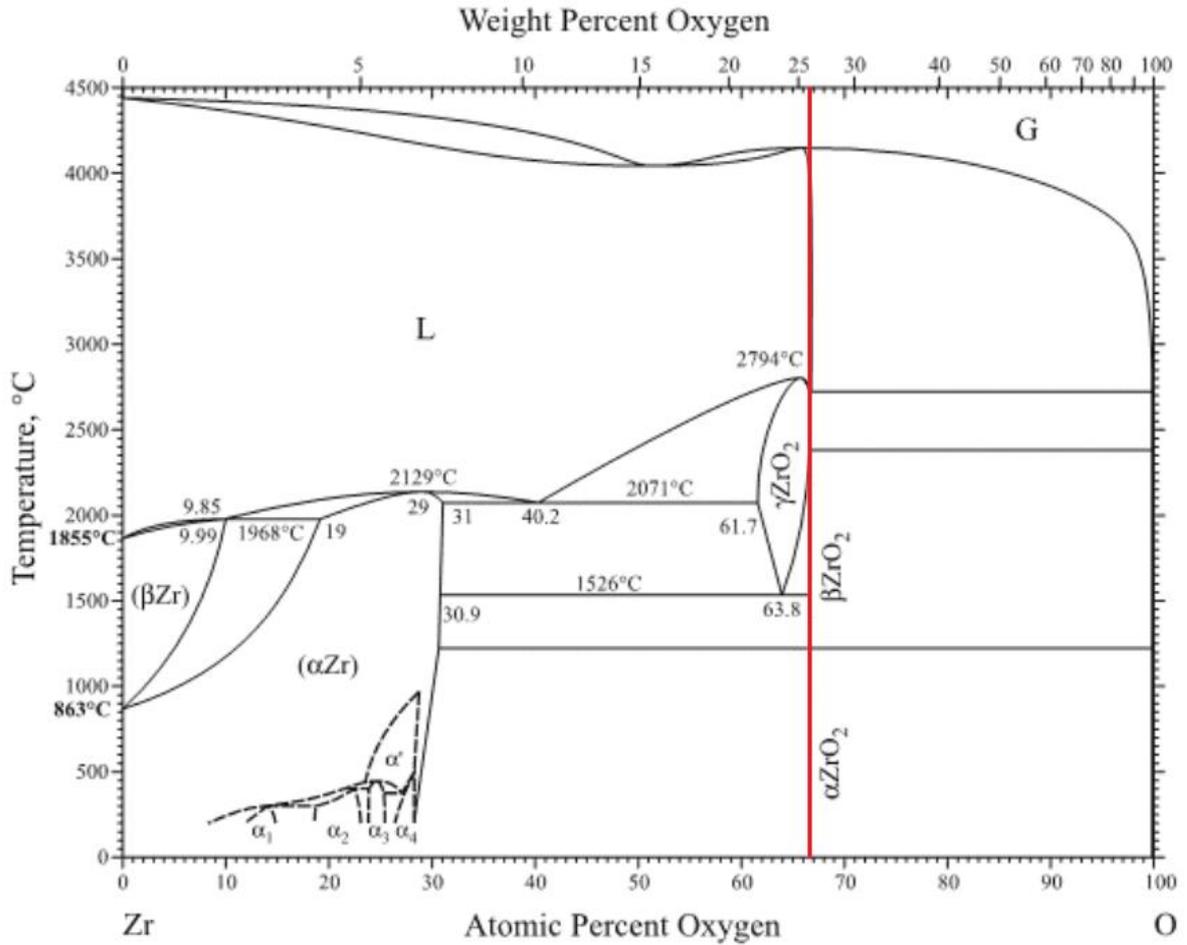


Abbildung 6: Phasendiagramm des Zr-O-Systems^[31]

Tabelle 5: Gitterparameter des monoklinen ZrO₂^[32]

Raumgruppe	Gitterparameter						
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	α	β	γ	$V / \text{Å}^3$
$P12_1/c_1$ (Nr. 14)	5.169(8)	5.232(8)	5.341(8)	90°	99.25(17)°	90°	142.56

Tabelle 6: Atomlagen des monoklinen ZrO₂^[32]

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Zr	4e	0.2758(6)	0.0404(6)	0.2089(11)
O ₁	4e	0.069(8)	0.342(5)	0.345(9)
O ₂	4e	0.451(3)	0.758(7)	0.479(7)

Durch seine hohe Dielektrizitätskonstante findet Zirconium(IV)-oxid ähnlich dem Hafnium(IV)-oxid Verwendung als hoch- κ Gate-Dielektrikum.^[18]

ZrO₂-Y₂O₃-Festkörperlösungen beinhalten neben „gelösten“ Yttrium-Kationen auch ladungskompensierende Sauerstoffleerstellen, welche die Ionenleitung des Zirconium(IV)-oxids erhöhen.^[33] Dadurch kann dotiertes Zirconiumoxid beispielsweise zur Bestimmung kleiner Sauerstoffpartialdrücke (λ -Sonde) eingesetzt werden.^[30] Ein anderer Effekt dieser Dotierung mit Yttriumoxid ist die Stabilisierung der kubischen Zirconiumoxid-Phase bei Raumtemperatur, weshalb diese Stoffklasse auch Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid (engl.: Yttria-stabilized Zirconia, kurz: YSZ) genannt wird.^[34] YSZ kann in Brennstoffzellen (SOFC) als Festelektrolyt verwendet werden, um Sauerstoffionen zu leiten.^[35]

Stabilisiertes tetragonales Zirconiumoxid kann durch Belastung an einer Risspitze in die monokline Phase überführt werden. Dadurch wird der Belastung ein interner Druck entgegengesetzt, welcher das Wachstum des Risses verlangsamt oder aufhält, wodurch sich die Bruchzähigkeit erhöht. Diese Erhöhung der Bruchzähigkeit vergrößert die Zuverlässigkeit und Lebenszeit von Produkten aus stabilisiertem Zirconiumoxid.^[36,37] Diese Bruchzähigkeit wird auch in der Zahnmedizin verwendet, wo Implantate aus Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid zur Zahnrestauration genutzt werden.^[38]

Kubisches ZrO₂ wird in der Juweliersbranche wegen seiner Härte und optischen Reinheit als Diamantersatz verwendet. Dabei ist es üblicherweise farblos, kann durch Beimengungen anderer Stoffe jedoch auch gefärbt werden.^[39]

3.4 Röntgenstrahlung

3.4.1 Einleitung

Röntgenstrahlung ist eine kurzwellige elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m liegt, was einer Frequenz von 10^{16} bis 10^{20} Hz entspricht. Die Lage der Röntgenstrahlung im elektromagnetischen Spektrum ist in Abbildung 7 abgebildet, wobei die Trennung zwischen Röntgenstrahlung und den benachbarten Strahlungsarten nicht streng gezogen ist.^[40]

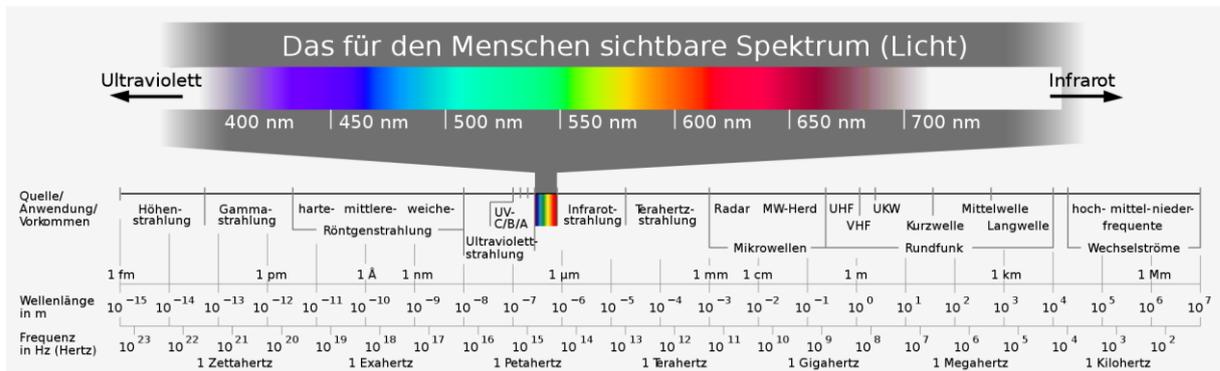


Abbildung 7: Elektromagnetisches Spektrum^[41]

Röntgenstrahlung ist ein wichtiges Hilfsmittel in der Analyse und Strukturaufklärung. So kann mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse qualitative und quantitative Elementaranalyse betrieben werden. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) können Informationen über die elektronische Struktur eines Stoffes gewonnen werden. Für kristalline Stoffe hat sich die Röntgendiffraktometrie (XRD) als wertvolle Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen erwiesen, während amorphe Stoffe durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) charakterisiert werden können.^[42]

3.4.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung entsteht durch starke Beschleunigung geladener Teilchen oder durch hochenergetische Elektronenübergänge in Atomen.

Die klassische Methode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre nutzt beide Effekte, indem Elektronen zunächst im Vakuum von einer Glühkathode aus auf eine Anode beschleunigt werden, in der sie dann stark abgebremst werden und so die

Bremsstrahlung erzeugen, welche ein kontinuierliches Spektrum darstellt und nur von der Energie der beschleunigten Elektronen abhängt. Zusätzlich werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome in der Anode herausgeschlagen. Die so entstandenen Löcher werden durch energetisch höher gelegene Elektronen aufgefüllt, wobei die elementsspezifische Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Somit entstehen zwei Arten der Röntgenstrahlung:

- ❖ die kontinuierliche Bremsstrahlung und
- ❖ die charakteristische Röntgenstrahlung des Elements.

Bei der Abbremsung der schnellen Elektronen wird jedoch nur etwa 1% der kinetischen Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt, während die restlichen 99% als Wärme „verloren“ gehen und durch ein Kühlsystem abgeführt werden müssen.^[43] In Abbildung 8 sind einige Übergänge und das Spektrum einer Röntgenröhre dargestellt.

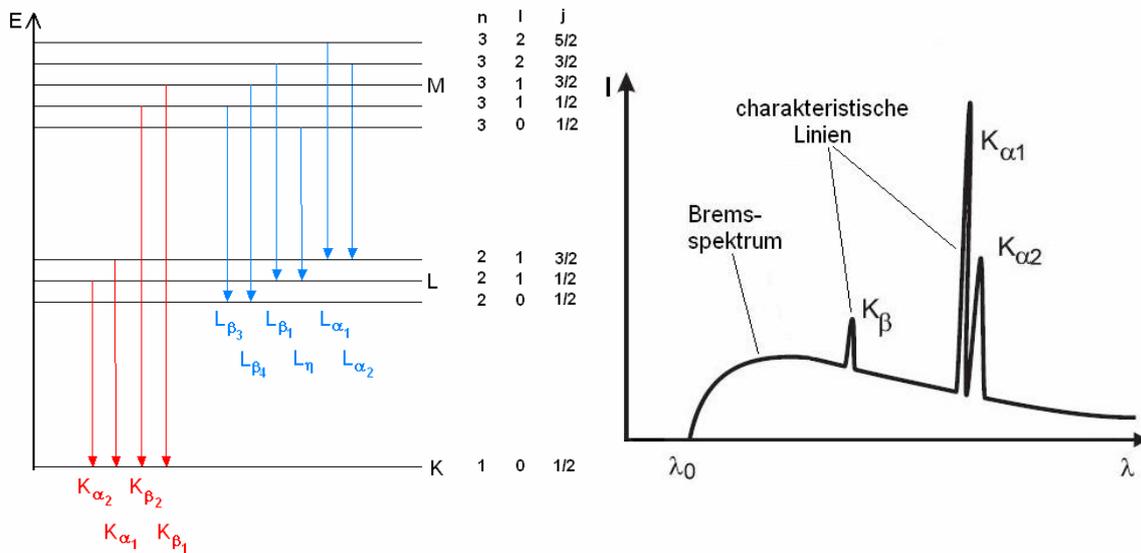


Abbildung 8: Termschema mit Fluoreszenzübergängen (links) und Spektrum einer Röntgenröhre (rechts)^[44]

Eine weitere, wesentlich neuere Methode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung ergibt sich durch die Verwendung von Teilchenbeschleunigern. Wird ein Strahl geladener Teilchen durch ein Magnetfeld senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung abgelenkt, also beschleunigt, so entsteht Synchrotronstrahlung. Diese Strahlung ist jedoch nicht monochromatisch, sondern enthält ein kontinuierliches Spektrum, welches vom Infraroten bis in den Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums reicht. Synchrotronstrahlung besitzt eine extrem hohe Intensität und günstige Polarisations-eigenschaften, da sie in Ringebene polarisiert ist.^[45]

Um die Intensität (Brillanz) der Röntgenstrahlung, im Vergleich zur Nutzung eines einfachen Ablenkmagneten, zu erhöhen, können sogenannte Wiggler oder Undulatoren eingesetzt

werden. In diesen Geräten werden die Teilchen durch eine Reihe gegenpolig verbauter Magneten geleitet, so dass sie einen „Slalom-Kurs“ durchlaufen. Dabei erfahren sie eine zusätzliche Beschleunigung, durch die weitere Strahlung erzeugt wird. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau eines Undulators bzw. Wigglers.

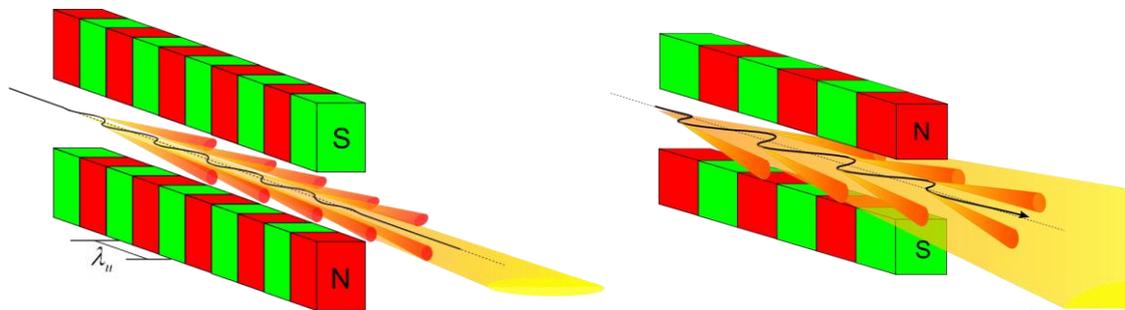


Abbildung 9: Aufbau eines Undulators (links) und Wigglers (rechts)^[46]

Wiggler und Undulatoren sind vom prinzipiellen Aufbau her gleich, unterscheiden sich aber in der Art der abgegebenen Synchrotronstrahlung. Bei Wigglern werden die Teilchen durch starke Magnete sehr weit ausgelenkt, wodurch hohe Photonenenergien erreicht werden können. Jedoch ist der Strahlungsfächer eines Wigglers wesentlich größer, als der eines Undulators. Dadurch wird im Wiggler eine Überlagerung der einzelnen Strahlen verhindert, was Interferenzen unterbindet und so zu einem breiten Spektrum führt. Im Undulator hingegen ist die Auslenkung so gewählt, dass der Strahlungsfächer relativ schmal wird, so dass Interferenzen möglich werden. Dies führt dazu, dass Undulatoren nicht mehr ein breites Spektrum erzeugen, sondern wenige scharfe, sehr brillante Peaks, wobei jedoch die Photonenenergie im Vergleich zum Wiggler geringer ist. Bei beiden Bauarten ist es üblich, ein größeres Magnetfeld als bei den Ablenkmagneten des Rings zu verwenden, was es ermöglicht, ein Spektrum höherer Photonenenergien zu erreichen. Somit kann durch einen Wiggler/Undulator der Spektralbereich und die Brillanz im Vergleich zum Ablenkmagneten erhöht werden.^[47]

3.4.3 Wechselwirkung mit Materie

Röntgenstrahlung kann auf verschiedene Arten mit Materie interagieren, wobei jedoch immer Anregung der Materie, oder Streuung an ebendieser erfolgt. Dabei können aus der Absorption die in Tabelle 7 aufgeführten Phänomene folgen, während die Streuung in die aufgeführten Arten unterteilt werden kann.

Tabelle 7: Übersicht über die Interaktion von Röntgenstrahlung mit Materie^[42]

Absorption	Photoinitiation Röntgenfluoreszenz Auger-Strahlung Sekundärelektronen
Streuung	kohärent: elastisch (Rayleigh) Diffraction (Bragg)
	inkohärent: inelastisch (Compton)

Die Anregung eines Atoms erfordert die Absorption eines Photons. Bei der Photoinitiation wird ein Rumpfelektron aus dem Atom herausgeschlagen, wobei das Photon absorbiert und seine Energie auf das Elektron übertragen wird. Dadurch wird das Photon vernichtet. Das Atom kann nun relaxieren, indem ein Elektron aus einer höher gelegenen Schale das Loch im Rumpf auffüllt. Dabei können Röntgenfluoreszenz, Auger-Strahlung oder sekundäre Elektronen entstehen. Die beim Auffüllen eines Rumpfloches entstehende Fluoreszenzstrahlung ist für das absorbierende Material charakteristisch und kann so zur Analyse, beispielsweise in der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) verwendet werden.^[42]

Die Streuung eines Röntgenstrahls kann als kohärente und inkohärente Streuung kategorisiert werden. Kohärente Streuung entsteht durch die Interferenz der elastisch gestreuten Strahlung. Elastische Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, geschieht an Elektronen, die so fest gebunden sind, dass sie nicht herausgeschlagen oder angeregt werden können. Da die effektive Photonenmasse gegenüber der Atommasse vernachlässigbar ist, verliert das elastisch gestreute Photon keine Energie, wodurch sich auch die Wellenlänge nicht verändert. Bei Kristallen ergibt sich aus der Interferenz der Strahlen, welche an den einzelnen Atomen gestreut wurden, die Bragg-Streuung, auf die im Rahmen des Abschnittes 3.6 *Röntgendiffraktometrie* näher eingegangen werden soll. Bei der inkohärenten Streuung werden die Photonen inelastisch gestreut, verlieren also Energie, wodurch sich ihre Wellenlänge leicht zu größeren Wellenlängen verschiebt. Bei dieser Streuung, auch Compton-Streuung genannt, kollidiert ein Photon mit einem „lose“ gebundenen Elektron, welches dadurch angeregt oder gar herausgeschlagen werden kann. Dabei verliert das Photon einen Teil seiner Energie und bewegt sich unter einem neuen Winkel fort.^[42]

3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: X-Ray Absorption Spectroscopy, kurz: XAS) handelt es sich um ein Analyseverfahren, bei dem der innere Photoeffekt genutzt wird. Wird eine Probe in einen Röntgenstrahl gebracht, der eine gewisse Mindestenergie aufweist, so können Elektronen der inneren Schalen (zumeist Elektronen der *K*- und *L*-Schalen) durch Strahlungsabsorption aus dem Atom ins Kontinuum befördert werden. Vergleicht man nun die Intensität der Strahlung vor und nach der Probe, so können daraus einige Informationen über die Probe gewonnen werden.

3.5.1 Transmissionsmessungen

Die für die Transmissionsmessungen übliche Anordnung ist in Abbildung 10 gezeigt. Dabei wird die aus dem Synchrotron per Ablenkmagnet oder Wiggler/Undulator erzeugte Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Monochromators auf die gewünschte Wellenlänge gebracht und durch die erste Ionisationskammer geleitet. In dieser wird durch die Röntgenstrahlung das Füllgas ionisiert, was zu einem messbaren Strom führt, welcher der Intensität der Strahlung proportional ist. Nach der ersten Ionisationskammer durchdringt die Röntgenstrahlung die eigentliche Probe, in welcher die Röntgenabsorption stattfindet. Die Intensität der abgeschwächten Röntgenstrahlung wird in einer zweiten Ionisationskammer gemessen, woraufhin die Strahlung eine Referenzprobe durchdringt. In einer dritten Ionisationskammer kann nun die Intensität der Strahlung nach der Referenz gemessen werden.

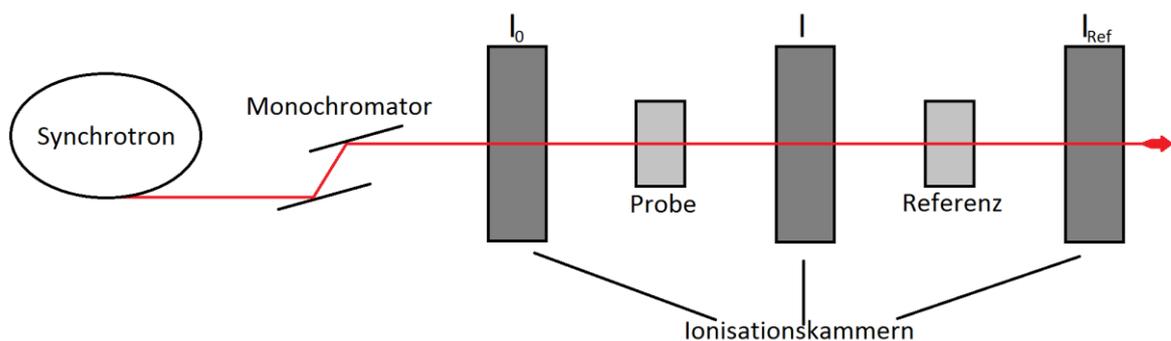


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Transmissionsapparatur

Für die Absorption der jeweiligen Probe gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

mit:

I:	Intensität der Strahlung nach der Probe
I_0 :	Intensität der Strahlung vor der Probe
μ :	linearer Absorptionskoeffizient [m^{-1}]
d:	Dicke der Probe [m]

3.5.2 Fluoreszenzmessungen

Eine Alternative zur Transmissionsmessung bildet die Fluoreszenzmessung, deren Aufbau in Abbildung 11 gezeigt ist. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Dünnschichten, da das Glassubstrat, welches im Vergleich zur Schicht sehr dick ist, die Röntgenstrahlung unter Umständen zu stark abschwächt. Auch für besonders dicke Proben empfiehlt sich dieser Aufbau, da diese ebenfalls zu viel Strahlung absorbieren können, so dass in der zweiten Ionisationskammer nur ein sehr schwaches Signal zu messen ist.

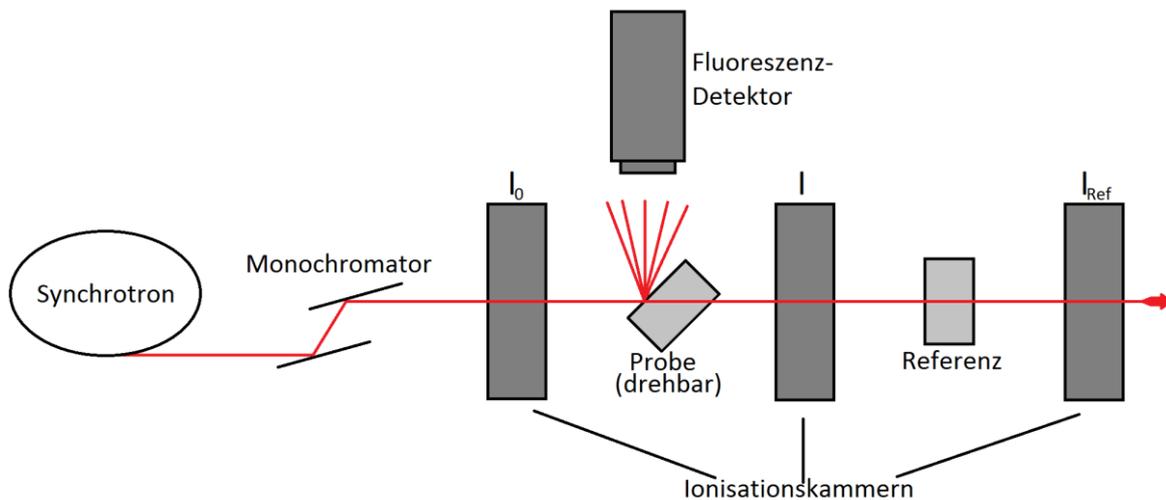


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Fluoreszenzapparatur

Der generelle Aufbau der Fluoreszenzmessung ist dem der Transmissionsmessung sehr ähnlich. So gibt es auch hier drei Ionisationskammern und eine Halterung für die Probe und die Referenz. Jedoch ist zusätzlich ein Fluoreszenzdetektor senkrecht zum Strahl zwischen der ersten und der zweiten Ionisationskammer installiert. Dieser detektiert die Strahlung, die die Probe emittiert, wenn Röntgenstrahlung ein Rumpfelektron herausschlägt und diese Lücke durch ein Elektron aus einer höher gelegenen Schale aufgefüllt wird. Zusätzlich ist die Probe

leicht zum Strahl verkippt, so dass dieser in einem Winkel von ungefähr 45° auf die Probe trifft.

3.5.3 Absorptionskanten

Trägt man den Absorptionskoeffizienten μ aus Gleichung (1) gegen die Energie der Röntgenstrahlung auf, so erhält man ein Röntgenabsorptionsspektrum. Ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum ist am Beispiel des Hafniums in Abbildung 12 gezeigt.

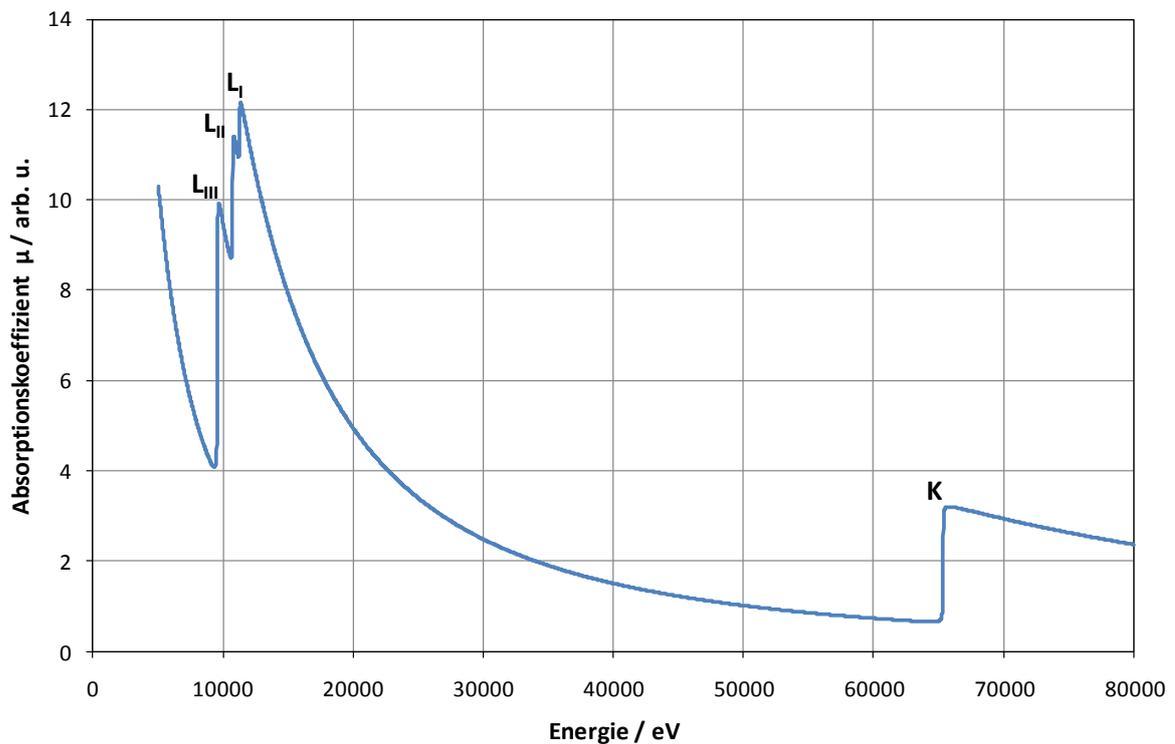


Abbildung 12: Theoretisch berechnetes Röntgenabsorptionsspektrum von Hafnium zur Berechnung wurde das Programm *Hephaestus* verwendet

Wie zu erkennen ist, besteht das Absorptionsspektrum nicht aus scharfen Peaks, sondern aus sogenannten Absorptionskanten. Dabei ist die energetische Lage der Kanten charakteristisch für ein Element, so dass mit Hilfe der XAS Elementaranalysen betrieben werden können. Zusätzlich hängt die Kantenlage von der Oxidationsstufe des Elementes ab, was in der Analyse der Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (engl.: X-ray Absorption Near Edge Structure, kurz: XANES) verwendet wird, um Informationen über die elektronische Struktur eines Materials zu erhalten. Die Lage der Kante wird dabei mit zunehmenden Oxidationsstufen zu größeren Energien verschoben.^[48]

Wie bereits erwähnt wird bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie der innere Photoeffekt genutzt. Trifft ein Photon mit der Mindestenergie auf ein Atom, so kann es absorbiert werden, wobei seine gesamte Energie auf ein Elektron der *K*-Schale (*1s*-Orbital) übertragen wird, welches dadurch in einen unbesetzten Zustand oder ins Kontinuum, je nach Energie des eingestrahlten Photons, angeregt wird. Dabei ist die Mindestenergie in Festkörpern durch die Lage der Fermi-Energie E_F gegeben, oberhalb der sich die unbesetzten Zustände befinden. Bei größeren Energien gehen die Elektronen nicht mehr in unbesetzte Zustände im Atom über, sondern ins Kontinuum, wodurch das Atom ionisiert wird. Die kinetische Energie des freigesetzten Elektrons beträgt dabei die Differenz zwischen der Energie des eingestrahlten Photons und der Bindungsenergie des Elektrons im Atom.^[49]

Wird nun jedoch nicht ein Elektron der *K*-Schale durch ein Photon angeregt, sondern ein Elektron der *L*-Schale, so ist die benötigte Energie, um das Elektron anzuregen niedriger. Da die *L*-Schale aus den *2s*- und *2p*-Orbitalen besteht, gibt es, im Gegensatz zur *K*-Kante, drei mögliche Ausgangszustände. Dabei führt eine Anregung aus dem *2s*-Orbital zur *L_I*-Kante, eine Anregung aus dem *2p^{1/2}*-Orbital zur *L_{II}*-Kante und eine Anregung aus dem *2p^{3/2}*-Orbital zur *L_{III}*-Kante.^[49] Abbildung 12 veranschaulicht den Anstieg der Mindestenergie zur Anregung tiefer liegender Elektronen sehr gut, da dort leicht erkennbar ist, dass die *K*-Kante bei deutlich größeren Energien liegt als die *L*-Kanten.

3.5.4 Bereiche des Röntgenabsorptionsspektrums

Nimmt man ein Röntgenabsorptionsspektrum über eine Kante eines Elementes auf, so kann dieses in drei verschiedene Bereiche unterteilt werden.

- ❖ Vorkantenbereich

Als Vorkantenbereich bezeichnet man den Teil des Absorptionsspektrums bis zur Absorptionskante. Dieser Bereich beinhaltet bis auf die Grundabsorption keine weiteren physikalischen Informationen.

- ❖ XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Der XANES-Bereich eines Spektrums erstreckt sich von der Absorptionskante bis etwa 50 eV hinter dieser. *Bianconi*^[50] schlug vor, dass die Energie, welche den XANES- vom EXAFS-Bereich trennt, derjenigen entspricht, welche ein Elektron mit

einer Wellenlänge vom Abstand des Absorberatoms zu seinem nächsten Nachbarn besitzt. Im XANES-Bereich finden elektronische Übergänge in unbesetzte, noch gebundene Zustände statt, welche oberhalb der Fermi-Energie, aber noch unterhalb des EXAFS-Limits liegen, ab welchem die Elektronen ins Kontinuum übergehen. Somit können aus dem XANES-Bereich Informationen über die elektronische Struktur eines Materials gewonnen werden.^[49]

❖ EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Der Bereich von etwa 50 eV bis 1000 eV hinter einer Absorptionskante wird als EXAFS-Bereich bezeichnet, wobei in diesem Bereich Übergänge ins Kontinuum stattfinden. Bei isolierten Atomen tritt keine EXAFS auf, der Absorptionskoeffizient zeigt bei einer Änderung der Energie also keine Oszillation. In Festkörpern hingegen ist sehr wohl eine EXAFS zu erkennen. Abbildung 13 verdeutlicht die Oszillationen oberhalb der Ce-*K*-Kante.

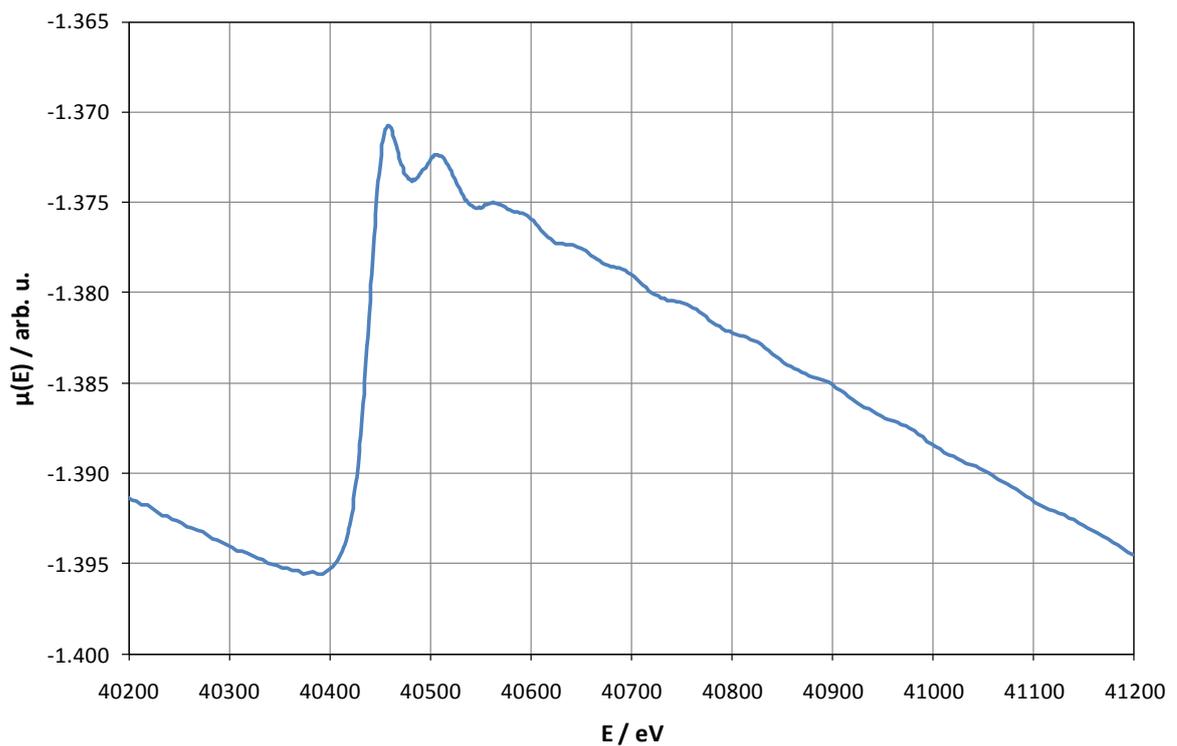


Abbildung 13: Absorptionsspektrum eines CeO₂-Pulverpresslings

3.5.5 Physikalische Grundlagen der EXAFS-Oszillationen

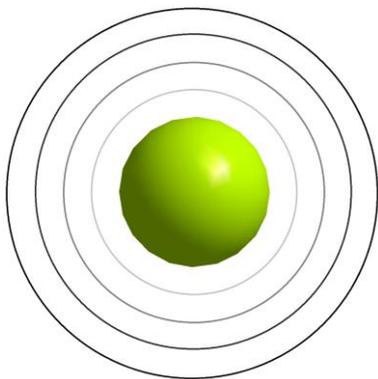


Abbildung 14: Ausbreitung der Elektronenwelle an einem freien Atom

Diese Oszillationen lassen sich verstehen, wenn man das aus dem Atom herausgeschlagene Elektron als eine, sich im Raum ausbreitende, Kugelwelle auffasst. Bei einem freien Atom breitet sich diese Welle in alle Raumrichtungen ungehindert aus, so dass es zu keinerlei Interferenzen kommt. Dies ist in Abbildung 14 gezeigt.

Breitet sich nun jedoch solch eine Kugelwelle in einem Festkörper aus, so wird sie auf die Nachbaratome des Atoms treffen, welches das Photon absorbierte, das sogenannte Absorberatom. Die Elektronenwelle wird nun an den Nachbaratomen gestreut, so dass neue Kugelwellen entstehen.

Abbildung 15 verdeutlicht dies, wobei die vom Absorberatom (oben links) ausgehende Kugelwelle in rot dargestellt ist. Trifft diese Kugelwelle nun auf die Nachbaratome (rot), so wird sie an diesen gestreut und es entstehen neue Kugelwellen. Diese breiten sich ebenfalls in allen Raumrichtungen aus und können, je nach Energie, konstruktiv oder destruktiv mit der Elektronenwelle des Absorberatoms interferieren. Durch diese Interferenzen entsteht die EXAFS-Oszillation, welche Informationen über die lokale Umgebung des Atoms, wie beispielsweise Koordinationszahl und Bindungslängen, liefert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Oszillation nur Informationen liefert, welche über viele Atome der Probe gemittelt sind. Es ist also nicht ohne Weiteres möglich, verschiedene Umgebungen der Absorberatome voneinander zu trennen.

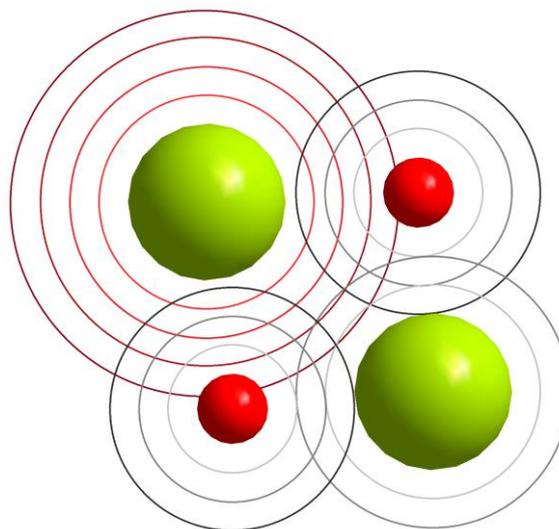


Abbildung 15: Ausbreitung der Elektronenwelle in einem Festkörper

Aufgrund der elektronischen Anregung des Atoms durch die Röntgenstrahlung ergeben sich für dieses zwei grundlegende Möglichkeiten zur Relaxation:

❖ Fluoreszenz

Bei der Fluoreszenz wird das Loch in der kernnahen Schale durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die überschüssige Energie als Fluoreszenzstrahlung abgegeben wird. Geht nun beispielsweise ein Elektron aus der *L*-Schale auf das Loch in der *K*-Schale über, so entspricht die Energie der Fluoreszenzstrahlung der Energiedifferenz dieser beiden Niveaus. Jedoch ist nun ein Loch in der *L*-Schale vorhanden, welches gegebenenfalls durch ein Elektron aus der *M*-Schale aufgefüllt werden kann, welches wiederum ein Loch hinterlässt. Diese Reihe an Übergängen führt dazu, dass nicht nur Fluoreszenzstrahlung einer Wellenlänge freigesetzt wird, sondern Strahlung mehrerer Wellenlängen emittiert wird.^[43]

❖ Auger-Elektronen

Geht ein Elektron aus einer höheren Schale auf das Loch in der *K*-Schale über, so kann die überschüssige Energie nicht nur als Strahlung emittiert werden, sondern auch auf ein anderes Elektron übertragen werden, welches dann aus dem Atom herausgeschlagen wird. Diese Elektronen stammen meist aus derselben Schale, wie das Elektron, welches das kernnahe Loch auffüllte.^[42]

3.5.6 Extraktion der EXAFS-Oszillation aus den Rohdaten

Um die EXAFS-Oszillationen aus dem Spektrum zu extrahieren, muss zunächst der E_0 -Wert definiert werden, welcher die Energie kennzeichnet, bei der ein Elektron aus dem Atom ins Kontinuum angeregt wird. Da diese Energie in der Regel nur schlecht aus dem Spektrum abgelesen werden kann, wird häufig der Wendepunkt der Absorptionskante zur Definition von E_0 verwendet.

Anschließend kann das Spektrum normiert werden, indem zunächst der Vorkantenbereich durch eine Gerade angefitet wird. Der Nachkantenbereich kann mit einer quadratischen Funktion gefittet werden, wobei die normierte Absorption nach Gleichung (2) berechnet werden kann. Abbildung 16 zeigt das normierte Absorptionsspektrum eines ZrO_2 -Targets.

$$\mu(E)_{\text{norm}} = \frac{\mu(E) - \mu(E)_{\text{vor}}}{\mu(E)_{\text{nach}} - \mu(E)_{\text{vor}}} \quad (2)$$

mit: $\mu(E)$: gemessene Absorption
 $\mu(E)_{\text{vor}}$: Fit des Vorkantenbereiches
 $\mu(E)_{\text{nach}}$: Fit des Nachkantenbereiches

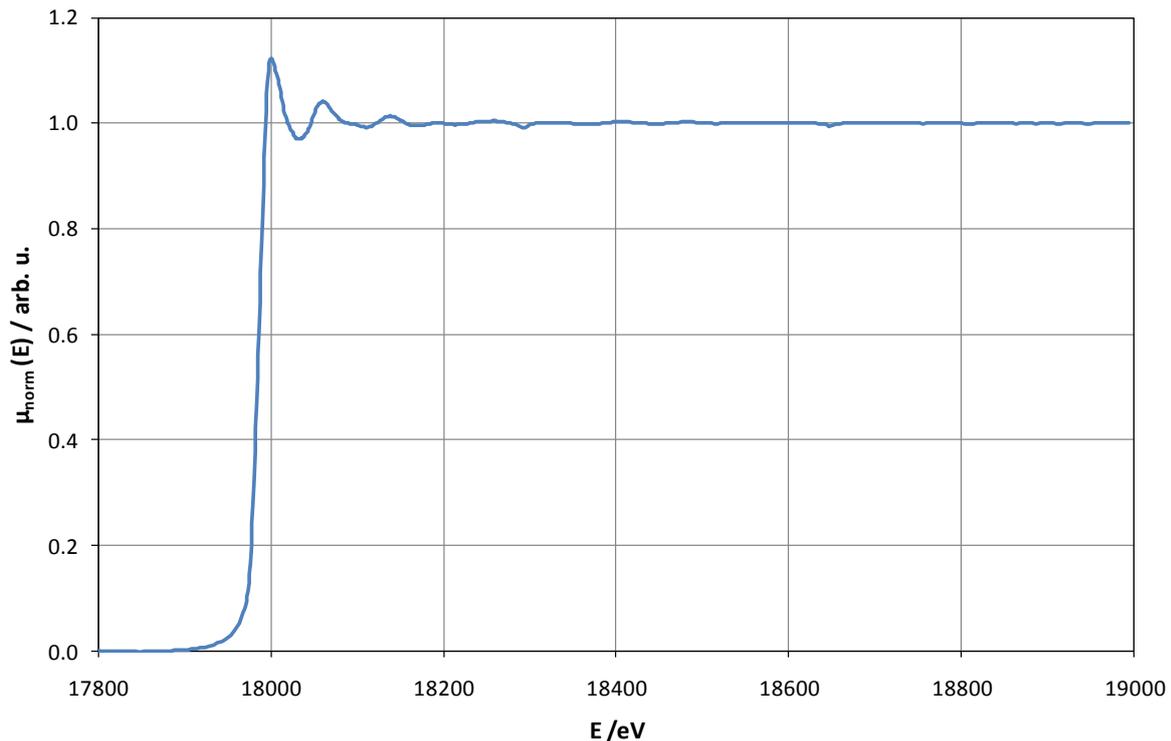


Abbildung 16: Normiertes Spektrum eines ZrO_2 -Targets

Im nächsten Schritt wird der Untergrund des Spektrums durch eine Untergrundfunktion $\mu_0(E)$ beschrieben. Dabei kann der Untergrund als Absorption in gleicher struktureller Umgebung, jedoch ohne Interferenz aufgefasst werden. Diese Untergrundfunktion wird nach Gleichung (3) vom Spektrum subtrahiert, so dass der Kantenhub neutralisiert wird und die reine EXAFS-Schwingung als Funktion der Energie erhalten bleibt.^[42] Für die Untergrundfunktion können verschiedene Funktionstypen verwendet werden, wie beispielsweise ein kubischer „least-square“-Spline oder eine kubische, glättende Spline-Anpassung an die Daten.^[49]

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3)$$

mit: $\mu(E)$: normierte Absorption
 $\mu_0(E)$: Untergrund des Spektrums

Allerdings wird die EXAFS-Oszillation χ üblicherweise nicht als Funktion der Energie, sondern als Funktion des Wellenvektors k dargestellt. Dazu werden die Energiewerte nach Gleichung (4) in k -Werte, in der Einheit \AA^{-1} , umgerechnet.

$$k(E) = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (4)$$

mit: m_e : Elektronenmasse [$9.109 \cdot 10^{-31}$ kg]^[51]
 E : Energiewert [eV]
 E_0 : experimentelle Kantenlage [eV]
 \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum [$\frac{h}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Js]^[51]

Eine nach dieser Gleichung in den k -Raum transformierte EXAFS-Schwingung ist in Abbildung 17 gezeigt. Um dem Abfall der EXAFS-Schwingung bei hohen Wellenzahlen entgegenzuwirken wird die Schwingung in der Regel mit einer k -Gewichtung versehen. Dabei wird die eigentliche Schwingung $\chi(k)$ mit einer Funktion k^n multipliziert, wobei n üblicherweise natürliche Zahlen zwischen 1 und 3 sind. In Abbildung 17 ist eine k^2 -Gewichtung gewählt worden.^[42]

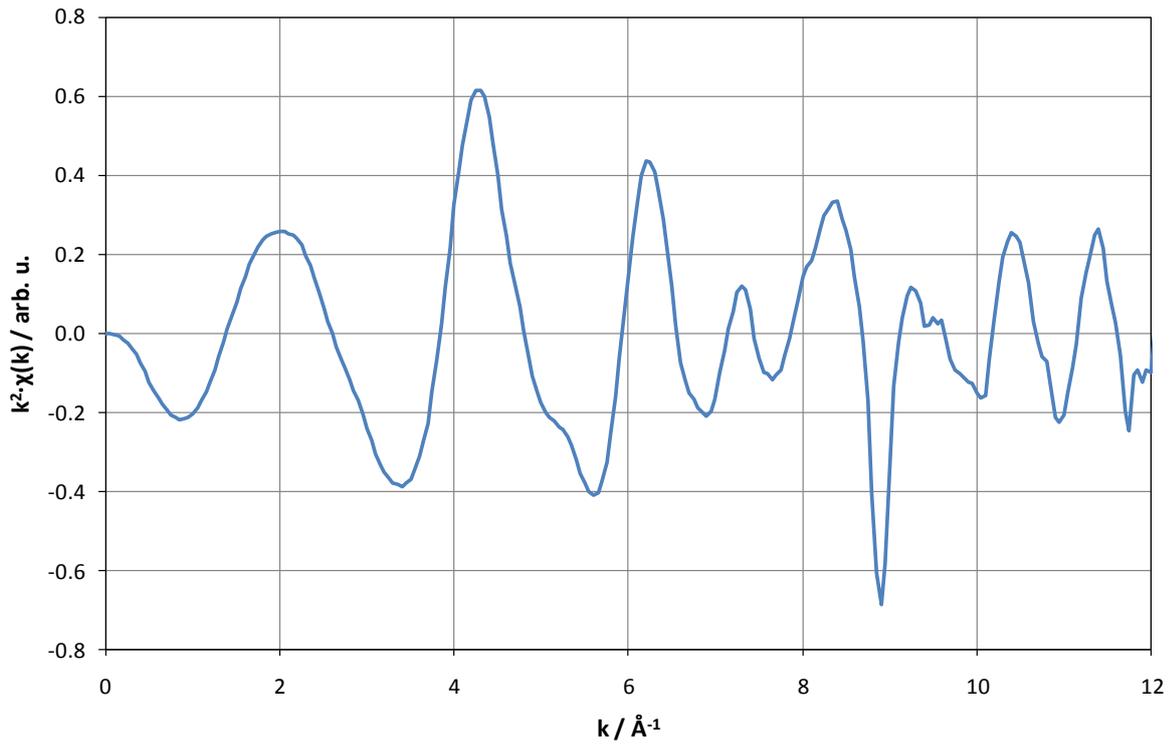


Abbildung 17: k^2 -gewichtete EXAFS-Schwingung eines ZrO_2 -Targets

Eine Fourier-Transformation dieser EXAFS-Oszillationen liefert die Radiale Verteilungsfunktion $|\chi(R)|$, welche in Abbildung 18 dargestellt ist.

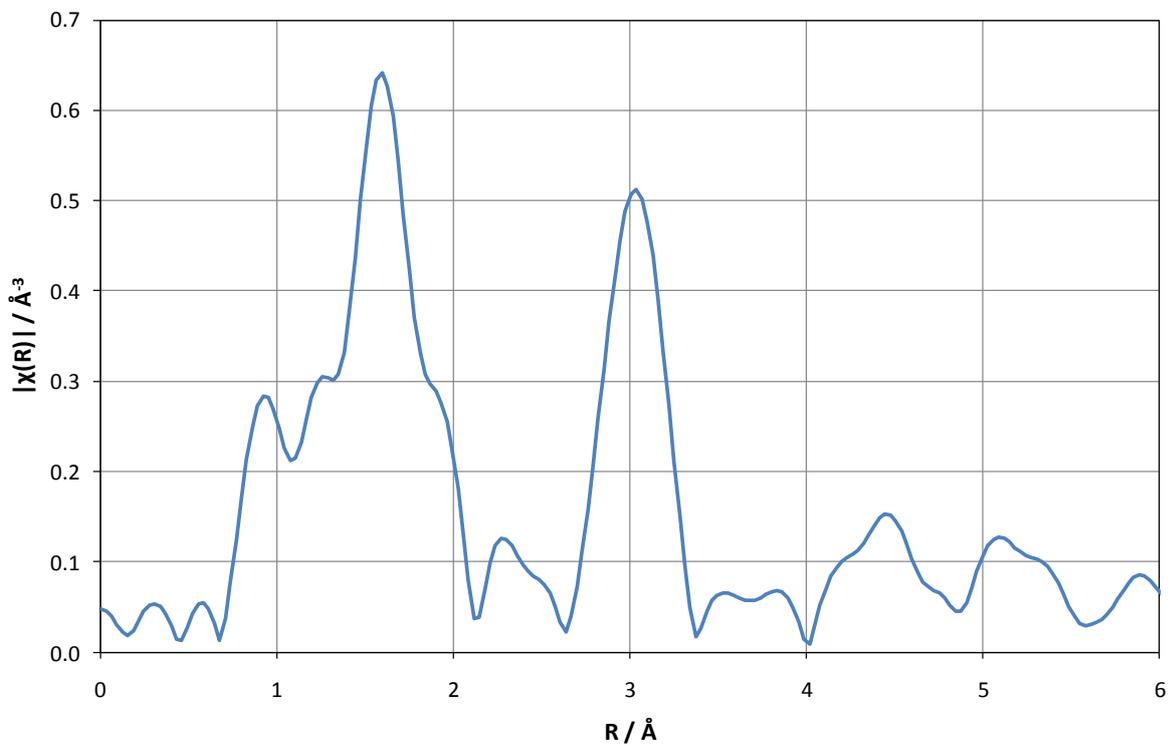


Abbildung 18: Radiale Verteilungsfunktion eines ZrO_2 -Targets

Aus dieser Verteilungsfunktion lässt sich ein erster Überblick über die Umgebung des Absorberatoms und die Abstände zu den Nachbaratomen gewinnen. Um jedoch die genauen Abstände zu erhalten ist eine Phasenkorrektur der einzelnen Streupfade der Schwingungen um die Phase $\phi_{ij}(k)$ nötig (siehe auch 3.5.7 Die EXAFS-Gleichung).

3.5.7 Die EXAFS-Gleichung

Wie bereits in Kapitel 3.5.5 *Physikalische Grundlagen der EXAFS-Oszillationen* erwähnt, treten im Festkörper Interferenzen zwischen den Elektronenwellen, welche vom Absorberatom ausgehen und jenen, welche an Nachbaratomen gestreut wurden auf. Dabei kann zwischen Einfachstreupfaden (engl.: single-scattering, kurz: SS), bei denen die Elektronenwelle an einem Nachbaratom gestreut wird und dann wieder auf das Absorberatom zurückfällt, und Mehrfachstreupfaden (engl.: multiple-scattering, kurz: MS), bei denen die Elektronenwelle an mehreren Atomen gestreut wird, bevor sie zum Absorberatom zurückkehrt, unterschieden werden. Dies ist in Abbildung 19 verdeutlicht, wobei das Absorberatom blau markiert ist. Es ist jedoch von der gleichen Sorte wie die grünen Atome, während die roten Atome eine andere Sorte darstellen und die nächsten Nachbaratome des Absorberatoms repräsentieren.

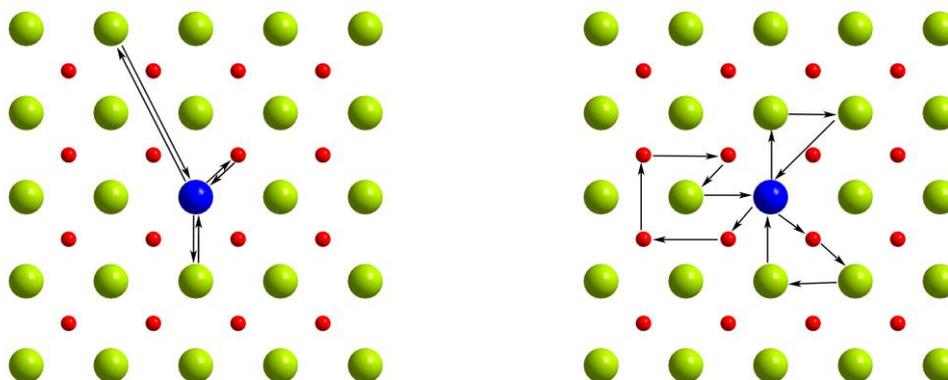


Abbildung 19: Einfachstreupfade (links) und Mehrfachstreupfade (rechts)

Um die EXAFS-Oszillationen nachzuvollziehen muss jeder Streupfad j betrachtet, und die Amplitude, die Dämpfung und die Frequenz der Schwingung ermittelt werden. Aus der Summe der Streupfade ergibt sich die Gesamtoszillation, welche durch die EXAFS-Gleichung (5) beschrieben wird.^[49]

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}} \cdot \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)) \quad (5)$$

mit:

N_j :	Anzahl der Nachbaratome
R_j :	Streupfadlänge [Å]
S_0^2 :	Amplitudenreduzierender Faktor
$F_j(k)$:	Atomarer Streufaktor
σ_j^2 :	Debye-Waller-Faktor des Atoms [Å ²]
$\lambda_j(k)$:	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons [Å]
$\phi_{ij}(k)$:	Phasenverschiebung

Um nun aus den aufbereiteten Rohdaten Strukturinformationen zu erhalten, müssen die Parameter der EXAFS-Gleichung an diese experimentell erhaltenen Daten angefitet werden. Dazu wird zunächst ein Strukturmodell (meist kristalliner Art) vorgegeben und alle Streupfade innerhalb des sogenannten „Cut-Off-Radius“ berechnet. Für dieses Strukturmodell werden nun einige Parameter der EXAFS-Gleichung angepasst, um eine möglichst gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten zu erhalten. So werden beispielsweise der amplitudenreduzierende Faktor S_0^2 , die einzelnen Debye-Waller-Faktoren der Atome σ_j^2 , und eine geringe Abweichung vom idealen Gitter ΔR ermittelt, welche leichte Abweichungen in den Bindungslängen berücksichtigt. Dabei beschreibt der amplitudenreduzierende Faktor S_0^2 den Abfall der Amplitude durch die Anregung mehrerer Teilchen.^[52] Zusätzlich wird noch der E_0 -Wert gefittet, welcher in der Aufarbeitung der Rohdaten festgesetzt wurde. Dies korrigiert den experimentellen Wert auf den tatsächlichen Wert der Absorptionskantenenergie des Absorberatoms.^[44]

3.6 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray Diffraction, kurz: XRD) handelt sich um eine zerstörungsfreie Analysemethode zur Strukturaufklärung kristalliner Substanzen. Diese Methode beruht auf der Röntgenbeugung und der daraus resultierenden Interferenz.

3.6.1 Beugung am Kristall

Ein Röntgenphoton kann nicht nur absorbiert werden, sondern auch, wie in Kapitel 3.4.3 *Wechselwirkung mit Materie* beschrieben, gestreut werden. Behält es dabei seine Energie, so spricht man von Rayleigh-Streuung. Tritt diese am Gitter eines Kristalls auf, so können mit Hilfe der Bragg-Gleichung (6) Rückschlüsse auf die Struktur des Kristallgitters erhalten werden. Die Beugungsgeometrie ist schematisch in Abbildung 20 dargestellt.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (6)$$

- mit:
- n: Laufzahl, welche die Ordnung der Beugung wiedergibt
 - λ : Wellenlänge der Strahlung [\AA]
 - d: Netzebenenabstand [\AA]
 - Θ : Reflexionswinkel

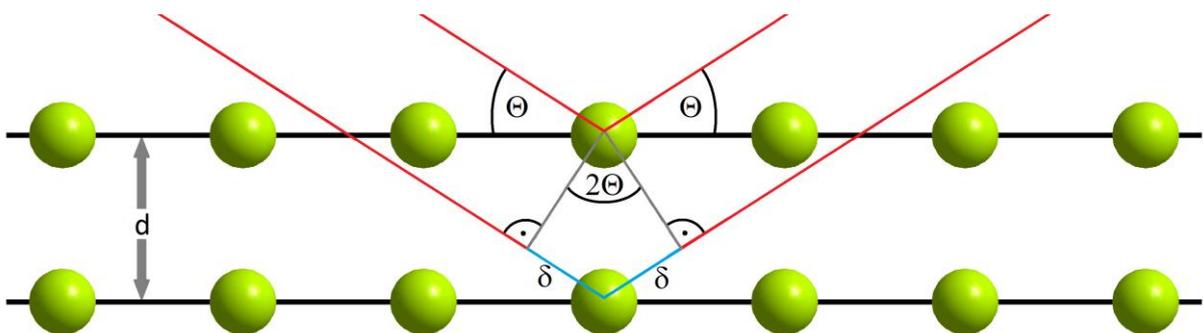


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie

Trifft ein Röntgenstrahl unter dem Winkel Θ auf eine Netzebene, so wird er auch unter diesem Winkel reflektiert. Trifft ein zweiter Strahl, parallel zum ersten, auf eine zweite, tieferliegende Netzebene, so wird auch dieser reflektiert, wobei sich zwischen den beiden Strahlen ein Gangunterschied von 2δ entwickelt. Die beiden gebeugten Strahlen können nun

interferieren, wobei der Gangunterschied für eine konstruktive Interferenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, also $n \cdot \lambda$ betragen muss. Da der halbe Gangunterschied δ auch als $d \cdot \sin(\theta)$ ausgedrückt werden kann, ergibt sich so die Bragg'sche Beugungsgleichung (6).^[40]

3.6.2 Monochromatisierung der Röntgenstrahlung

Wie bereits im Kapitel 3.4.2 *Erzeugung von Röntgenstrahlung* erwähnt, kann Röntgenstrahlung derart erzeugt werden, dass die, von einer Wolfram-Glühkathode ausgesandten, Elektronen durch eine Hochspannung stark beschleunigt und anschließend in einem Metall abgebremst werden. Dabei entstehen die bereits erwähnte Bremsstrahlung und die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials. Dabei ist zu beachten, dass es bei der charakteristischen Strahlung Übergänge gibt, die sehr dicht beieinander liegen, beispielsweise die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Übergänge, bei denen ein Loch in der K -Schale durch ein Elektron aus dem $p^{3/2}$ - bzw. $p^{1/2}$ -Orbital der L -Schale aufgefüllt wird. Stammt das nachrückende Elektron aus der M -Schale, so spricht man von $K\beta$ -Übergängen (vgl. Abbildung 8, links).^[40]

Im Gegensatz zur Röntgenabsorptionsspektroskopie wird in der Röntgendiffraktometrie mit nur einer Wellenlänge der Strahlung gearbeitet, wobei der Reflexionswinkel variiert wird, um die Interferenzen bei verschiedenen Winkeln zu beobachten. Dies setzt eine möglichst gut monochromatisierte Röntgenquelle voraus, da ansonsten auch Signale anderer Wellenlängen detektiert würden, was zu starken Störungen führen und das Diffraktogramm unbrauchbar machen kann. Die Röntgenquelle kann trotz ihrer Bremsstrahlung und dicht beieinanderliegenden charakteristischen Strahlungsübergängen hinreichend genau monochromatisiert werden, um geeignete Diffraktogramme aufzunehmen. Zumeist wird für Röntgendiffraktometrie $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung verwendet, wobei Geräte mit guten Monochromatoren die $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung verwenden und die übrige Strahlung ausblenden. Zur Monochromatisierung können verschiedene Techniken verwendet werden:

❖ Filterfolien

Die einfachste Art, Röntgenstrahlung zu monochromatisieren besteht darin, sie durch eine dünne Metallfolie zu leiten, deren Absorptionskante zwischen der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlung liegt. Dadurch wird die $K\beta$ -Strahlung wesentlich stärker geschwächt, als die $K\alpha$ -Strahlung und die kontinuierliche Bremsstrahlung wird nahezu vollständig ausgeblendet. Jedoch wird die $K\beta$ -Strahlung nur abgeschwächt und nicht vollständig

ausgeblendet. Zudem verbleibt die $K\alpha_2$ -Strahlung im Spektrum, während die Intensität der Strahlung stark abgeschwächt wird. Will man eine bessere Monochromatisierung erreichen, so ist ein zweiter Filter von Nöten, welcher eine Absorptionskante zwischen der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung besitzt. Dadurch wird die $K\beta$ -Strahlung vollständig herausgefiltert, während die $K\alpha_2$ -Strahlung abgeschwächt wird. Jedoch verbleiben gewisse Anteile der $K\alpha_2$ -Strahlung im Spektrum und die Intensität wird noch weiter abgesenkt.^[40]

❖ **Kristall-Monochromatoren**

Eine deutlich strengere Monochromatisierung kann durch Reflexion der Röntgenstrahlung an bestimmten Netzebenen eines Kristalls erreicht werden. Nach der Bragg'schen Gleichung (6) kann an einer bestimmten Netzebenenschar eines Kristalls unter einem Winkel Θ nur genau eine Wellenlänge λ reflektiert werden. Dies ermöglicht eine sehr strenge Monochromatisierung, ist jedoch auch mit erheblichen Intensitätsverlusten verbunden. Um diese Verluste zu kompensieren werden häufig *fokussierende Monochromatoren* verwendet.^[53] Diese bestehen aus gebogenen Kristallplättchen, welche nach speziellen Verfahren aus Einkristallen hergestellt werden. Eine gebräuchliche Variante dieser Monochromatoren besteht aus dünnen Quarzlamellen, welche parallel zur $(10\bar{1}1)$ -Fläche aus Quarz-Einkristallen geschnitten werden. Diese werden zunächst zylindrisch herausgeschnitten und anschließend elastisch gebogen, so dass eine Fokussierung entsteht, welche einen erheblichen Intensitätsgewinn im Vergleich zu ebenen Monochromatoren ermöglicht.^[40]

3.6.3 Detektion von Röntgenstrahlung

Trifft nun diese monochromatisierte Röntgenstrahlung auf ein Pulver, oder einen Kristall, so wird sie nach der Bragg'schen Gleichung (6) gebeugt. Die gebeugte Strahlung kann mit einem geeigneten Detektor aufgenommen werden, wobei sich durch die Bewegung des Detektors über einen bestimmten Bereich und die Aufnahme der dort vorhandenen Strahlung ein Diffraktogramm erstellen lässt. Dabei finden sich Intensitätsmaxima unter solchen Winkeln 2Θ , welche, bei der gegebenen Kristallstruktur und der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung, die Bragg'sche Gleichung (6) erfüllen. Zur Detektion eignen sich prinzipiell alle Verfahren, welche auch ionisierende Strahlung ermitteln können. Jedoch ist die Dosisleistung

bei Feinstrukturuntersuchungen so gering, dass nur einige ausgewählte Detektoren Verwendung finden.^[40]

❖ Röntgenfilme

Die Fähigkeit der Röntgenstrahlung, photographische Emulsionen zu schwärzen ist schon sehr lange bekannt. Dennoch bildet diese Methode auch heute noch eine wichtige Nachweismethode für Röntgenstrahlung. Als günstig hat sich dabei erwiesen, dass auch sehr schwache Strahlung durch entsprechend lange Belichtungszeiten detektiert werden kann, da sich die Intensitäten summieren. Dabei gilt das *Reziprozitätsgesetz*, welches besagt, dass innerhalb gewisser Grenzen die Schwärzung eines photographischen Films proportional zum Produkt aus Intensität und Belichtungszeit ist. Dabei ist lediglich die Gesamtbelichtungsdauer ausschlaggebend, so dass eine Messung auch unterbrochen werden könnte. Üblicherweise werden für Röntgenmessungen Spezialfilme verwendet, da Röntgenquanten wesentlich stärker auf photographische Filme wirken als sichtbares Licht und die Filme so eine deutlich dickere photographische Schicht benötigen.^[40]

❖ Zählrohre

Bei der Detektion von Röntgenstrahlung mit einem Zählrohr wird die Strahlung in elektrisch messbare Signale umgewandelt, welche gezählt und integriert werden können. Dabei werden die Eigenschaften eines Zählrohres durch drei Faktoren (Empfindlichkeit, Linearität und Proportionalität) bestimmt. Die Empfindlichkeit des Zählrohres beträgt für die zu messende Röntgenstrahlung im Idealfall 100% und sollte für Strahlung anderer Wellenlängen möglichst gering sein. Die Linearität eines Zählrohres wird durch dessen Totzeit beeinflusst. Die Totzeit umfasst nicht nur jene Zeit nach einer Entladung, in der keine erneute Zählung stattfinden kann, sondern auch andere Effekte, welche die Zählrate absenken. Somit ist die Zahl der registrierten Pulse stets geringer, als die der Gesamtpulse. Dies spielt jedoch solange keine Rolle, als eine direkte Proportionalität zwischen der Anzahl der Photonen und den gemessenen Pulsen besteht. Die Proportionalität eines Zählrohres ist gegeben, wenn die Zählrohrsignale direkt proportional zur Energie der eintretenden Röntgenphotonen sind. Zählrohre bestehen im Prinzip aus einem Metallrohr, in dessen Mitte axial ein geerdeter Draht aufgespannt ist und welches mit einem Gas unter vermindertem Druck gefüllt ist. Zwischen der Wand des Rohres und dem Draht wird eine Spannung von

etwa 300 V bis 2000 V angelegt, wobei der Draht als Anode geschaltet ist. An einer Seite ist das Zählrohr mit einem Eintrittsfenster versehen, welches einen niedrigen Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung aufweist. Tritt nun ein Photon in das Zählrohr ein, so löst es durch Ionisation eine Elektronenlawine aus, welche sich zum Draht hin fortbewegt. Unterhalb einer gewissen Spannung (600 V bis 900 V) ist der gemessene Spannungsstoß der Energie des eintretenden Röntgenstrahls proportional. In diesem Proportionalitätsbereich arbeitet das Zählrohr mit einer Verstärkung von etwa 10^3 bis 10^5 . Durch einen elektronischen Filter können bei einem Proportionalitätszählrohr nur Impulse innerhalb eines bestimmten Energiebereiches betrachtet werden, so dass unerwünschte Röntgen-Wellenlängen ausgeblendet werden können.

Eine Weiterentwicklung dieser Proportionalitätszählrohre stellen ortsabhängige Detektoren (engl.: Position Sensitive Detector, kurz: PSD) dar. Bei diesen wird durch einen seitlichen Eintritt der Strahlung in das Zählrohr neben der Anzahl und der Energie der Photonen auch deren Auftreffpunkt bestimmt. Dazu wird der Laufzeitunterschied des Signals zu beiden Enden des Drahtes verwendet. Solche Detektoren können hohe Pulsraten erfassen und elektronisch verarbeiten.^[54] Durch Aneinanderreihung mehrerer PSD ist es möglich, einen flächenauflösenden Detektor zu erhalten.^[40]

❖ Szintillationszähler

Beim Szintillationszähler wird die Umwandlung der Energie der Röntgenphotonen in elektrische Signale in zwei Stufen umgesetzt.^[55] Dazu treffen die Photonen in der ersten Stufe auf einen Leuchtkristall (z.B. ein mit Thallium aktivierter NaI-Kristall) und bewirken so Lichtblitze mit einer Wellenlänge von ca. 4100 Å. Diese Lichtblitze werden auf eine Photokathode gelenkt und erzeugen dort Photoelektronen, welche mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) verstärkt und in ähnlicher Weise wie im Gaszählrohr detektiert werden. Dabei ist die Energieauflösung eines Szintillationszählrohres der eines Proportionalitätszählrohres überlegen.^[40]

❖ Festkörperdetektoren

Die einfachste Form eines Festkörperdetektors wäre ein Leuchtschirm, bei dem ein Kartonstück mit einer Substanz belegt ist, welche unter Röntgenstrahlung fluoresziert. Als Leuchtstoff hierfür eignen sich Cadmium-Zinksulfide oder Cadmium-Wolframate.

Solche Leuchtschirme finden häufig bei Justierarbeiten zum Nachweis des Primärstrahls Anwendung. Bei energiedispersiven Beugungsuntersuchungen werden auch Si(Li)-Detektoren verwendet.^[56] Dabei wird eine Pulverprobe mit weißem Röntgenlicht bestrahlt und die Energie des gebeugten Lichts mit einem Vielkanalanalysator untersucht. Da die Energie der gebeugten Strahlung dem Netzebenenabstand proportional ist, können aus diesen Messungen Informationen über die Kristallstruktur gewonnen werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in den vergleichsweise kurzen Messzeiten, welche jedoch mit einer Energieauflösung erkauft werden, welche zehnmal schlechter ist, als die einer winkelabhängigen Diffraktometeraufnahme. Si(Li)-Detektoren finden zunehmend auch Verwendung in der Pulverdiffraktometrie, da die hohe Empfindlichkeit bei schmalen Wellenlängenbereichen und der daraus resultierende, niedrige Untergrund sehr günstig ist. Der Hauptnachteil dieses Detektors liegt in der Notwendigkeit, Zähler und Verstärker mit flüssigem Stickstoff zu kühlen.^[40]

3.6.4 Aufnahme eines Röntgendiffraktogrammes

Wie bereits zu Beginn des Kapitels *3.6.3 Detektion von Röntgenstrahlung* angedeutet, kann ein Röntgendiffraktogramm erhalten werden, indem der Detektor über einen bestimmten Winkelbereich um die Probe herum bewegt wird und dort in bestimmten Intervallen, der sogenannten Schrittweite, die Strahlungsintensität der gebeugten Strahlung ermittelt. Dazu haben sich im Laufe der Zeit einige Verfahren entwickelt, welche in der Literatur (H. Krischner, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*^[40]) beschrieben sind. An dieser Stelle soll nur die für diese Arbeit verwendete *Bragg-Brentano*-Geometrie beschrieben werden.

Für Zählrohrdiffraktometrie ist die *Bragg-Brentano*-Fokussierung^[57,58] die am häufigsten gewählte Geometrie. Sie kann sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Ausrichtung aufgebaut sein, wobei sich die Probe im Zentrum des Messkreises befindet. Üblicherweise wird eine $\Theta/2\Theta$ -Geometrie verwendet, bei der sich das Zählrohr mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt und die Probe mit der halben Winkelgeschwindigkeit mit gedreht wird, wodurch die Interferenzen nacheinander abgefahren werden. Alternativ dazu kann auch die Θ/Θ -Geometrie verwendet werden, bei welcher die Probe unbewegt bleibt, aber sowohl das Zählrohr, als auch die Röntgenquelle mit derselben Geschwindigkeit bewegt werden.^[40]

Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass in einem vertikalen Aufbau auch ebene Präparate ohne besondere Fixierung vermessen werden können. Abbildung 21 zeigt das Foto eines Diffraktometers mit Θ/Θ -Geometrie in einem vertikalen Aufbau.

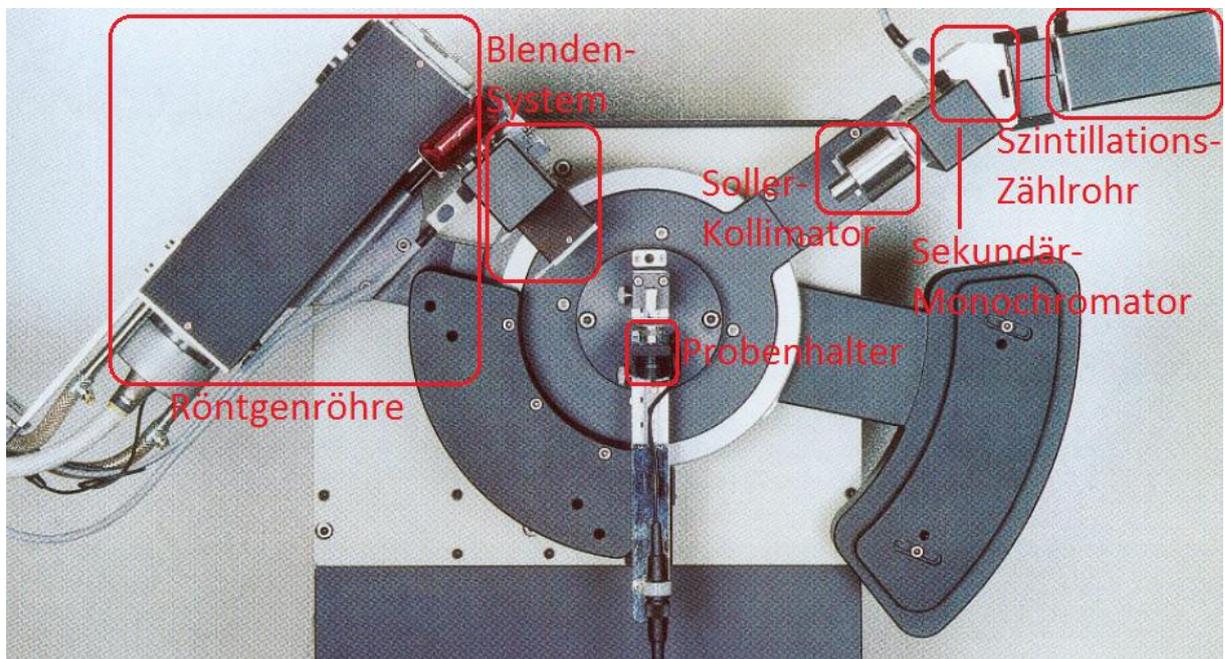


Abbildung 21: Foto eines Diffraktometers mit Θ/Θ -Geometrie^[59]

Links ist die Röntgenröhre zu erkennen, deren Strahl durch zwei Blenden und einen horizontalen Schlitz fokussiert werden kann. In diesem Aufbau verfügt die Röntgenröhre über keinen Primärmonochromator, so dass das gesamte Röntgenspektrum auf die Probe trifft. Die Röhre wird über einen externen Kühlkreislauf mit Wasser gekühlt. Um eine möglichst hohe Sicherheit zu gewährleisten ist vor der Röntgenröhre ein Shutter angebracht, welcher die Strahlung blockiert und nur geöffnet werden kann, wenn alle Sicherheitstüren des Diffraktometergehäuses geschlossen sind. In der Mitte des Fotos ist der rotierbare Probenhalter zu sehen, auf welchem sowohl Pulver, als auch Dünnschichten auf Substraten, gepresste oder gesinterte Proben mit entsprechenden Probentellern horizontal fixiert werden können. Auf der rechten Seite ist der Detektor zu erkennen, welcher in diesem Fall aus einem Szintillationszählrohr hinter einem Sekundärmonochromator mit einem Soller-Kollimator besteht. Soller-Kollimatoren bestehen aus dünnen Metallplättchen, welche parallel zueinander angeordnet sind und die axiale Divergenz und damit die Intensität der Strahlung beeinflussen.^[40] Die Röntgenröhre und der Detektor können unabhängig voneinander oder aber gekoppelt bewegt werden.^[59]

3.7 UV/VIS-Spektroskopie

Bei der Ultraviolett-Sichtbaren Spektroskopie (engl.: ultraviolet-visible spectroscopy, kurz: UV/VIS-spectroscopy) handelt es sich um ein absorptionsspektroskopisches Verfahren, in dem eine Probe mit Strahlung aus dem sichtbaren und ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums (vgl. Abbildung 7: Elektromagnetisches Spektrum) bestrahlt und die Absorption gemessen wird. Dabei findet wieder das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung (1)) Anwendung, nach dem die Intensität nach der Probe abhängt von der eingestrahlten Intensität, der Dicke der Probe und dem Absorptionskoeffizienten.

3.7.1 Absorptionsinduzierte Übergänge

Trifft ein Photon auf ein Molekül oder Atom, so kann es absorbiert werden, wobei es seine Energie überträgt und ausgelöscht wird. Je nach Energie des Photons können dabei verschiedene Übergänge erfolgen. Bei Strahlung aus dem langwelligen Bereich (Radiowellen bis zu Infrarotstrahlung) kann das absorbierende Molekül einen Rotationsübergang durchlaufen. Bei Strahlung aus dem infraroten bis in den sichtbaren Bereich reicht die Energie der Photonen aus, um neben Rotationsübergängen auch Schwingungsübergänge anzuregen, während bei Strahlung aus dem unteren sichtbaren Bereich bis hin zur UV-Strahlung die Energie genügt, um elektronische Übergänge zu ermöglichen. Noch energiereichere Strahlung, wie Röntgenstrahlung, ermöglicht die Ionisation des Moleküls oder Atoms, wie bereits erwähnt. Zu beachten ist, dass Atome aufgrund ihrer Symmetrie keine Freiheitsgrade der Rotation oder Vibration besitzt und daher nur elektronische Übergänge durchlaufen können.^[60] Bei Festkörpern kann ein Übergang vom Valenz- in das Leitungsband erfolgen, wodurch mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Bandlücke gezogen werden können.

3.7.2 Aufbau eines UV/VIS-Experimentes

Der generelle Aufbau eines Absorptionsexperimentes ist in Abbildung 22 gezeigt. Dabei sollte die Strahlungsquelle idealerweise ein kontinuierliches Breitbandspektrum elektromagnetischer Strahlung mit einer über einen möglichst großen Bereich konstanten Intensität bereitstellen können. Das Fenstermaterial der Absorptionzelle sollte für die

verwendete Strahlung durchlässig sein und die Dicke der Probe bzw. die Länge der Probenkammer sollte lang genug sein, so dass eine merkliche Absorption festgestellt werden kann.

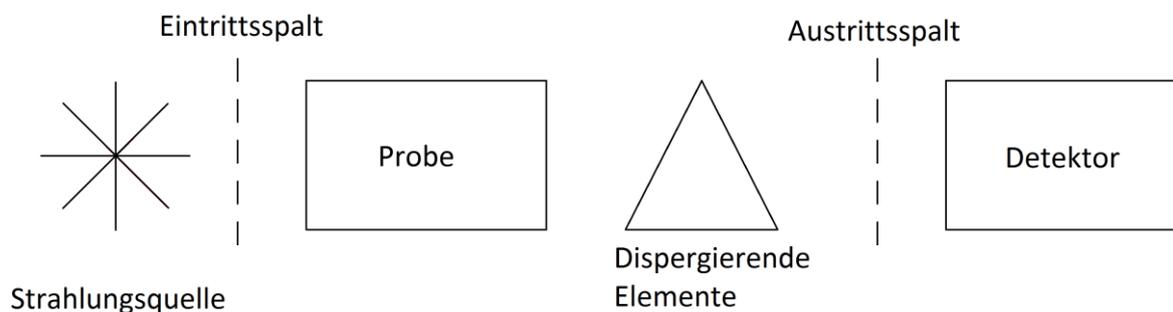


Abbildung 22: Aufbau eines Absorptionsexperimentes (nach ^[60])

Das dispersierende Element soll die Strahlung in möglichst schmale Wellenlängenbereiche zerlegen, wozu Prismen, Beugungsgitter oder Interferometer verwendet werden können. Der Detektor muss im Bereich der verwendeten Strahlung empfindlich sein, wobei für ein Spektrum die Absorbanz oder die prozentuale Transmission gegen die Wellenlänge der verwendeten Strahlung aufgetragen wird.^[60]

3.7.3 UV/VIS-Strahlenquellen und Detektoren

Für den sichtbaren Bereich kann ein Draht aus Wolfram- oder Wolframiodid verwendet werden, wobei diese Art der Lichtquelle nicht sehr intensiv ist. Für den nahen Ultraviolett-Bereich können Deuterium-Entladungslampen in Quarzgehäusen verwendet werden, da diese intensiver als Wasserstoff-Entladungslampen sind. Eine Quelle, die in beiden Bereichen hohe Intensitäten erzeugt, ist die Xenonlampe, welche aus einem Quarzgehäuse besteht, welches mit Xenon unter hohem Druck befüllt ist und dieses durch einen Lichtbogen zündet. Diese Art Lampen kann Strahlung mit Wellenlängen bis hinunter zu 200 nm erzeugen.^[60]

Als Detektoren sind Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) geeignet, die eine Metalloberfläche (z.B. Cäsium) besitzen, aus der die Photonen Elektronen herauslösen können. Diese Elektronen werden durch eine Spannung auf eine weitere Metallplatte beschleunigt und schlagen dort erneut Sekundärelektronen heraus. Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt, bis sich eine große Stromverstärkung ergibt. Alternativen stellen Photodioden und photographische Platten dar.^[60]

3.8 Elektronenstrahl-Mikroanalyse und Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (engl.: Electron Probe Microanalyzer, kurz: EPMA) handelt es sich um ein zerstörungsfreies Analysehilfsmittel, welches die Zusammensetzung einer Probe bestimmen kann, während bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein vergrößertes Abbild der Probe erstellt wird. In beiden Fällen wird dazu ein Elektronenstrahl verwendet, welcher durch Photoemission (vgl. 3.4.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung) erzeugt wird, indem die aus einer Glühkathode austretenden Elektronen über eine Anode beschleunigt werden. Durch ein elektronenoptisches System wird der Strahl fokussiert und eine Möglichkeit geschaffen, den Strahl relativ zur Probenoberfläche zu bewegen.^[61] Dadurch kann der Strahl in einem Raster über die Probe bewegt werden, und so ein zweidimensionales Abbild dieser erstellen.

Wie bereits in Kapitel 3.4.3 *Wechselwirkung mit Materie* erwähnt, kann Röntgenstrahlung auf verschiedene Weise mit Materie interagieren. Einige dieser Interaktionen treten auch bei Elektronen auf, die auf Materie treffen. So können Elektronen zurückgestreut oder gebeugt werden und können ein anderes Elektron aus dem Atom anregen bzw. herausschlagen. Durch Herausschlagen eines Elektrons aus dem Atom können so Auger-Elektronen, charakteristische und kontinuierliche Röntgenstrahlung, sowie Sekundärelektronen und Kathodolumineszenz erzeugt werden.^[62] Zusätzlich können noch Elektronen absorbiert werden, wodurch sich die Probe negativ auflädt. Um dies zu unterbinden wird die Probe in der Regel mit einer dünnen Schicht eines leitenden Materials (häufig Kohlenstoff oder Gold) beschichtet und geerdet.^[63]

Bei der EPMA wird die durch den Primärstrahl in der Probe erzeugte, charakteristische Röntgenstrahlung verwendet, um eine genaue Quantifizierung der Zusammensetzung der Probe zu erhalten. Dabei kann die Messung der Röntgenstrahlung wellenlängen- oder energiedispersiv erfolgen, wobei für die wellenlängendispersive Analyse ein Detektoraufbau verwendet wird, der die verschiedenen Wellenlängen mit Hilfe eines Kristalls nach der Bragg'schen Gleichung (6) auftrennt. Für die energiedispersive Analyse wird ein Festkörperdetektor, wie beispielsweise ein Si(Li)-Detektor verwendet (siehe auch 3.6.3 Detektion von Röntgenstrahlung).^[64]

Bei der REM können wahlweise die rückgestreuten oder die Sekundärelektronen betrachtet werden. Dabei stammen die Sekundärelektronen aus den K-Schalen der Probenatome und wurden durch inelastische Streuung herausgeschlagen und besitzen üblicherweise recht kleine Energien (<50 eV). Sie können mit einem sogenannten Everhart-Thornley-Detektor ermittelt

werden, welcher im Prinzip aus einem Szintillationszählrohr in einem Faraday-Käfig und einem Photomultiplier besteht.^[65] Dabei werden die Elektronen zunächst auf ein elektrisch geladenes Gitter und anschließend auf den Detektor beschleunigt, so dass sie dort genügend Energie besitzen um einen Zählvorgang auszulösen. Durch die Rasterung der Probenabtastung ergibt sich so ein Bild dieser.^[66]

Die rückgestreuten Elektronen hingegen besitzen eine deutlich größere Energie, als die Sekundärelektronen, da sie aus dem Primärstrahl stammen. Da schwere Elemente stärker streuen als leichte, erscheinen diese im Bild heller. Dadurch können Rückstreuelektronen genutzt werden, um Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zu untersuchen. Während der Everhart-Thronley-Detektor für die Ermittlung von Sekundärionen seitlich der Probe angebracht ist, so ist diese Anordnung für Rückstreuelektronen ungeeignet, da nur wenige dieser Elektronen die Probe unter einem festen Winkel verlassen und ihre Energie zu groß ist, als dass sie durch das geladene Gitter angezogen werden könnten. Geeignete Rückstreu-Detektoren sind toroidal und konzentrisch zum Primärstrahl oberhalb der Probe angebracht. Wird nun der Detektor vollständig verwendet, so ergibt sich ein Kontrast der Ordnungszahlen der Atome in der Probe. Ein topographischer Kontrast kann hingegen erzeugt werden, indem der Detektor nicht vollständig, sondern asymmetrisch verwendet wird. Für diese Detektionsart eignen sich besonders Halbleiterdetektoren, da diese in Segmente unterteilt aufgebaut werden können.^[66]

3.9 Pulsed Laser Deposition

Die Pulsed Laser Deposition ist ein physikalisches Abscheidungsverfahren, bei dem aus einem Target mit Hilfe eines Lasers Materie herausgelöst wird, welche sich dann auf einem Substrat abscheiden und so eine Schicht bilden kann.

Gepulste Laser wurden bereits seit der Entdeckung des Lasers in den 1960er Jahren als gerichtete Energiequelle für die Darstellung von Schichten über das Verdampfen eines Materials verwendet. Jedoch erst in den späten 1980er Jahren konnte sich die Pulsed Laser Deposition (PLD) als schnelle und reproduzierbare Methode zur Darstellung von Oxidfilmen bewähren. Zur Verbreitung der PLD trug dabei besonders die Darstellung von Hochtemperatur-Supraleitern bei, da diese besondere Anforderungen besitzen, wie etwa die stöchiometrische Übertragung verschiedener Kationen auf die gewünschte Schicht. Zusätzlich ist eine oxidierende Atmosphäre nötig, um das gewünschte Oxid zu bilden. Aufgrund dieser Eigenschaften und einem einfachen experimentellen Aufbau eignet sich die PLD gut für verschiedene oxidische Dünnschichten.^[67]

Bei jedem Laserpuls, der auf das Target trifft, welches aus der abzuschneidenden Substanz besteht, wird etwas Material aus diesem abgetragen bzw. vaporisiert. Dieses abgetragene Material bildet eine Plasma-Wolke (engl.: plume). Die Partikel in dieser Plasma-Wolke scheiden sich am Substrat ab und bilden so die gewünschte Schicht. Dabei werden üblicherweise Bedingungen gewählt, unter denen hauptsächlich einatomige und andere Spezies geringer Masse in der Wolke enthalten sind. Dies wird hauptsächlich durch Laser-Wellenlängen im UV-Bereich mit Pulslängen im Nanosekundenbereich, welche auf ein sehr kleines Targetvolumen einwirken erreicht. Aufgrund des Nichtgleichgewichtes dieses Ablationsprozesses findet ein stöchiometrischer Transfer vom Target zum Substrat statt. Bei der Pulsed Laser Deposition wird zudem häufig ein Gas in der Ablationskammer verwendet, um zum einen die kinetische Energie der Teilchen in der Plasma-Wolke zu senken und zum anderen, um gegebenenfalls mit den Teilchen der Plasma-Wolke zu reagieren, um so Molekülspezies in der Wolke zu bilden, welche beispielsweise für die Bildung von Phasen mit mehreren Kationen nötig sind.^[67]

Ein Nachteil der Pulsed Laser Deposition ist, dass die abgeschiedenen Schichten zumeist nicht uniform sind in ihrer Dicke. Dabei spielen mehrere Faktoren, wie beispielsweise die geringe Winkelbreite der Plasma-Wolke und das sogenannte „Splashing“ eine Rolle. Der geringen Winkelbreite kann durch Rasterung des Lasers oder durch Bewegung des Substrats

entgegengewirkt werden. Beim Splashing können mehrere Effekte auftreten, welche dazu führen, dass mikrometergroße Partikel freigesetzt werden, welche sich auf dem Substrat ablagern und so die Dicke verändern können. Einige Arten des Splashings können durch die Verwendung niedrigerer Energiedichten unterdrückt werden.^[68] Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Schichtdicken kann ein durch die Plasma-Wolke auf dem Substrat induzierter Druck sein. Da die kinetischen Energien der Teilchen in der Wolke zwischen wenigen zehn und mehreren hundert Elektronenvolt liegen können, ist es möglich, dass einzelne Teilchen in das Gitter des Substrates eindringen und so Zwischengitterplätze besetzen. Dadurch werden die Gitterkonstanten des Substrates verändert und es entsteht ein Druck, welcher zu unterschiedlichen Schichtdicken führt.^[67]

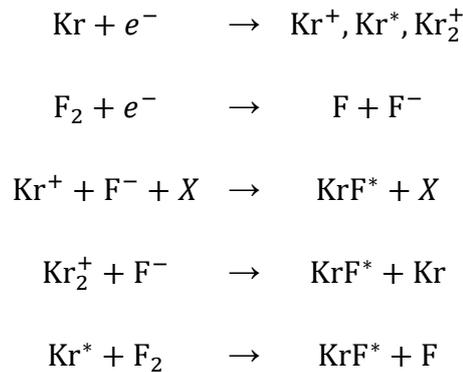
Übliche Wellenlängen für PLD-Laser liegen zwischen 200 und 400 nm, da die meisten Materialien, welche für die PLD verwendet werden in diesem Bereich eine hohe Absorption besitzen. Für solche Wellenlängen haben sich vor allem Excimer- und Nd³⁺:YAG-Laser etabliert.

Bei Nd³⁺:YAG handelt es sich um ein Festkörpersystem, in dem Neodym-Ionen als aktives Medium fungieren und als Dotierung im Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) Wirtsgitter vorhanden sind. Die Neodym-Ionen werden durch eine Blitzlampe optisch angeregt. Die normale Emissionswellenlänge des Nd³⁺:YAG-Lasers liegt bei 1064 nm, womit sie sich weit außerhalb des gewünschten Bereiches befindet. Durch die Verwendung eines nichtlinearen Kristalls kann die Frequenz jedoch verdoppelt werden, so dass die Wellenlänge auf 532 nm gesenkt werden kann. Um nun in den gewünschten Bereich von 200 bis 400 nm zu gelangen, wird diese frequenzverdoppelte Strahlung mit 1064 nm-Strahlung vermischt und erneut frequenzverdoppelt, so dass sich eine Endwellenlänge von 355 nm oder 266 nm ergibt. Dies wird jedoch mit einem erheblichen Intensitätsverlust erreicht.

Beim Excimer-Laser handelt es sich um einen Gaslaser, der direkt im UV-Bereich emittiert. Die Strahlungsfreisetzung findet dabei durch ein molekulares Verstärkungsmedium statt, welches einen gebundenen energetisch höheren Zustand und einen repulsiven oder nur schwach gebundenen niedrigeren Zustand aufweist. Beim Übergang vom energetisch höheren zum niedrigeren Zustand wird ein Photon freigesetzt, wobei die Dauer eines solchen Vibrationsüberganges im Bereich von 10^{-13} s liegt. Da das Verhältnis der Lebenszeiten der beiden Zustände stark auf der Seite des energetisch höheren liegt, ist eine Besetzungsinversion einfach zu erreichen, was ein Excimer zu einem guten Lasermedium macht. Die Energie wird durch eine elektrische Ladungskaskade angeregt, wobei ionische und

elektronisch angeregte Spezies gebildet werden, welche chemisch reagieren und so die Excimer-Moleküle bilden.

Nachfolgend sind einige wichtige Reaktionen eines KrF-Lasers aufgeführt. Dabei werden elektronisch angeregte Zustände mit $*$ und Drittkörperatome (z.B. He, Ne) mit X bezeichnet.



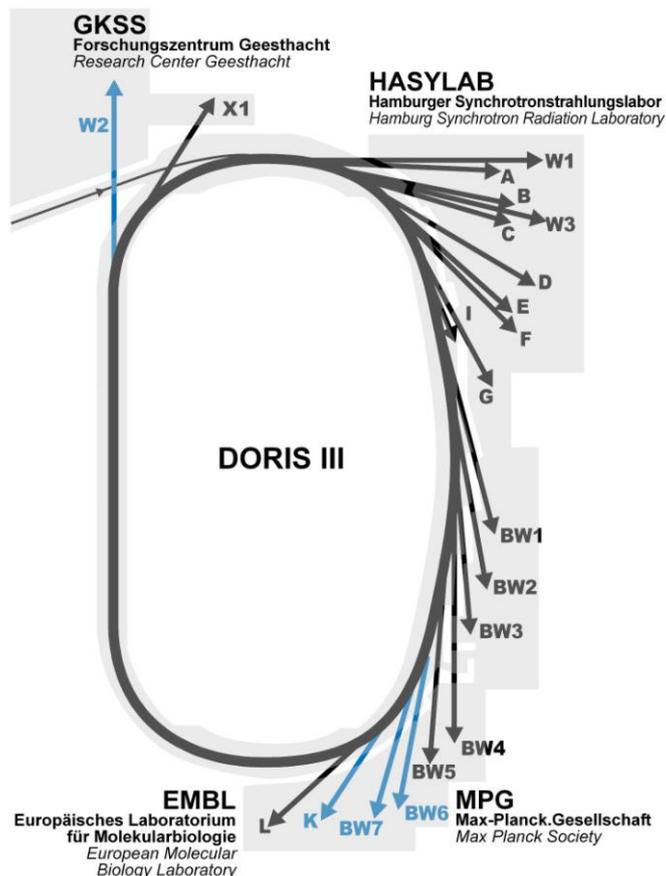
Sobald sich das Excimer gebildet hat, kann es durch spontane Emission und Kollisionsdeaktivierung zerfallen, wobei die Lebenszeit des Moleküls etwa 2.5 ns beträgt. Für eine Ausgangsenergie von mehreren hundert mJ pro Puls ist eine Besetzungsdichte in der Größe von 10^{15} cm^{-3} nötig. Dazu muss die Bildungsrate der ionischen und elektronisch angeregten Spezies groß genug sein, um das Excimer mit einer Rate in der Größenordnung von $10^{23} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ zu bilden. Da zur Stabilisierung des Excimers ein drittes Atom von Nöten ist, ist ein Gasdruck von zwei bis vier Atmosphärendrücken in der Entladungskammer erforderlich.^[68]

4. Experimenteller Teil

4.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

4.1.1 DORIS III

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Dabei diente das Synchrotron DORIS III (Doppel Ring Speicher III) als Quelle, welches ein Positronen-Speicherring mit einem Umfang von 289.2 m ist. Dabei beträgt die Energie der Positronen 4.45 GeV, wobei üblicherweise fünf Bündel an Positronen gespeichert werden. Die Synchrotronstrahlung wird tangential zum Speicherring abgenommen und kann für unterschiedliche Experimente genutzt werden.



Der anfängliche Ringstrom beträgt 140 mA bei fünf Bündeln und wird durch regelmäßige Injektion von Positronen aufrecht erhalten. Die Intervalle zwischen den einzelnen Positronen-Bündel beträgt dabei 192 ns.

Das Spektrum von DORIS III reicht von Infrarot- bis zu harter Röntgenstrahlung, wobei der Bereich der Röntgenstrahlung besonders intensiv ist.

Insgesamt 33 Beamlines leiten die Synchrotronstrahlung zu etwa 40 Versuchsaufbauten, an denen verschiedenste Experimente durchgeführt werden können.

Abbildung 23: Synchrotron DORIS III mit zugehörigen Beamlines^[46] Abbildung 23 verdeutlicht dabei die Anordnung der Beamlines, deren Energiespektren sich stark unterscheiden.^[46]

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden an der Beamline C durchgeführt, welche im Kapitel 4.1.2 *Beamline C* näher beschrieben ist.

4.1.2 Beamline C

Die Beamline C ist für high-energy XAS, *in situ* XAS und XRD ausgelegt. Der Photonfluss beträgt 10^9 Photonen·s⁻¹·mm⁻², wobei die Energiespanne für monochromatische Röntgenstrahlung von 2.3 bis 43.4 keV reicht. Die Strahlung wird über einen Ablenkmagneten aus dem Synchrotron gewonnen und durch verstellbare Blenden auf ein Feld von üblicherweise 10 mm horizontaler und 1 mm vertikaler Ausdehnung hinter dem Monochromator begrenzt. Der schematische Strahlengang der Beamline ist in Abbildung 24 gezeigt^[46]

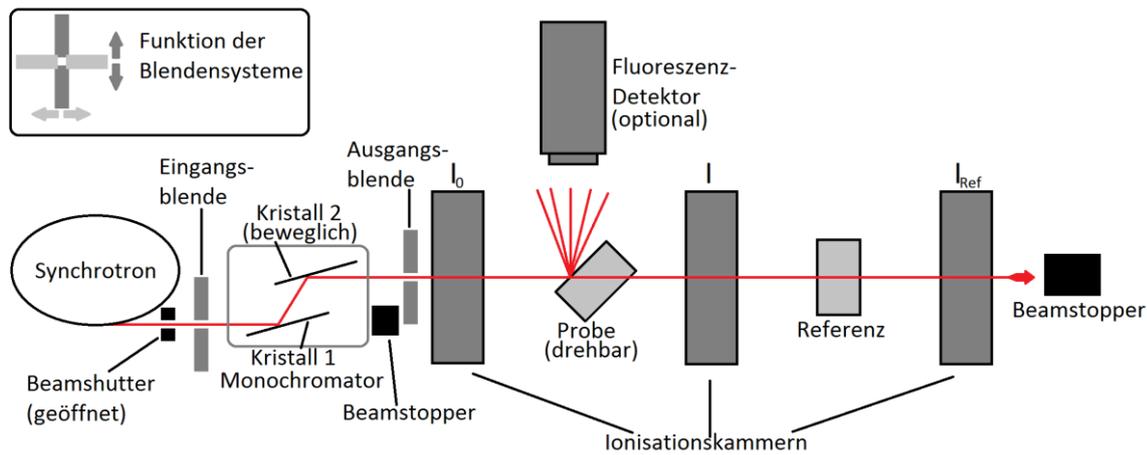


Abbildung 24: Strahlengang der Beamline C (nach ^[46])

Die das Synchrotron verlassende Strahlung wird zunächst durch eine Eingangsblende in den Monochromator geleitet, wo je nach gewünschtem Energiebereich zwei Einkristallsysteme verwendet werden können, die die Strahlung nach der Bragg'schen Gleichung (6) monochromatisieren. Diese Kristallsysteme bestehen jeweils aus einem Si (111) bzw. Si (311) Einkristallpaar. Dabei besitzt das Si (111) Kristallpaar einen zugänglichen Energiebereich von 2.3 bis 22.3 keV, während das Si (311) Kristallpaar einen Bereich von 4.4 bis 43.4 keV zugänglich macht. Die beiden Monochromatoren können durch horizontale Translation über eine Fernsteuerung ausgetauscht werden, so dass ein einfacher Wechsel der Energiebereiche gewährleistet ist.^[46]

Die beiden Kristalle eines Monochromators sind auf einem Goniometer befestigt, so dass ihre Bewegungen korreliert sind. Der erste Kristall wird indirekt durch Wasser gekühlt, während die Stabilisierung des Monochromators über ein piezoelektrisches Mikro-Goniometer unter dem zweiten Kristall geregelt ist.^[46] Zusätzlich ist der Monochromator mit einem D-MOSTAB System zur Konstanthaltung der Strahlung an der Probe und zur Herausfilterung höherer Harmonischer versehen, dessen Funktionsweise im Kapitel 4.1.3 *MOSTAB und D-MOSTAB* näher erklärt wird. Ein weiterer Bestandteil des Monochromators ist das hochauflösende Renishaw Encoder System, welches den Verkippungswinkel des ersten Kristalls ausliest und so eine weitere, unabhängige Energieskala liefert.^[46]

Die den Monochromator verlassende Strahlung wird für Dünnschichtmessungen durch eine Ausgangsblende auf eine Größe von $6 \cdot 1 \text{ mm}^2$ begrenzt und gelangt durch die erste Ionisationskammer zur Probe (vgl. auch: Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Fluoreszenzapparatur). Dabei kann für Fluoreszenzmessungen, wie sie primär durchgeführt wurden, ein optionaler Fluoreszenzdetektor verwendet werden. Der Primärstrahl gelangt anschließend durch die zweite Ionisationskammer zu einer Referenzprobe, welche üblicherweise aus dem reinen Metall der zu untersuchenden Kante besteht. Schlussendlich wird in der dritten Ionisationskammer die Restintensität der Strahlung bestimmt, während die Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe des Fluoreszenzdetektors bestimmt wird.

Die Ionisationskammern sind mit Inertgas befüllt (an der Beamline C stehen dazu N_2 , Ar und Kr zur Verfügung) und verfügen über zwei Elektroden, welche über eine Hochspannungsquelle miteinander verbunden sind. Gelangt nun ein Photon mit einer ausreichend hohen Energie in die Kammer, so wird eine Ionisationskaskade gestartet, welche als Stromimpuls gemessen werden kann. Dieser Strom wird in Stromverstärkern verstärkt und in eine Spannung umgewandelt, welche in Frequenz übersetzt wird, welche dann mit Hilfe eines Zählers registriert werden kann und das eigentliche Intensitätssignal darstellt.^[44]

4.1.3 MOSTAB und D-MOSTAB

Um die höheren Harmonischen, welche ebenfalls die Bragg-Gleichung (6) erfüllen und dadurch nicht mit einem einfachen Monochromator herausgefiltert werden können, zu unterdrücken, kann ein Monochromator Stabilisations System (MOSTAB) verwendet werden. Dieses System hält zudem den Fluss der Strahlung an der Probe konstant.

Bei einem MOSTAB sind die beiden Kristalle im Monochromator nicht exakt parallel angeordnet, sondern leicht zueinander verkippt. Diese Verkipfung reduziert zwar die Intensität der Strahlung, jedoch wird gleichzeitig die Intensität der höheren Harmonischen auf nahezu 0% gesenkt. Abbildung 25 zeigt eine schematische Rocking-Curve, welche die Abhängigkeit der Intensität von der Verkipfung der Kristalle zeigt. Dabei ist zu erkennen, dass bei einer gewissen Verkipfung die Intensität der Grundschiwingung (blau) auf etwa 60% sinkt, während die Intensitäten der 1. und 2. Harmonischen auf nahezu 0% gesenkt werden. Im Gegensatz zu einem einfachen MOSTAB wird bei einem D-MOSTAB (Digitales Monochromator Stabilisations System) ein Computer genutzt, um die Verkipfung zu regeln.^[69]

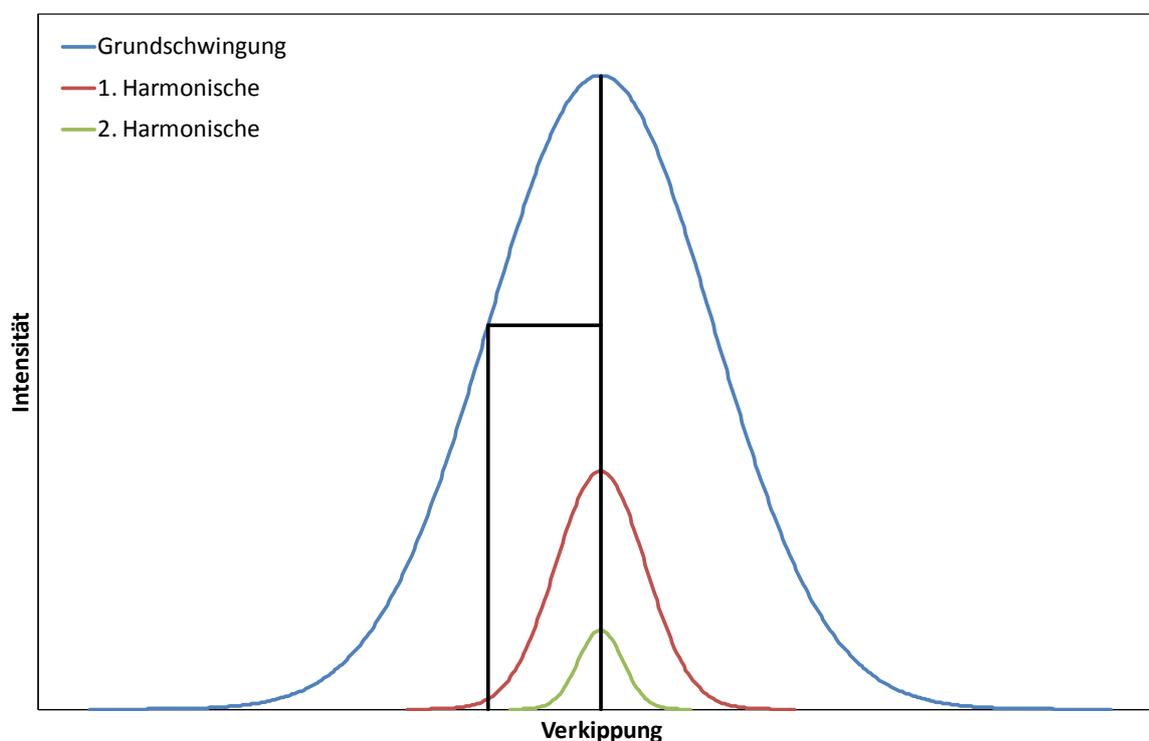


Abbildung 25: Schematische Rocking-Curve (nach ^[44])

Dieses System wird an der Beamline C genutzt, indem vor jeder Messung der D-MOSTAB bei der Anfangsenergie die Rocking-Curve aufnimmt und anschließend auf einen gewissen Prozentsatz der Maximalintensität festsetzt. Dieser Prozentsatz beträgt üblicherweise 50% bis 65%, wodurch höhere Harmonische ausgeschlossen werden können und so eine streng monochromatisierte Strahlung für die Messungen zur Verfügung steht.

4.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktionsmessungen wurden an einem STOE Θ/Θ -Diffraktometer mit einem Szintillationszähler durchgeführt. Die kleinste Schrittweite, so wie die reproduzierbare Winkelgenauigkeit betragen $0.001^\circ \Delta\Theta$, während der Messkreisradius 275 mm beträgt. Der nutzbare 2Θ -Bereich liegt zwischen -10° und $+168^\circ$, wobei die Geschwindigkeit zwischen $0.05^\circ/\text{s}$ und $6^\circ/\text{s}$ liegt. Als Strahlung wurde stets die Cu- $K\alpha$ -Strahlung verwendet, welche eine Wellenlänge von 1.540598 \AA im Falle der $K\alpha_1$ -Strahlung besitzt. Die $K\alpha_2$ -Strahlung hat eine Wellenlänge von 1.544426 \AA , womit sich eine gemittelte Wellenlänge $K\bar{\alpha}$ von 1.5418 \AA ergibt. Zum Aufbau eines Θ/Θ -Diffraktometers siehe auch *Abbildung 21: Foto eines Diffraktometers mit Θ/Θ -Geometrie*. Alle Messeinstellungen, sowie die Datenerfassung laufen über die STOE WinXPOW-Software.^[59]

Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurde die zu untersuchende Probe auf den Probenhalter gelegt und mit Hilfe einer verschiebbaren Justierschneide auf die richtige Höhe eingestellt. In der Regel wird der Probenhalter anschließend in Rotation versetzt um eine bessere Statistik über die Probe zu erhalten. Anschließend wurden in der Steuersoftware die gewünschten Parameter eingestellt, wobei der untersuchte Winkelbereich bei $12-65^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.06° lag. Die Messzeit pro Schritt betrug 90 s. Um bei Dünnschichten zu verhindern, dass das Substrat mit gemessen wurde, wurde eine 2Θ -Bewegung verwendet, bei der lediglich der Detektorarm bewegt wird, während die Röntgenröhre mit einem Einfallswinkel von 10° konstant gehalten wird. Diese Einstellungen wurden auch für die Targets und ein unbeschichtetes SiO_2 -Substrat verwendet. Der Generator wurde bei allen Messungen mit einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben.

4.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Jasco V-550 UV/VIS-Spectrophotometer durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Zweistrahl-Spektrometer mit einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 800 nm und einer Schrittweite von 1 nm, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 26 gezeigt ist.

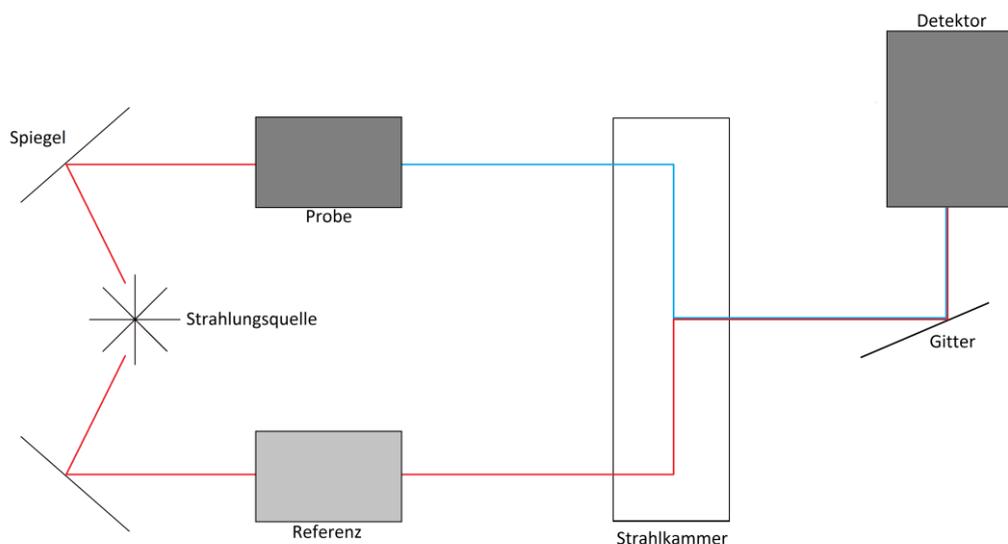


Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers (nach ^[51])

Bei einem Einstrahlspektrometer, dessen Aufbau dem in *Abbildung 22: Aufbau eines Absorptionsexperimentes* gezeigten, entspricht, müssen Probe und Referenz in getrennten Durchläufen vermessen werden, da der Strahl nur eine Probenkammer durchläuft. Im Gegensatz dazu wird bei einem Zweistrahl-Spektrometer die Strahlung von der Quelle mit zwei Spiegeln sowohl durch eine Proben- als auch durch eine Referenzkammer geleitet. In der Strahlkammer kann zwischen den beiden Strahlengängen gewechselt werden, wobei der Detektor auf diesen Wechsel abgestimmt ist. Dadurch ist es möglich, gleichzeitig zwei Spektren aufzunehmen und mit der entsprechenden Datenverarbeitung das Probenspektrum ohne Trägermaterial oder Lösungsmittel zu erhalten. Üblicherweise verfügen auch Zweistrahl-Spektrometer über ein dispergierendes Element, um die kontinuierliche Strahlung der Quelle aufzuspalten.^[51]

4.4 Oberflächenanalyse

4.4.1 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die genaue Zusammensetzung der Dünnschichten wurde im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen durchgeführt. Dabei wurde eine CAMEBAX SX 50 Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde (Baujahr 1991) verwendet, welche über vier wellenlängen-dispersive Spektrometer und Multilayer-Kristalle zum Nachweis weicher Röntgenstrahlung verfügt.^[70] Um zu verhindern, dass das Substrat ebenfalls analysiert wird, wiesen die Proben eine Mindestdicke von 1 μm auf. Zusätzlich wurden sie mit Kohlenstoff beschichtet, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Um einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben zu erhalten wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem LEO 1450VP der Firma Zeiss durchgeführt. Die maximale Auflösung beträgt 30 nm, wobei sowohl ein Rückstreuungselektronen- als auch ein Sekundärionendetektor verfügbar sind.^[71] Zusätzlich ist ein INCA/EDX-System der Firma Oxford zur Mikroanalyse der Zusammensetzung mit einer energiedispersiven Auflösung von 1 eV vorhanden.^[72] Um die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und so den Kontrast zu erhöhen wurden die Proben mit einer dünnen Goldschicht besputtert, bevor sie in die Vakuumkammer des Mikroskops eingebaut wurden.

4.4.3 Profilometrie

Die Dicke der Schichten wurde mit Hilfe eines Veeco Dektak 150 Profilometers bestimmt. Dabei wird eine dünne Diamantspitze mit einer bestimmten Kraft auf die Probe gedrückt und mit einer bestimmten Geschwindigkeit über diese gezogen. Veränderungen der Kraft, wie sie beim Abfahren von Erhöhungen oder Vertiefungen entstehen werden erfasst und ergeben so ein Höhenprofil der Probe. Die Anpresskraft betrug dabei 10.00 mg, während der Stylus, welcher einen Durchmesser von 2.5 μm besitzt, eine Höhendifferenz von 6.5 μm mit einer Auflösung von 1 \AA erfassen kann. Die Geschwindigkeit, mit der der Stylus über die Probe bewegt wurde liegt bei etwa 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die aufgenommenen Profile können neben der Dicke auch große Rauigkeiten der Schichten aufzeigen.

4.5 Pulsed Laser Deposition

Die Synthese der Dünnschichten erfolgte in einer PLD-Anlage der Firma Surface, deren schematischer Aufbau in Abbildung 27 dargestellt ist. Die Probenpräparation ist in einer Vakuumkammer untergebracht, welche auch mit Kammergasen wie Sauerstoff, Argon oder Stickstoff befüllt werden kann, um diese als Prozessgas zu nutzen. Die Targethalterung kann bis zu vier Targets verschiedener Größen aufnehmen, wobei zumeist Targets von 25 mm Durchmesser verwendet wurden. Die Aufnahme mehrerer Targets ermöglicht die Synthese von Multilayer-Filmen. Dabei können die einzelnen Targets über einen Motor in den Laserstrahl bewegt werden, wobei zusätzlich eine horizontale Rotation und eine Schwenkbewegung (Toggle) des Targets möglich ist.

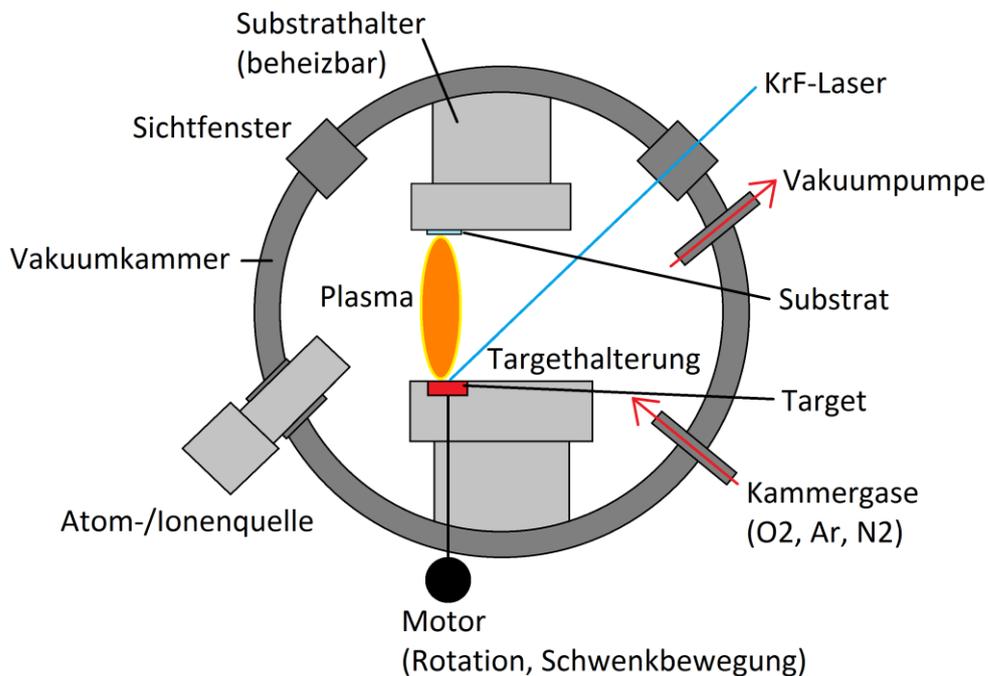


Abbildung 27: Schematischer Aufbau einer PLD-Kammer

Oberhalb der Targethalterung befindet sich der beheizbare Substrathalter, welcher eine horizontale Rotation durchführen kann und höhenverstellbar ist, um den Target-Substrat-Abstand zu variieren.

Als Laser wurde ein KrF-Excimerlaser der Firma Lambda Physik mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer maximalen Energie von 750 mJ/Puls verwendet, wobei die maximale Pulsfrequenz bei 20 Hz liegt. Zusätzlich kann die Energiedichte auf dem Target durch zwei unterschiedlich stark fokussierende Linsensysteme beeinflusst werden.

Für alle Synthesen wurden amorphe Siliciumoxid-Substrate von 10x10 mm² Größe der Präzisions Glas & Optik GmbH verwendet, welche bei Raumtemperatur beschichtet wurden. Die Targets wurden stets mit 10 Umdrehungen/min gedreht und mit einer Schwenkbewegung bewegt.

Vor jeder Synthese wurde die Kammer für mehrere Stunden evakuiert, so dass sich ein Restdruck im Bereich von 10⁻⁴ mTorr ergab, bevor die Kammergase eingeleitet wurden. Für Synthesen in einer Argonatmosphäre wurde die Kammer zunächst viermal mit Argon gespült, bevor der Synthesedruck eingestellt wurde.

Als Kammergase wurden Sauerstoff der Westfalen AG mit einer Reinheit von 99.997% und Argon der Air Products GmbH mit einer Reinheit von 99.9990% verwendet.

4.6 Versuchsdurchführung Ceroxid

4.6.1 Darstellung eines Cer(IV)-oxid-Targets

Zunächst wurde Cer(IV)-oxid-Pulver von Alfa Aesar mit einer Reinheit von 99.99% zu einem Pressling verarbeitet. Dazu wurde eine Presse der Firma Weber und ein Stempel mit 25 mm Durchmesser verwendet, in welcher das Pulver für 15 min mit einer Kraft von 250 kN gepresst wurde. Anschließend wurde der Pressling in einem Ofen für zwei Tage bei 1500 °C in Umgebungsluft gesintert. Dabei betrug die Temperaturrampe sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlen 1.5 °C/min. Während des Sinterns verfärbte sich der zuvor hellgelbe Pressling orange.

4.6.2 Synthese der Dünnschichten mittels PLD

In Tabelle 8 sind die Parameterbereiche, welche zur Synthese der Ceroxid-Schichten verwendet wurden aufgelistet. Dabei wurde das Target nach der oben aufgeführten Methode dargestellt. Die Energie bezieht sich auf jeden einzelnen Laserpuls, der auf das Target abgegeben wurde, während die Pulszahl die Anzahl dieser wiedergibt, wobei die Pulse mit der Pulsfrequenz abgegeben wurden. Der Abstand bezeichnet die Distanz zwischen Target und Substrat, welche die Teilchen in der Plasma-Wolke zurücklegen müssen, um auf das Substrat zu treffen. Die Kammer wurde kontinuierlich mit dem angegebenen Gas befüllt, so dass der vorgegebene Druck gehalten werden konnte, während mit einer Vakuumpumpe kontinuierlich Gas aus der Kammer entfernt wurde. Dabei wurde die Flussrate von der Steuerungssoftware automatisch geregelt, so dass hier nur die vorgegebene Maximalflussrate angegeben wird.

Tabelle 8: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
CeO ₂	200-400	36000-108000	1-10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-45	5-25	O ₂	3-10

Um eine Nicht-Stöchiometrie in der Schicht zu erreichen, wurde die Synthese in einer Argonatmosphäre durchgeführt, wobei dazu die Kammer, wie bereits erwähnt, viermal mit Argon gespült wurde. Die dazu verwendeten Parameterbereiche sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
CeO ₂	200-400	36000-144000	1-10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-50	5-75	Ar	3-15

Um eine eventuelle Reaktion mit der Umgebungsluft zu verhindern, wurden die Schichten in einem Exsikkator über Molsieb evakuiert und aufbewahrt.

4.6.3 Messungen an Ceroxid

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Für die röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen wurde die Ce-K-Kante verwendet, welche bei 40443 eV liegt. Dazu wurde der Si(311)-Monochromatorkristall verwendet. Da kein elementares Cer zur Verfügung stand, wurde ein CeO₂-Pulverpressling als Referenz verwendet. Dazu wurden 7 mg CeO₂ mit Bornitrid (BN) gemörsert und mit einer Kraft von 50 kN für 7 min gepresst. Anschließend wurde der Pressling zur Stabilisierung in Kaptonfolie eingeklebt. Bornitrid und Kaptonfolie wurden verwendet, da sie ein sehr geringes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung besitzen. Die verschiedenen Proben (Target und Dünnschichten) wurden auf einen rotierbaren und höhenverstellbaren Probenhalter montiert und in der Fluoreszenzgeometrie gemessen, wobei die Proben einen Winkel von 45° zum Primärstrahl aufwiesen (vgl. Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Fluoreszenzapparatur). Die für die Messung verwendeten Parameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Parameter der XAS-Messungen an der Ce-K-Kante

Energie / eV	Schrittweite / eV	Messzeit / s
40193-40413	5	2
40413-40473	1	2
40473-41243	1	2

Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme des Ceroxids wurden mit den in Kapitel 4.2 *Röntgendiffraktometrie* aufgeführten Parametern aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie

Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurde zunächst ein Untergrundspektrum der Luft im Spektrometer aufgenommen, welches von allen weiteren Spektren abgezogen wurde. Für die eigentliche Messung wurde ein unbeschichtetes SiO₂-Substrat in den Referenzstrahl und die zu untersuchende Dünnschicht in den Probenstrahl gebracht. Anschließend wurde die Messung gestartet und das Differenzspektrum zwischen Probe und Referenz aufgenommen, so dass lediglich die Absorbanz der Dünnschicht verblieb. Die Spektren wurden dabei über einen Wellenlängenbereich von 800 nm bis 190 nm mit einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen. Dies entspricht einem Energiebereich von 1.55 eV bis 6.53 eV.

Rasterelektronenmikroskopie

Zur Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Bilder wurden die Proben zunächst auf einem Probenhalter angebracht und anschließend mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Anschließend wurde die Probe in das Messgerät eingebracht und evakuiert. Die Beschleunigungsspannung betrug bei den Messungen 20.19 kV.

Profilometrie

Zur Aufnahme der Profilogramme wurde die Probe zunächst auf einem Metallträger in das Profilometer gelegt und die Diamantspitze über den höhenverstellbaren „Tower“ auf die Probe abgesenkt. Anschließend wurde die abzutastende Strecke auf der Probe ausgewählt, wobei die Strecke so gewählt wurde, dass sie einmal quer über die Probe führt und so ein Höhenprofil der Schicht liefert. Die Strecke, welche üblicherweise etwas kürzer als 9000 µm lang war, wurde stets in 30 s abgefahren, wobei die Anpresskraft bei 10.00 mg lag.

4.7 Versuchsdurchführung Hafniumoxid

4.7.1 Darstellung eines Hafnium(IV)-oxid-Targets

Das für das Target benötigte Hafnium(IV)-oxid-Pulver wurde in einer Reinheit von 99.95% von Chempur erhalten. Dieses Pulver wurde analog zum CeO₂-Pulver in einer Weber-Pressen mit einem Stempel von 25 mm Durchmesser für 15 min mit einer Kraft von 250 kN gepresst. Anschließend wurde das Target für drei Tage bei 1550 °C und für einen Tag bei 900 °C in Luft gesintert. Dabei betrug die Temperaturrampe beim Aufheizen und Abkühlen 1.5 °C/min. Der zuvor weiße Pressling verfärbte sich dabei grau.

4.7.2 Synthese der Dünnschichten mittels PLD

Die zur Synthese der stöchiometrischen Hafniumoxid-Schichten verwendeten Parameterbereiche sind analog zu den Parametern für das Ceroxid in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
HfO ₂	300-450	108000-360000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-42	1-25	O ₂	5-10

Für die Abscheidung einer nicht-stöchiometrischen Schicht wurde erneut eine Synthese unter Argon durchgeführt, wobei die Kammer wieder viermal gespült wurde, bevor die Synthese begann. Die hierfür verwendeten Parameterbereiche sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
HfO ₂	300-450	108000-360000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-42	1-25	Ar	5-10

Die Schichten wurden analog zum Ceroxid im Exsikkator über Molsieb evakuiert und gelagert.

4.7.3 Messungen an Hafniumoxid

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die XAS-Untersuchungen wurden an der Hf- L_{III} -Kante durchgeführt, welche bei 9561 eV liegt. Als Monochromator wurde hierzu der Si(111)-Kristall verwendet, während als Referenz eine Hafnium-Folie verwendet wurde. Neben den eigentlichen Proben, bestehend aus dem Target und den mittels PLD hergestellten Schichten, welche in der Fluoreszenzgeometrie gemessen wurde, wurde noch ein HfO₂-Pressling in Transmissionsgeometrie vermessen. Dieser wurde aus 29 mg HfO₂, welches mit Bornitrid in einem Mörser vermischt wurde, bei 50 kN für 7 min gepresst und in Kaptonfolie geklebt. Die für diese Messungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Parameter der XAS-Messungen an der Hf- L_{III} -Kante

Energie / eV	Schrittweite / eV	Messzeit / s
9311-9531	5	2
9531-9601	1	2
9601-10661	1	2

Röntgendiffraktometrie, UV/VIS-Spektroskopie, REM und Profilometrie

Diese Untersuchungen wurden vollständig analog zur den Untersuchungen am Ceroxid durchgeführt. Lediglich bei den REM-Aufnahmen wurde eine andere Beschleunigungsspannung von 16.05 kV verwendet.

4.8 Versuchsdurchführung Zirconiumoxid

4.8.1 Darstellung eines Zirconium(IV)-oxid-Targets

Zirconium(IV)-oxid wurde in einer Reinheit von 99.9% von Chempur bezogen. Das Pulver wurde anschließend mit einer Kraft von 100 kN für 60 min gepresst und daraufhin für drei Tage bei 1650 °C und einen Tag bei 900 °C in Luft gesintert. Die Temperaturrampen lagen bei 1.5 °C/min für das Aufheizen und Abkühlen. Der Pressling verblieb während des Sinterns weiß.

4.8.2 Synthese der Dünnschichten mittels PLD

Um eine stöchiometrische Zirconiumoxid-Schicht herzustellen, wurden die in Tabelle 14 aufgeführten Parameterbereiche analog zu den Ceroxid- und Hafniumoxid-Schichten verwendet.

Tabelle 14: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
ZrO ₂	300-450	72000-144000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-45	5-15	O ₂	5-10

Für die Synthese in einer Argonatmosphäre, welche zu nicht-stöchiometrischen Schichten führen soll, wurden die in Tabelle 15 aufgeführten Parameterbereiche verwendet, wobei analog zu den Ceroxid- und Hafniumoxid-Schichten unter Argon auch hier die Kammer vor der Ablation viermal gespült wurde.

Tabelle 15: Parameterbereiche der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
ZrO ₂	300-450	75000-144000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40-45	5-15	Ar	5-10

Ebenso wie die Hafniumoxid-Schichten wurden die Zirconiumoxid-Schichten im Exsikkator über Molsieb evakuiert und gelagert.

4.8.3 Messungen an Zirconiumoxid

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Für die XAS-Untersuchungen des Zirconiumoxids wurde die Zr-K-Kante verwendet, welche bei 17998 eV liegt. Hier wurde erneut der Si(111)-Kristall als Monochromator verwendet, während ein Zirconium-Pressling die Referenz bildete. Analog zum Hafniumoxid wurden das Target und die Dünnschichten in Fluoreszenzgeometrie vermessen, während ein ZrO₂-Pressling in Transmission vermessen wurde. Um diesen herzustellen wurden 47 mg Zirconium(IV)-oxid in einem Mörser mit Bornitrid vermengt und für 7 min mit einer Kraft von 50 kN gepresst und anschließend in Kaptonfolie eingeklebt. Analog zum Hafniumoxid sind die Parameter in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Parameter der XAS-Messungen an der Hf-L_{III}-Kante

Energie / eV	Schrittweite / eV	Messzeit / s
17748-17968	5	2
17968-18038	0.5	2
18038-19098	1	2

Röntgendiffraktometrie, UV/VIS-Spektroskopie, REM und Profilometrie

Diese Untersuchungen wurden vollständig analog zur den Untersuchungen am Ceroxid und Hafniumoxid durchgeführt. Bei den REM-Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 13.16 kV verwendet.

5. Auswertung und Diskussion

5.1 Aufarbeitung der Rohdaten

5.1.1 Aufarbeitung der EXAFS-Daten

Die gemessenen Daten wurden zunächst in das Programm *Athena* importiert, wobei für die Energieskala die Daten des Renishaw Encoder Systems verwendet wurden, um eine exakte Energieskala zu erhalten. Das Spektrum der Referenz wurde aus den Signalen der zweiten und dritten Ionisationskammer erhalten, während das eigentliche Probenspektrum bei Transmissionsmessungen aus den Signalen der ersten beiden Ionisationskammern, oder aber bei Fluoreszenzmessungen als Signal am Fluoreszenzdetektor erhalten wurde. Im Falle der Fluoreszenzmessungen wurde das Signal am Detektor noch durch den Ringstrom dividiert, um Intensitätsschwankungen aufgrund unterschiedlicher Ringströme herauszufiltern.

Nach Import der Daten wurde die Energie des 1. Wendepunktes des Referenzspektrums auf den aus der Literatur bekannten E_0 -Wert der untersuchten Kante kalibriert. Dazu wurde die zweite Ableitung des Spektrums an der Kante untersucht und der Nullpunkt auf den entsprechenden E_0 -Wert gesetzt. Die daraus resultierende Verschiebung wurde auf das zugehörige Probenspektrum übertragen. Im Falle der Targets reichte die Intensität in den hinteren Ionisationskammern nicht aus, um ein brauchbares Signal zu erhalten, so dass dort keine Energiekalibration vorgenommen werden konnte. Anschließend wurden die Normierungsgrenzen gesetzt, anhand derer eine Regression stattfindet, deren Verlauf während der Normierung verwendet wird. Dazu wurde für den Vorkantenbereich üblicherweise ein Bereich von -250 eV bis etwa -50 eV verwendet, wobei die energetisch höhere Grenze verschoben wurde, um im Falle eines früheren oder späteren Kantenanstiegs eine gute Anpassung zu ermöglichen. Im Nachkantenbereich wurde die Grenze von 150 eV bis nah ans Ende des Spektrums gewählt, um auch dort eine gute Anpassung zu gewährleisten. Die Extraktion der EXAFS-Oszillationen erfolgte nach der in Kapitel 3.5.6 *Extraktion der EXAFS-Oszillation aus den Rohdaten* beschriebenen Methode. Um den Untergrund aus den Rohdaten zu entfernen, wurde der Autobk-Spline des *Athena*-Programmes verwendet, bei dem es sich um einen polynomischen Spline vierter Ordnung handelt, der Knoten bei gleichen Abständen im k-Raum besitzt und einen Freiheitsgrad aufweist.^[73]

Für das Ceroxid wurde eine Spline-Range von 0 eV bis etwa 800 eV nach der Kante verwendet, während der R_{bkg} auf 1.0 gesetzt wurde. Beim Hafnium- und Zirconiumoxid wurde eine Spline-Range von 0 eV bis 1100 eV und ein R_{bkg} von 1.0 verwendet.

Die Fourier-Transformation in den R-Raum (radiale Verteilungsfunktion) wurde über einen, mit einer Kaiser-Bessel-Fensterfunktion eingegrenzten, k-Bereich durchgeführt. Die untere Grenze orientiert sich dabei an der ersten Nullstelle der Schwingung in der Nähe von 2.0 \AA^{-1} , während die obere Grenze durch das Rauschen der Daten bestimmt wird.

Da insbesondere dickere Proben in der Lage sind die von ihnen ausgehende Fluoreszenzstrahlung zu absorbieren und so die Intensität des Messsignals herabzusetzen, kann für diese Proben eine Selbstabsorptionskorrektur durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde dazu das Programm *Athena* mit dem *Booth*-Korrekturalgorithmus verwendet.

5.1.2 Anpassung der EXAFS-Daten

Die oben gewonnenen radialen Verteilungsfunktionen wurden anschließend in das Programm *Artemis* importiert, in dem eine Anpassung nach der in Kapitel 3.5.7 *Die EXAFS-Gleichung* beschriebenen EXAFS-Gleichung möglich ist.

Dazu ist jedoch zunächst ein Strukturmodell von Nöten. Für dieses wurden die jeweiligen Kristalldaten über das in *Artemis* enthaltene Programm *ATOMS* eingegeben. Die verwendeten Daten sind in den Kapiteln der einzelnen Systeme aufgeführt. Aus diesen Kristalldaten erstellt *ATOMS* ein *feff*-Inputfile, welches neben den Atomkoordinaten weitere Informationen, wie die Kantenenergie des Spektrums und einige Steuerparameter beinhaltet. Für diese Arbeit wurde die Version *feff* 8 verwendet. Mit Hilfe des Programmes *feff* können nun aus dem Inputfile die Streupfade berechnet werden. Dabei werden die zuvor festgelegten Steuerparameter berücksichtigt, wie beispielsweise die maximale Länge des Streupfades, oder die maximale Anzahl an Atomen in einem Mehrfachstreupfad. Mit *feff* werden dabei primär einige Faktoren der EXAFS-Gleichung (5) berechnet, wie die Phasenverschiebung $\phi_{ij}(k)$, den atomaren Streufaktor $F_j(k)$ und die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons $\lambda_j(k)$. Diese Faktoren können nun von *Artemis* importiert werden, so dass die dortige EXAFS-Gleichung mit diesen Werten besetzt wird. Dadurch ist es möglich, andere Parameter anzupassen, um eine Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zu erreichen. Diese

Parameter beinhalten den amplitudenreduzierenden Faktor S_0^2 , die Debye-Waller-Faktoren σ_j^2 , den Unterschied in der Größe der Elementarzelle ΔR und Energieverschiebungen.

In dieser Arbeit wurde jeder Atomlage ein eigener Debye-Waller-Faktor zugewiesen und in den jeweiligen Streupfaden eingetragen. Zudem wurde eine Energieverschiebung für die erste und eine für die zweite Koordinationsschale, sowie eine für höhere Abstände verwendet.

Um Aufschlüsse über die Struktur amorpher Stoffe zu erhalten, wird die EXAFS-Gleichung (5) zunächst mit vollständig freigegebenen Parametern an einen kristallinen Standard (beispielsweise ein Pulverpressling) angepasst. Dabei sind die von der Kristallstruktur vorgegebenen Parameter, wie die Atomabstände und Koordinationszahlen, festgesetzt und die oben angesprochenen Parameter werden in *Artemis* verfeinert. Anschließend werden die so gewonnenen Parameter der EXAFS-Gleichung auf ein amorphes System übertragen, und die Kristallparameter angepasst. In dieser Arbeit wurden zunächst die Kristalldaten, welche im *feff*-Inputfile des Presslings enthalten waren, mit einem *random-walk*-Programm ungerichtet verrückt, so dass eine unregelmäßige Anordnung der Atome erfolgte. Dabei wurden 10000 Iterationen durchgeführt, wobei die Schrittweite für jede Iteration bei 0.01 Å lag. So wurden ungeordnete Atomkoordinaten erhalten, welche anschließend in *Artemis* in Streupfade umgerechnet wurden. Daraufhin wurden den einzelnen Pfaden erneut die zugehörigen Parameter, wie die Debye-Waller-Faktoren und die Energieverschiebung zugewiesen. Dabei wurden für den amplitudenreduzierenden Faktor und die Debye-Waller-Faktoren die aus dem Fit des Presslings ermittelten Werte eingesetzt, während ΔR auf null festgesetzt wurde.

Für kristalline Schichten wurden die unveränderten, also kristallinen, Streupfade des Presslings verwendet.

Die so erhaltenen Fits sind in den jeweiligen Kapiteln der einzelnen Systeme gezeigt.

5.1.3 Aufarbeitung der Röntgendiffraktogramme

Um die einzelnen Peaks bei kristallinen Proben zuordnen zu können, wurden theoretische Diffraktogramme erstellt. Dazu wurden mit Hilfe der WinXPOW-Software anhand der kristallographischen Literaturdaten, Angaben zur Messgeometrie und verwendeten Strahlung ein Diffraktogramm berechnet.

Im gemessenen Diffraktogramm wurde zunächst mit Hilfe der WinXPOW-Software der Untergrund abgezogen. Anschließend wurde das zuvor berechnete Diffraktogramm des entsprechenden Systems eingelesen und auf die Maximalintensität des gemessenen Diffraktogramms skaliert, um so einen Vergleich der Lagen und Intensitäten der gemessenen und berechneten Peaks zu ermöglichen.

Die so erzeugten Diffraktogramme sind in den entsprechenden Kapiteln der einzelnen Systeme aufgeführt.

5.1.4 Bestimmung der Bandlücke aus den UV/VIS-Spektren

Um die Bandlücke der einzelnen Schichten aus den gemessenen UV/VIS-Spektren bestimmen zu können, wurden die Daten in einem sogenannten *Tauc-Plot* aufgetragen. Dazu wurde der Ausdruck $(A \cdot h \cdot \nu)^2$ gegen $h \cdot \nu$ aufgetragen, wobei A die gemessene Absorption der Probe ist. Dabei hat die Abszisse die Dimension einer Energie (in eV) und die Ordinate die Dimension einer quadratischen Energie (in $(\text{eV})^2$). Durch die Absorption von Strahlung, welche eine gewisse Mindestenergie aufweist, entsteht im Tauc-Plot eine Flanke. Wird nun eine Gerade an diese Flanke angepasst und auf die Abszisse verlängert, so ergibt sich aus dem Schnittpunkt die Bandlücke E_G in eV.

5.2 Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Ceroxid

5.2.1 Ergebnisse der Synthese

Von den in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgeführten Parameterbereichen zur Synthese der Ceroxid-Dünnschichten konnten mit den in Tabelle 17 und

Tabelle 18 aufgeführten Parameter die geeignetsten Schichten für weitere Untersuchungen dargestellt werden.

Tabelle 17: Parameter der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
CeO ₂	200	36000	1
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
45	5	O ₂	5

Tabelle 18: Parameter der PLD-Synthese einer Ceroxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
CeO ₂	200	36000	1
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
45	5	Ar	5

Dabei waren beide Schichten nach der Synthese transparent und leicht grün-gelblich verfärbt.

5.2.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die Elektronenstrahl-Mikroanalyse ergab im Falle der Ceroxid-Schichten Werte von zweifelhafter Glaubwürdigkeit, weshalb diese nicht aufgeführt werden. Ursache dieser fragwürdigen Ergebnisse könnte eine zu große Rauigkeit der Schichten gewesen sein, da Rauigkeiten der Schichtoberfläche das Signal verfälschen und so die Messgenauigkeit herabsetzen können, wodurch der Fehler enorm vergrößert wird. Somit ist leider keine Aussage über die Stöchiometrie der Schichten möglich.

5.2.3 Röntgendiffraktometrie

Das Diffraktogramm eines CeO_2 -Targets ist in Abbildung 28 gezeigt und wurde nach den unter 5.1.3 *Aufarbeitung der Röntgendiffraktogramme* beschriebenen Methode bearbeitet. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Peaks eine recht gute Übereinstimmung zu den berechneten Positionen aufweisen, während die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks jedoch abweichen. Dies kann auf eine Orientierung der Netzebenen im Target zurückgeführt werden, durch die gewisse Peaks intensiver erscheinen als andere. Leichte Abweichungen in den Peaklagen lassen sich durch eine im Vergleich zur Literatur leicht unterschiedliche Größe der Elementarzelle erklären, welche zu Verschiebungen der Peaklagen führt. Bei genauerer Betrachtung des Diffraktogramms fällt auf, dass einige Peaks (z.B. bei etwa 33.0° und 56.5°) als Doppelpeak erscheinen. Dies ist dadurch zu erklären, dass das verwendete Diffraktometer nur über einen Sekundärmonochromator verfügt, welcher nicht ausreicht, um die $K\alpha_2$ -Strahlung herauszufiltern, so dass sich dadurch weitere Signale ergeben.

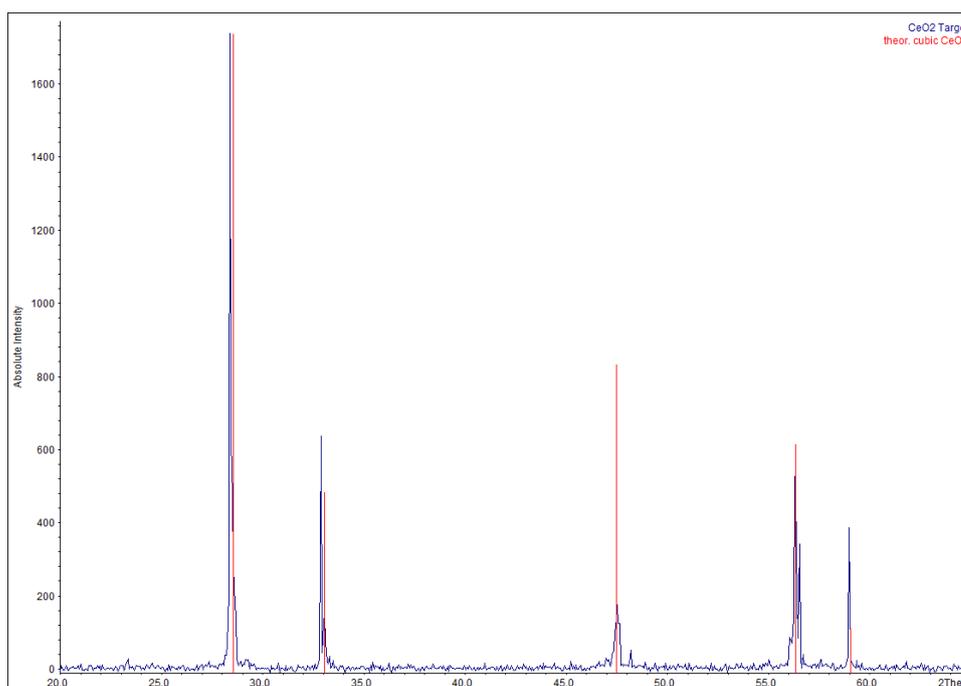


Abbildung 28: Diffraktogramm eines CeO_2 -Targets mit berechneten Peaklagen und Intensitäten für kubisches Cer(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind entnommen aus ^[7]

Abbildung 29 zeigt das Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht, welche in einer Sauerstoffatmosphäre abgeschieden wurde. Obwohl die Ablation bei Raumtemperatur erfolgte, ist zu erkennen, dass die Probe zumindest teilweise kristallin ist. Für die theoretischen Peaklagen wurden dieselben Daten wie für das Target verwendet, wobei sich auch hier eine gute Übereinstimmung ergibt. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse

können durch eine Orientierung der Kristallite in der Schicht und die damit vorhandene Ausrichtung der Netzebenen erklärt werden. $K\alpha_2$ -Peaks sind nicht zu erkennen, da sie vermutlich durch die stark verbreiterten Peaks der $K\alpha_1$ -Strahlung überlagert sind. Diese Verbreiterung kann durch sehr kleine Kristallite in der Schicht erklärt werden, da die Peaks eines Diffraktogrammes mit abnehmender Kristallitgröße breiter werden.

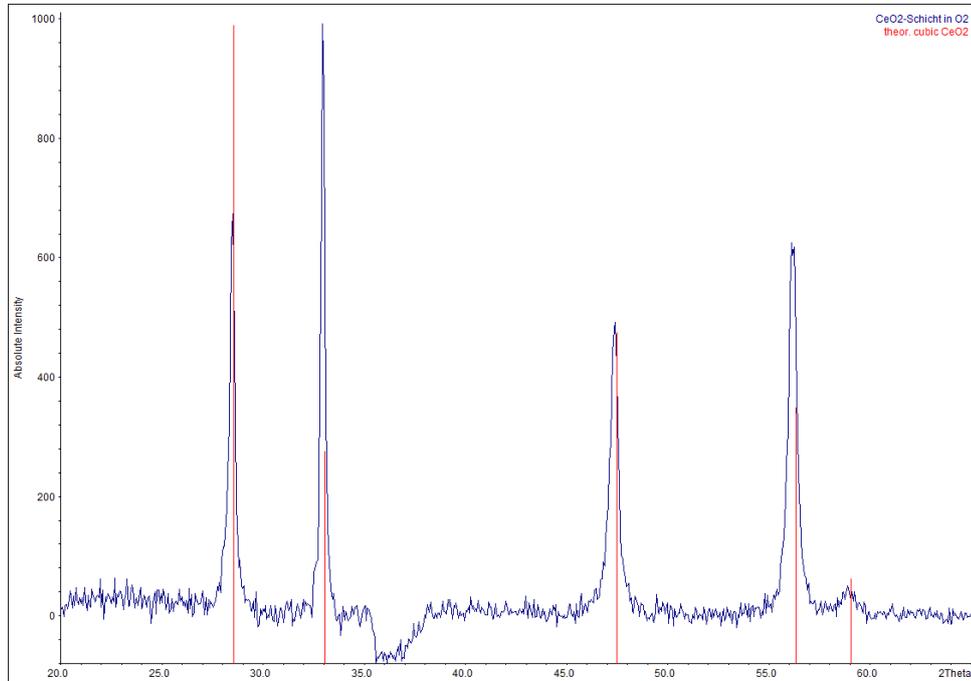


Abbildung 29: Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O_2 mit berechneten Peaklagen und Intensitäten für kubisches Cer(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind entnommen aus ^[7]

In Abbildung 30 ist das Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht gezeigt, welche in einer Argonatmosphäre hergestellt wurde. Auch hier zeigen sich trotz der Synthese bei Raumtemperatur kristalline Signale. Für dieses Diffraktogramm wurden erneut die gleichen Daten zur Erstellung der theoretischen Peaklagen und Intensitäten wie beim Target verwendet. Dabei fällt im Vergleich zum Diffraktogramm der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht auf, dass die gemessenen Peaks in diesem Fall deutlich stärker zu niedrigeren Winkeln verschoben sind, und die Intensitätsverhältnisse anders sind. Diese Verschiebung deutet auf eine im Vergleich größere Elementarzelle hin, während die Intensitätsverhältnisse auf eine andere Ausrichtung hinweisen. Erneut können keine $K\alpha_2$ -Peaks erkannt werden, da sie vermutlich auch hier durch die Verbreiterung der $K\alpha_1$ -Peaks überlagert sind.

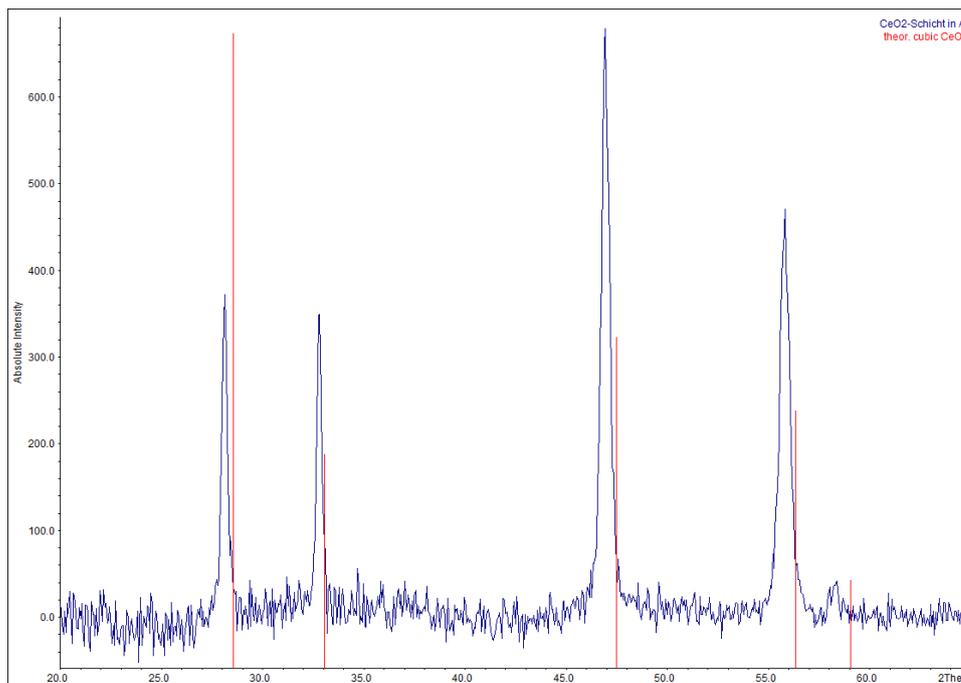


Abbildung 30: Diffraktogramm einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar mit berechneten Peaklagen und Intensitäten für kubisches Cer(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind entnommen aus ^[7]

5.2.4 EXAFS

Die gemessenen radialen Verteilungsfunktionen eines Ceroxid-Presslings und der Ceroxid-Dünnschichten sind in Abbildung 31 abgebildet. Dabei ist deutlich eine Intensitätsabnahme des zweiten Peaks in den Verteilungsfunktionen der Dünnschichten zu erkennen, was dafür sprechen könnte, dass eine kristalline und eine amorphe Phase nebeneinander vorliegen könnten. Alternativ wäre auch eine kristalline Phase mit einer gewissen Unordnung in der zweiten Koordinationsschale denkbar.

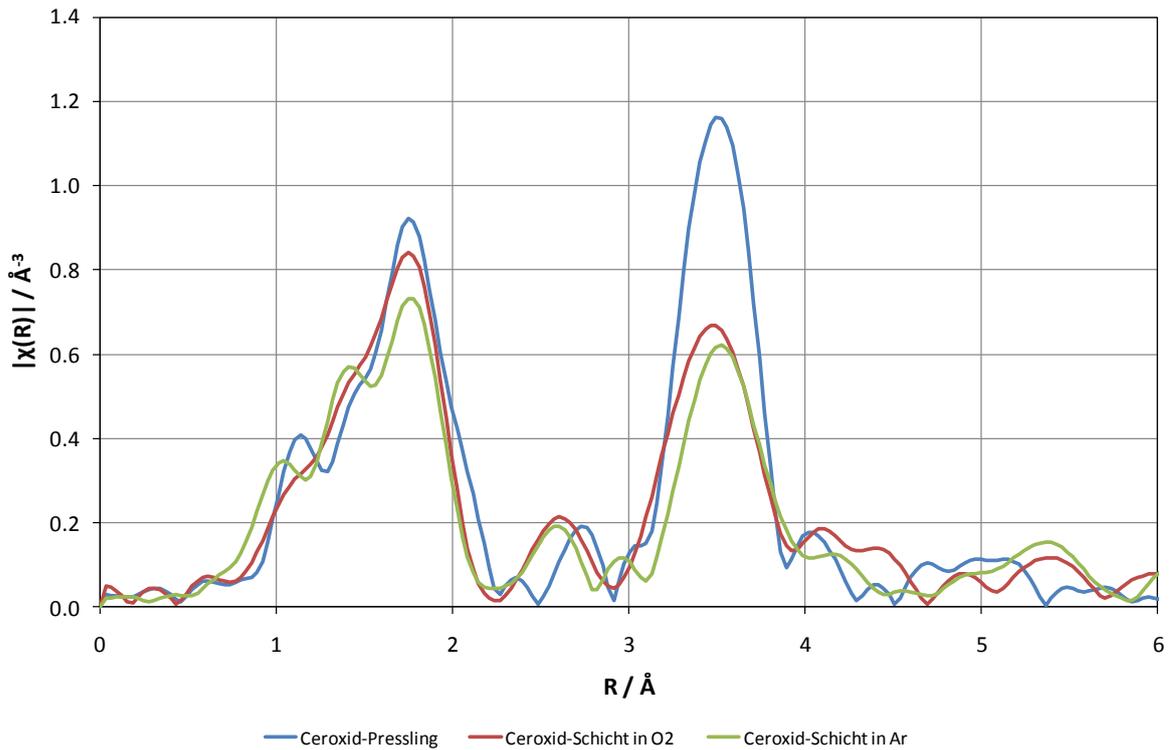


Abbildung 31: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Ceroxids

Die *feff*-Rechnungen wurden mit den in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführten Gitterparametern und Atomlagen durchgeführt.

Ein Fit der radialen Verteilungsfunktion des Ceroxid-Presslings ist in Abbildung 32 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass eine recht gute Anpassung möglich war, deren Parameter in Tabelle 19 aufgeführt sind. Diese gute Anpassung spricht dafür, dass die tatsächliche Kristallstruktur derjenigen, welche für die *feff*-Rechnungen verwendet wurde sehr ähnlich ist.

Tabelle 19: Parameter des Fits eines Ceroxid-Presslings

S_0^2	0.957505 ± 0.082781
$\Delta R / \text{Å}$	-0.001925 ± 0.004189
$\sigma_{\text{Ce}}^2 / \text{Å}^2$	0.00428 ± 0.000372
$\sigma_0^2 / \text{Å}^2$	0.007251 ± 0.001053
E_{01} / eV	-7.756874 ± 0.829283
E_{02} / eV	-10.877003 ± 0.949705
E_{03} / eV	-10.55514 ± 1.161908

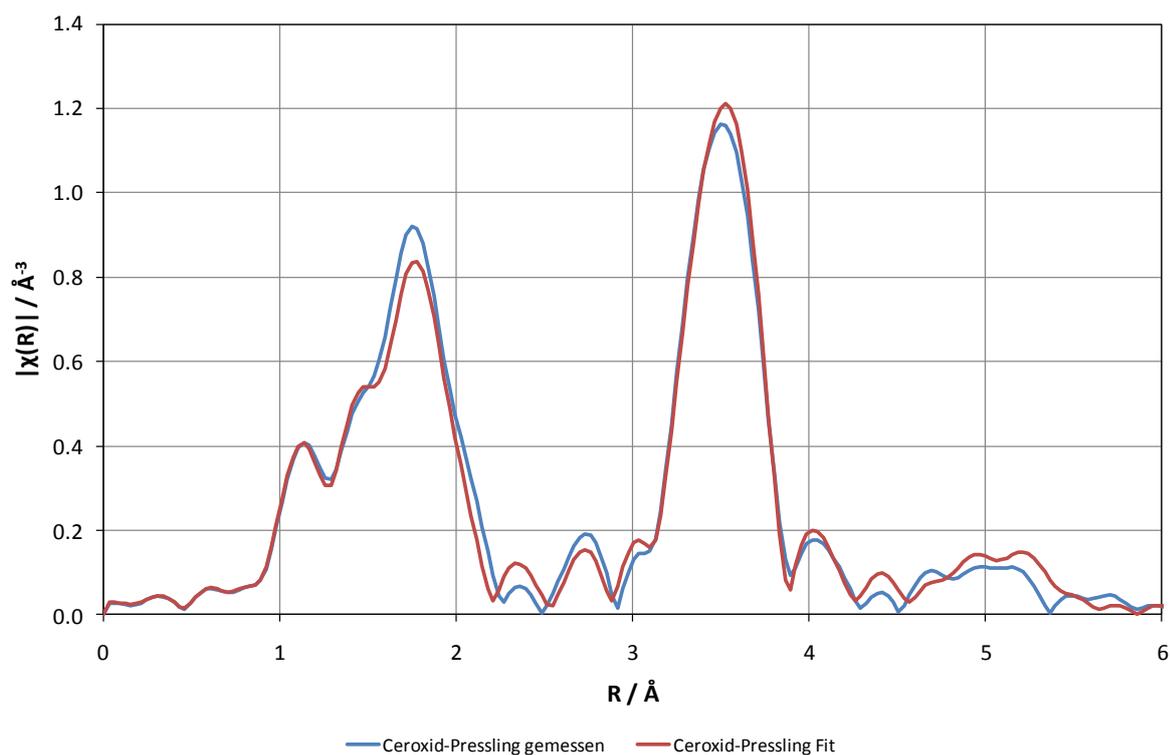


Abbildung 32: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Ceroxid-Presslings

In Abbildung 33 ist die radiale Verteilungsfunktion und der Fit einer in Sauerstoff abgeschiedenen Ceroxid-Schicht gezeigt, für die die oben aufgeführten Parameter und Kristalldaten des Presslings verwendet wurden und nur die Energieverschiebungen freigegeben wurden. Analog dazu ist in Abbildung 34 die Verteilungsfunktion einer Ceroxid-Schicht, welche in Argon abgeschieden wurde gezeigt.

In beiden Fällen zeigt sich eine nicht ausreichende Anpassung des zweiten Peaks der Verteilungsfunktionen. Dies spricht dafür, dass das vollständig kristalline Strukturmodell zur Beschreibung der Dünnschichten nicht geeignet ist.

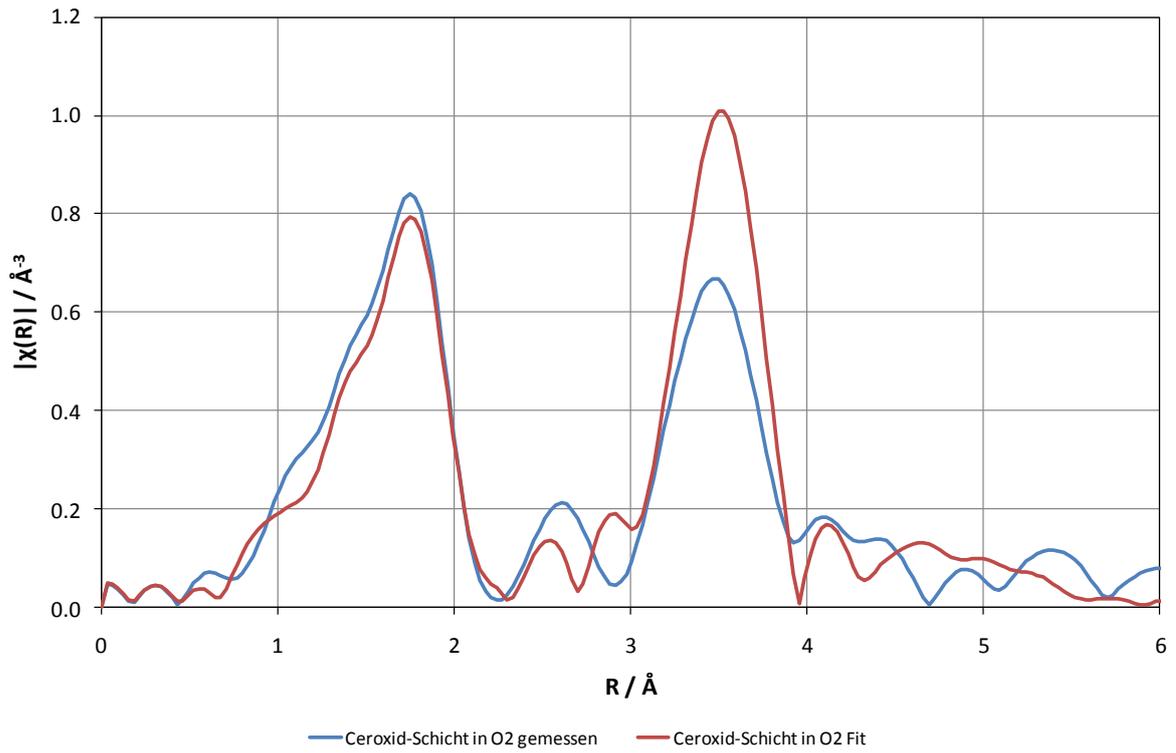


Abbildung 33: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O₂

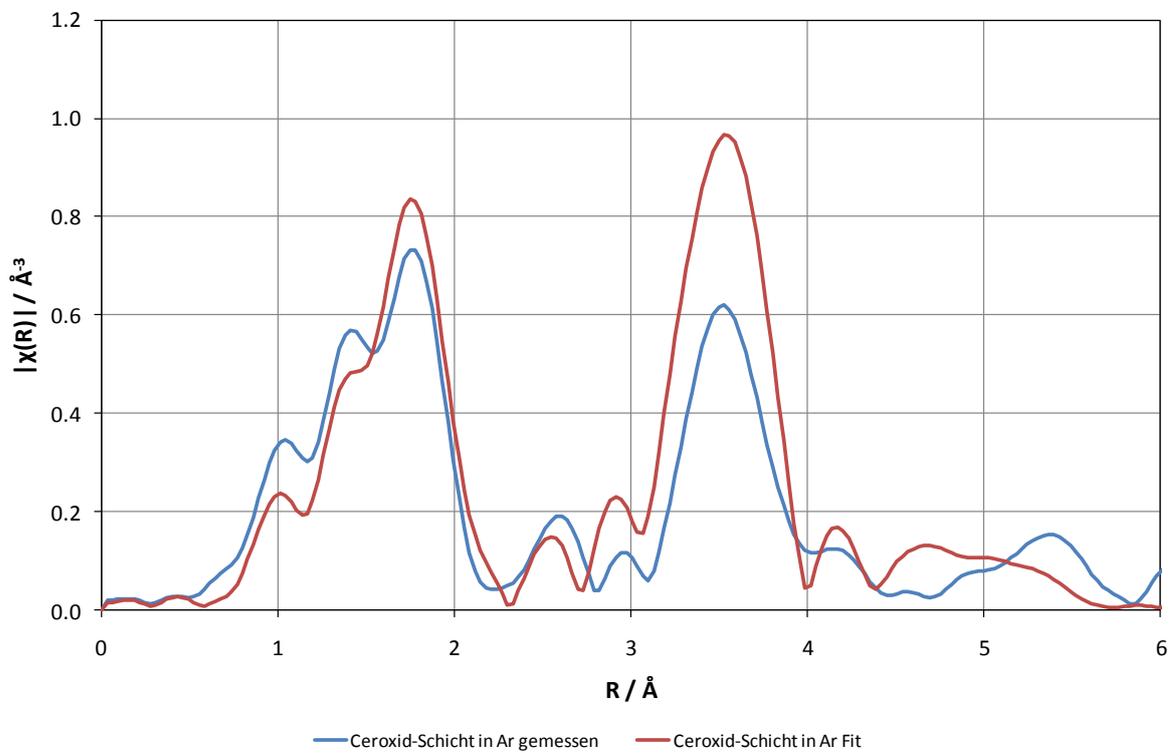


Abbildung 34: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar

Die Parameter, welche aus dem Fit der Daten des Presslings gewonnen wurden, liegen alle im Erwartungsbereich, wobei die recht großen Energieverschiebungen dadurch zu erklären sind, dass kein elementares Cer als Referenz zur Verfügung stand und so keine Energiekalibration möglich war. Bei der Anpassung der Daten des Presslings zeigt sich, dass das verwendete Strukturmodell gut mit den gemessenen Daten Übereinstimmt.

Bei den beiden Dünnschichten könnte der abgeschwächte zweite Peak der radialen Verteilungsfunktionen für das Vorliegen einer zweiten, kristallinen Phase gedeutet werden. Es wäre aber auch denkbar, dass die Abschwächung durch Unordnung in einem kristallinen System verursacht wurde. Die Beschreibung durch ein geordnetes, kristallines Modell ist bei den Dünnschichten nicht geeignet.

Die gemessenen Spektren des Ceroxid-Targets waren zu stark verrauscht, als dass eine sinnvolle Auswertung möglich gewesen wäre.

5.2.5 UV/VIS-Spektroskopie

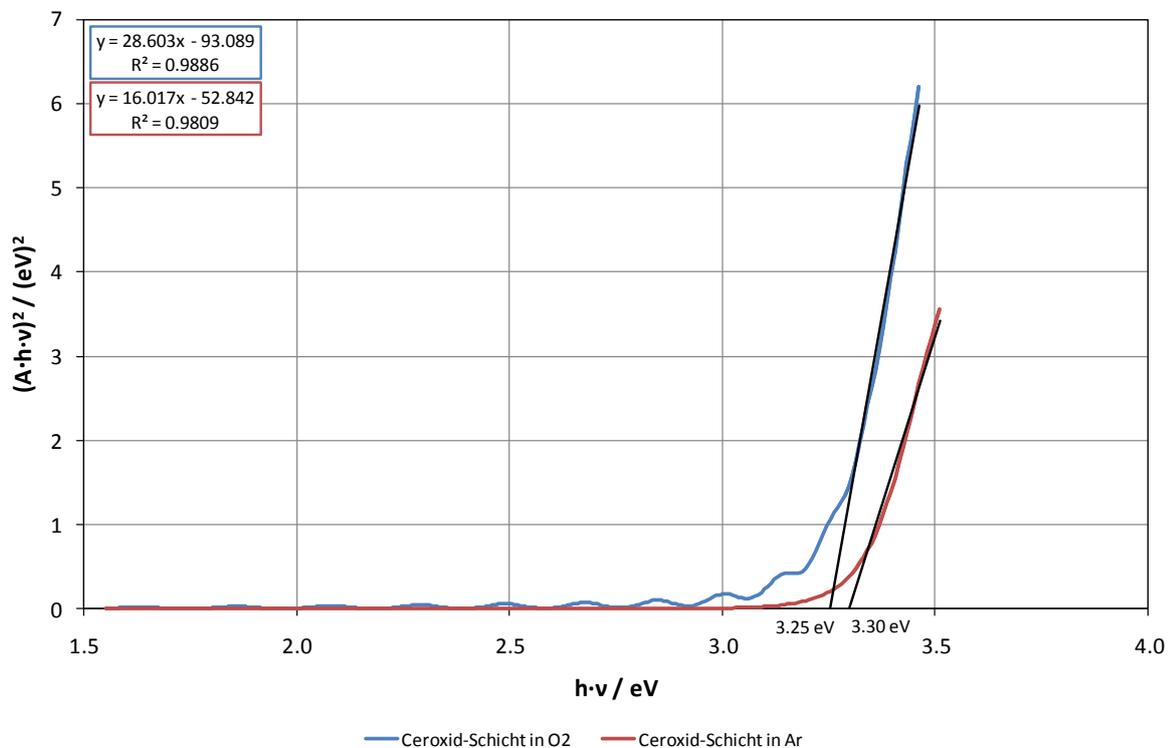


Abbildung 35: Tauc-Plot der Ceroxid-Schichten

Abbildung 35 zeigt den Tauc-Plot der beiden Ceroxid-Schichten, welche in Sauerstoff und Argon hergestellt wurden. Die Bandlücken liegen bei 3.25 eV für die Schicht, welche in

Sauerstoff abgeschieden wurde und bei 3.30 eV für die in Argon synthetisierte Schicht. Damit liegen beide Schichten in der Nähe des Literaturwertes von 3.20 eV^[6]. Auffällig ist, dass die in Argon abgeschiedene Schicht eine größere Bandlücke aufweist, als die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht, obwohl bei einem Sauerstoffunterschuss, wie er in einer Argonatmosphäre auftreten sollte, eine niedrigere Bandlücke erwartet würde.

5.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

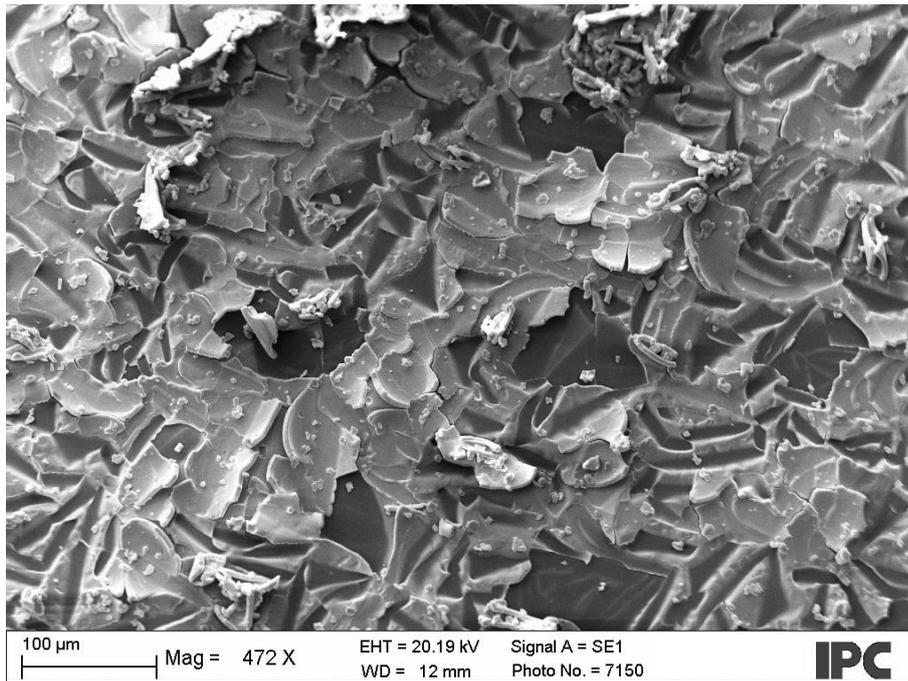


Abbildung 36: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O₂

Abbildung 36 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, welche in einer Sauerstoffatmosphäre abgeschieden wurde. Diese wurde mit einer Energie von 400 mJ pro Puls, einem Druck von 25 mTorr und einer Pulsfrequenz von 10 Hz hergestellt. Dabei zeigte sich bereits mit bloßem Auge eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche, welche in der gezeigten REM-Aufnahme sehr gut zu erkennen ist. Man erkennt, dass die Schicht förmlich aufgeplatzt ist und so eine ausgeprägte Textur an der Oberfläche hervorrief, welche bis auf das Substrat herunterreicht.

Die in Abbildung 36 gezeigte Schicht wurde nach der Aufnahme aus dem Rasterelektronenmikroskop entnommen und durchgebrochen, um die seitliche Struktur der Schicht zu untersuchen. Die Aufnahme dieser Bruchkante ist in Abbildung 37 gezeigt, wobei

in der unteren Bildhälfte das Substrat zu erkennen ist, während die Ceroxid-Schicht in der oberen Hälfte zu erkennen ist. Dabei fällt vor allem die stäbchenartige Beschaffenheit der Schicht auf.

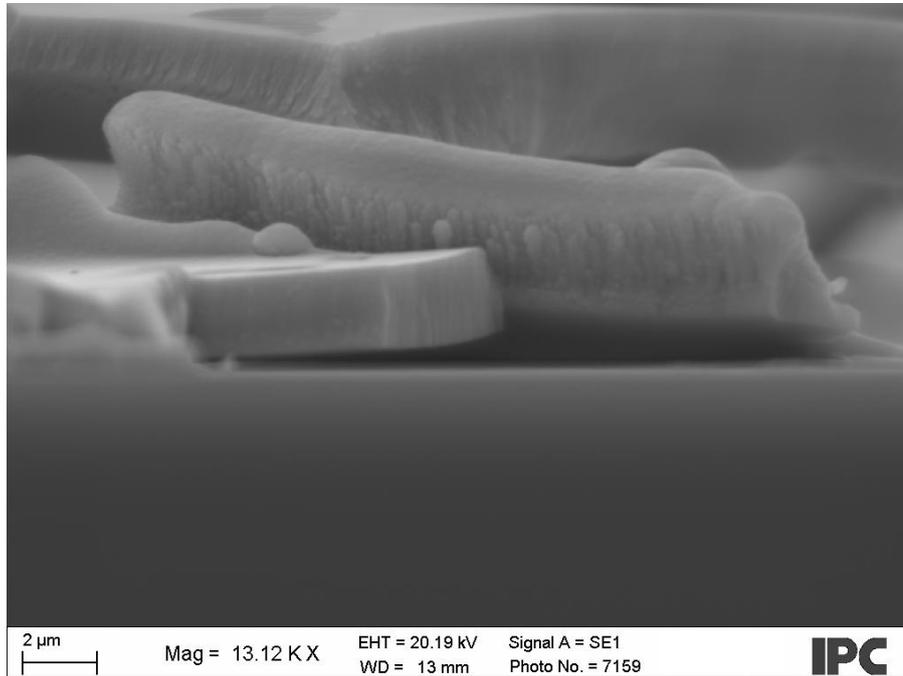


Abbildung 37: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in O₂

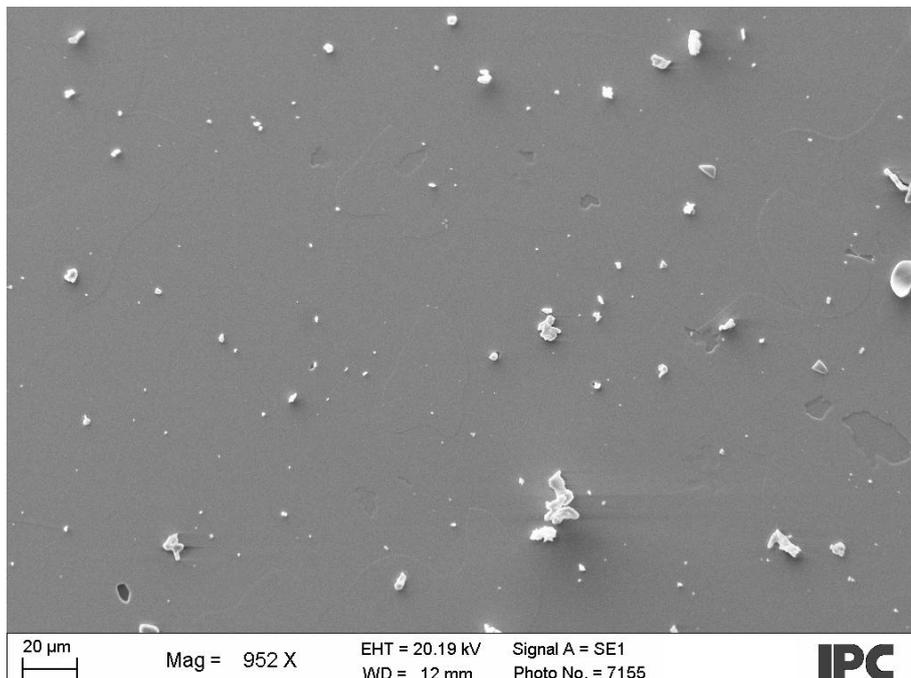


Abbildung 38: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, abgeschieden in Ar

Abbildung 38 zeigt die REM-Aufnahme einer Ceroxid-Schicht, welche in einer Argonatmosphäre abgeschieden wurde und ein überwiegend homogenes und ebenes Bild liefert. Bei den hellen Objekten auf der Schicht könnte es sich um äußere Verschmutzungen (wie beispielsweise Staub) handeln, die durch den Transport der Schicht zustande kamen.

5.2.7 Profilometrie

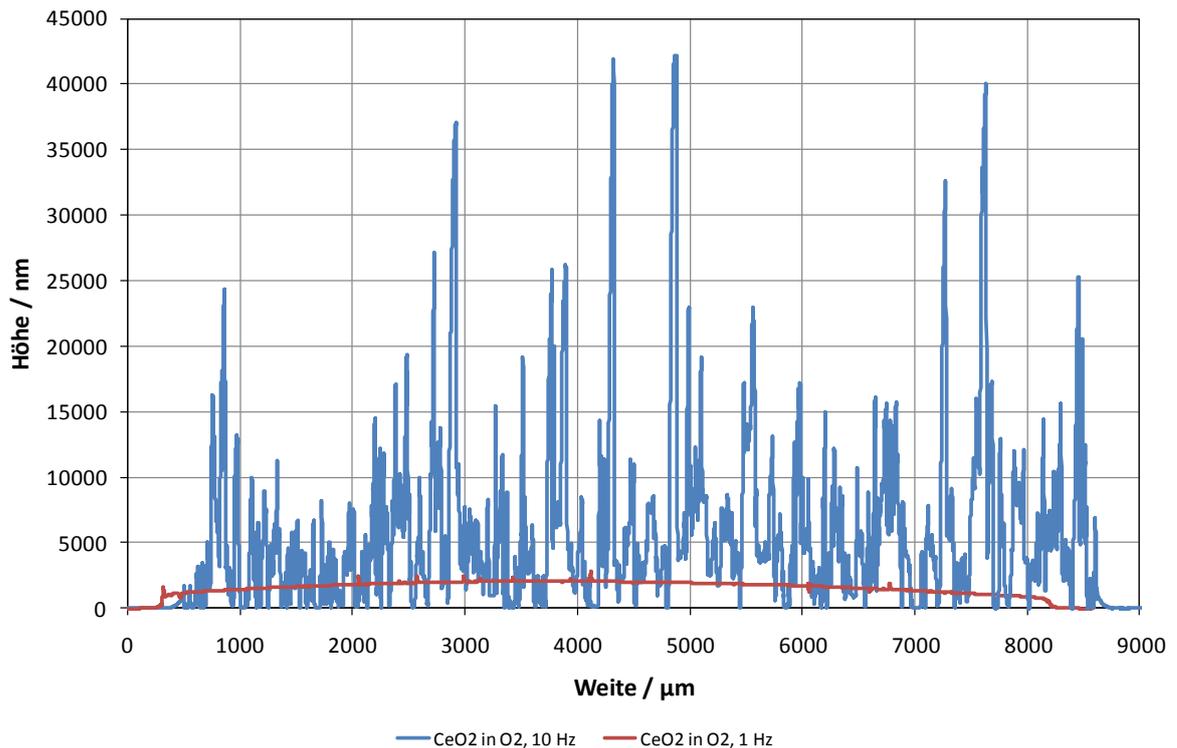


Abbildung 39: Vergleich der Profilogramme zweier CeroxidSchichten in O₂

In Abbildung 39 ist das Profilogramm der in Abbildung 36, als REM-Aufnahme, gezeigten Ceroxid-Schicht (blau) gezeigt. Im Profilogramm ist zu erkennen, dass die Schicht sehr rau ist und keine sinnvolle Schichtdicke zu ermitteln ist. Wie bereits erwähnt wurde diese sehr raue Schicht mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz abgeschieden. Zum Vergleich ist nun in rot ein Profilogramm einer Ceroxid-Schicht, welche mit einer Pulsfrequenz von 1 Hz abgeschieden wurde aufgezeigt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Rauigkeit enorm abnahm.

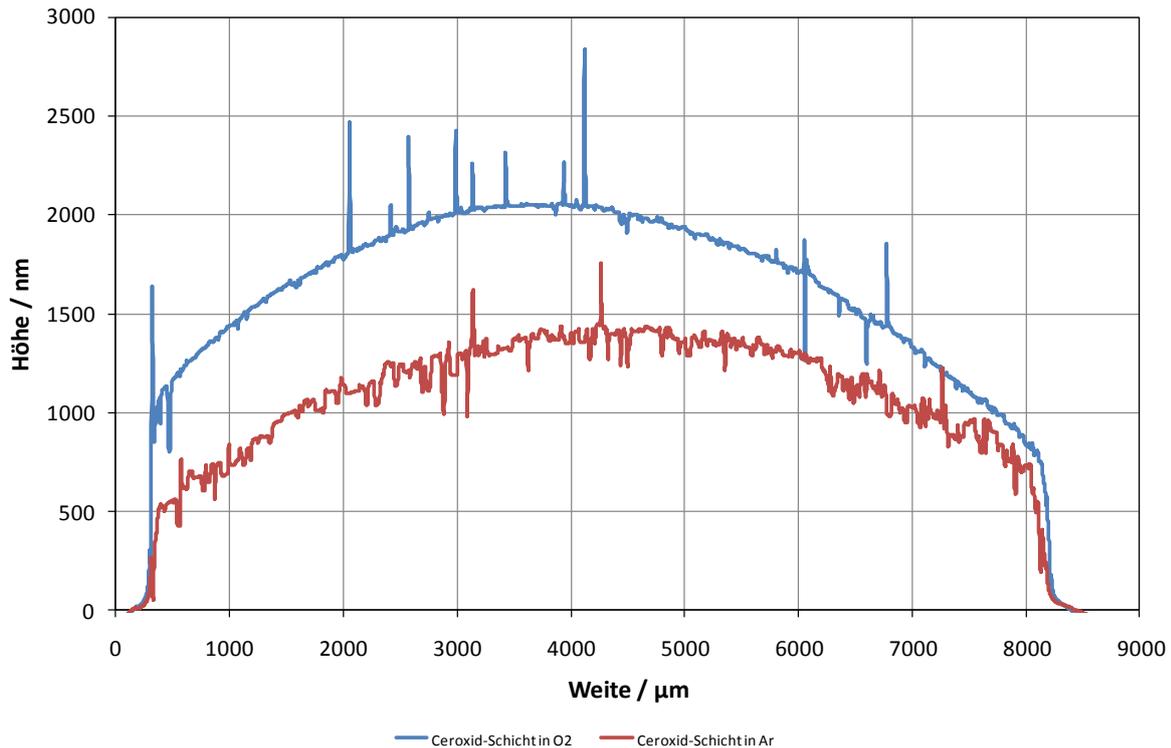


Abbildung 40: Profilogramme der Ceroxid-Schichten

In Abbildung 40 sind nun die Profilogramme der oben erwähnten, mit 1 Hz abgeschiedenen Schicht und einer in Argon abgeschiedenen Schicht gezeigt. Bei der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht ist zu erkennen, dass die Rauigkeit sehr stark abgenommen hat. Bei den vereinzelt auftretenden Peaks handelt es sich vermutlich um Messartefakte, die entstehen, wenn der Stylus, der über die Probe geführt wird, kurz verhakt und dann schlagartig losreißt und dabei nachschwingt. Die Wölbung, die in der Schicht zu erkennen ist, könnte auf den, in Kapitel 3.9 *Pulsed Laser Deposition* beschriebenen Druck der Plasma-Wolke auf das Substrat zurückzuführen, der eine Veränderung der Gitterkonstanten verursacht und so zu einem unterschiedlich starken Schichtwachstum führt. Das Profilogramm der Ceroxid-Schicht in Argon ist im Vergleich zur in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht wesentlich rauer.

5.2.8 Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund dessen, dass die XAS-Daten des CeO_2 -Targets zu verrauscht sind, können Aussagen über dieses nur auf Basis der XRD-Daten erfolgen, welche bestätigen, dass das Target kristallin ist und eine kubische Struktur aufweist.

Bei der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht zeigt sich zunächst eine enorme Rauigkeit, welche die Bestimmung einer Schichtdicke unmöglich macht. Dabei weist die untersuchte Schicht eine stäbchenartige Beschaffenheit senkrecht zum Substrat auf. Durch Veränderung der PLD-Syntheseparameter kann jedoch eine enorme Verbesserung der Rauigkeit erreicht werden, so dass es möglich ist, die Schichtdicke mit einem Profilometer zu bestimmen. Jedoch weist die so erstellte Schicht in Röntgendiffraktogrammen Signale einer kubischen Kristallstruktur auf. Im Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen der Schicht und eines Cer(IV)-oxid-Presslings zeigt sich, dass bei der Schicht zwar ein zweiter Peak vorhanden ist, dieser aber deutlich weniger intensiv ist, als es beim Pressling der Fall ist. Dies deutet darauf hin, dass die abgeschiedene Schicht kristalline und amorphe Phasenanteile enthält, was eine Anpassung zur Strukturklärung stark erschwert, da ein Modell vonnöten ist, welches beide Phasenanteile gleichzeitig anpassen kann. Eine andere Erklärung wäre, dass die Dünnschicht zwar eine kristalline Struktur besitzt, diese jedoch Unregelmäßigkeiten aufweist, was zur Intensitätsabnahme beim zweiten Peak der Verteilungsfunktion führt. Beide Möglichkeiten erklären, warum die durchgeführte Anpassung an die radiale Verteilungsfunktion kein zufriedenstellendes Ergebnis liefert. Bei der Untersuchung der Bandlücke der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht ergab sich ein Wert von 3.25 eV, welcher recht gut mit dem Literaturwert von 3.20 eV übereinstimmt.

Die in Argon abgeschiedene Schicht erscheint im Bild der Rasterelektronenmikroskopie glatt, jedoch ist im Profilogramm eine starke Rauigkeit zu erkennen. Ähnlich zu der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht zeigt auch die in Argon hergestellte Schicht im Diffraktogramm Signale der kubischen Ceroxid-Phase. Hier sind die Peaks jedoch zu kleineren Winkeln verschoben, was auf eine vergrößerte Elementarzelle hindeutet. In der radialen Verteilungsfunktion sind die gleichen Effekte zu beobachten wie bei der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht. Es treten also vermutlich wieder eine kristalline und eine amorphe Schicht nebeneinander bzw. eine leicht ungeordnete kristalline Phase auf, welche eine Anpassung auch hier erschweren. Die Bandlücke der untersuchten Schicht liegt bei 3.30 eV, was ebenfalls in der Nähe des Literaturwertes liegt.

Eine mögliche Erklärung für die kristallinen Anteile in den beiden Schichten wäre das in Kapitel 3.9 *Pulsed Laser Deposition* erwähnte *Splashing*, welches dazu führt, dass nicht nur monoatomare Partikel auf dem Substrat abgeschieden werden, sondern auch größere Fragmente, welche noch die Kristallstruktur des Targets beinhalten können. Die erhöhte Rauigkeit der in Argon abgeschiedenen Schicht könnte dadurch erklärt werden, dass die

kleineren Partikel im Plasma stärker vom Argon abgelenkt werden als die größeren, wodurch weniger kleine Partikel das Substrat erreichen, was zu einer höheren Rauigkeit durch den Schichtaufbau aus großen Partikeln führt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Hafniumoxid

5.3.1 Ergebnisse der Synthese

Von den in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführten Parameterbereichen zur Synthese der Hafniumoxid-Dünnschichten konnten mit den in Tabelle 20 und Tabelle 21 aufgeführten Parameter die geeignetsten Schichten für weitere Untersuchungen dargestellt werden.

Tabelle 20: Parameter der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
HfO ₂	300	180000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40	2	O ₂	5

Tabelle 21: Parameter der PLD-Synthese einer Hafniumoxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
HfO ₂	350	180000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40	2	Ar	5

Dabei war die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht transparent und farblos, während die in Argon abgeschiedene Schicht schwarz und nicht-transparent war.

5.3.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die Zusammensetzung der Hafniumoxid-Schichten wurde an 21 Punkten der Probe bestimmt und aus diesen Werten der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet. Die Werte sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Atomprozentanteile der Hafniumoxid-Schichten

	Hafnium / %	Sauerstoff / %	x in HfO _{2-x}
Sollwert	33.333	66.667	0.000
Schicht in O ₂	32.527±0.271	67.473±0.271	-0.074±0.026
Schicht in Ar	35.357±0.244	64.643±0.244	0.172±0.020

Der bei der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht zu erkennende leicht erhöhte Sauerstoffanteil kann auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Die in Argon abgeschiedene Schicht hingegen weist einen recht deutlichen Sauerstoffunterschuss auf, was den Erwartungen entspricht.

5.3.3 Röntgendiffraktometrie

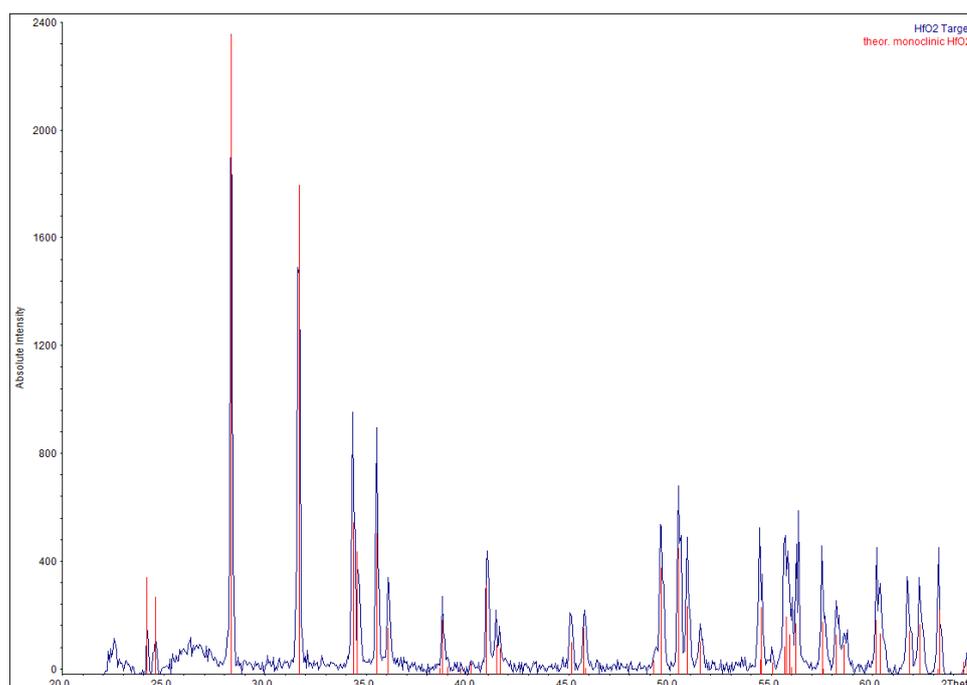


Abbildung 41: Diffraktogramm eines HfO₂-Targets mit berechneten Peaklagen und Intensitäten für monoklines Hafnium(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind entnommen aus^[20]

Das Diffraktogramm eines HfO₂-Targets ist in Abbildung 41 gezeigt und wurde analog zum Diffraktogramm des CeO₂-Targets aufgearbeitet. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung zwischen Peaklagen des gemessenen und berechneten Diffraktogrammes zu erkennen. Auch die Intensitätsverhältnisse stimmen recht gut überein, so dass keine stark ausgeprägte

Orientierung zu erwarten ist. Bei genauerer Betrachtung der Peaks, insbesondere in den höheren Winkelbereichen, lassen sich einige $K\alpha_2$ -Peaks als Schultern an den eigentlichen Peaks erkennen.

Abbildung 42 zeigt die Diffraktogramme der beiden Hafniumoxid-Schichten, welche in Sauerstoff und Argon abgeschieden wurden. Es ist zu erkennen, dass keine definierten Peaks auftreten, was darauf hindeutet, dass die Schichten amorph sind. Zum Vergleich ist noch das Diffraktogramm eines unbeschichteten Substrates aus amorphem Siliciumoxid abgebildet, welches die gleiche generelle Form aufweist. Gewisse Unterschiede sind dennoch vorhanden und könnten durch leichte Unterschiede in den Substraten oder Effekte der Schichten verursacht werden.

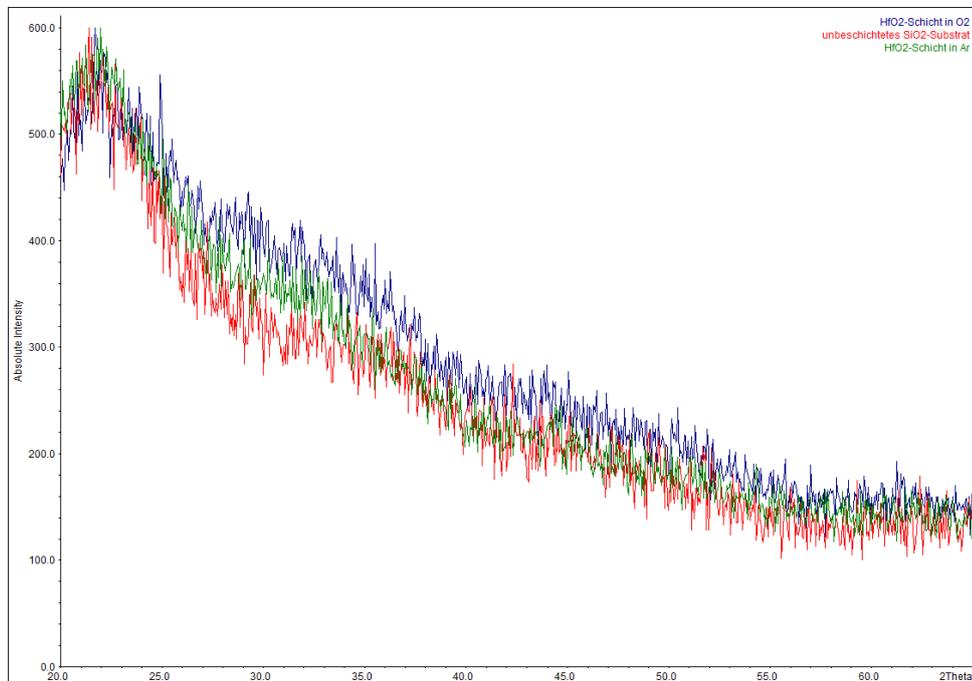


Abbildung 42: Diffraktogramme der Hafniumoxid-Schichten, abgeschieden in O_2 und Ar mit Referenzdiffraktogramm eines unbeschichteten SiO_2 -Substrates

5.3.4 EXAFS

In Abbildung 43 sind die gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Hafniumoxids dargestellt. Dabei fällt auf, dass die beiden Dünnschichten einen kaum vorhandenen zweiten Peak aufweisen, was für ihren amorphen Charakter spricht. Die Unterschiede zwischen Pressling und Target, welche beide kristallin sind, lassen sich durch die unterschiedlichen Messgeometrien erklären.

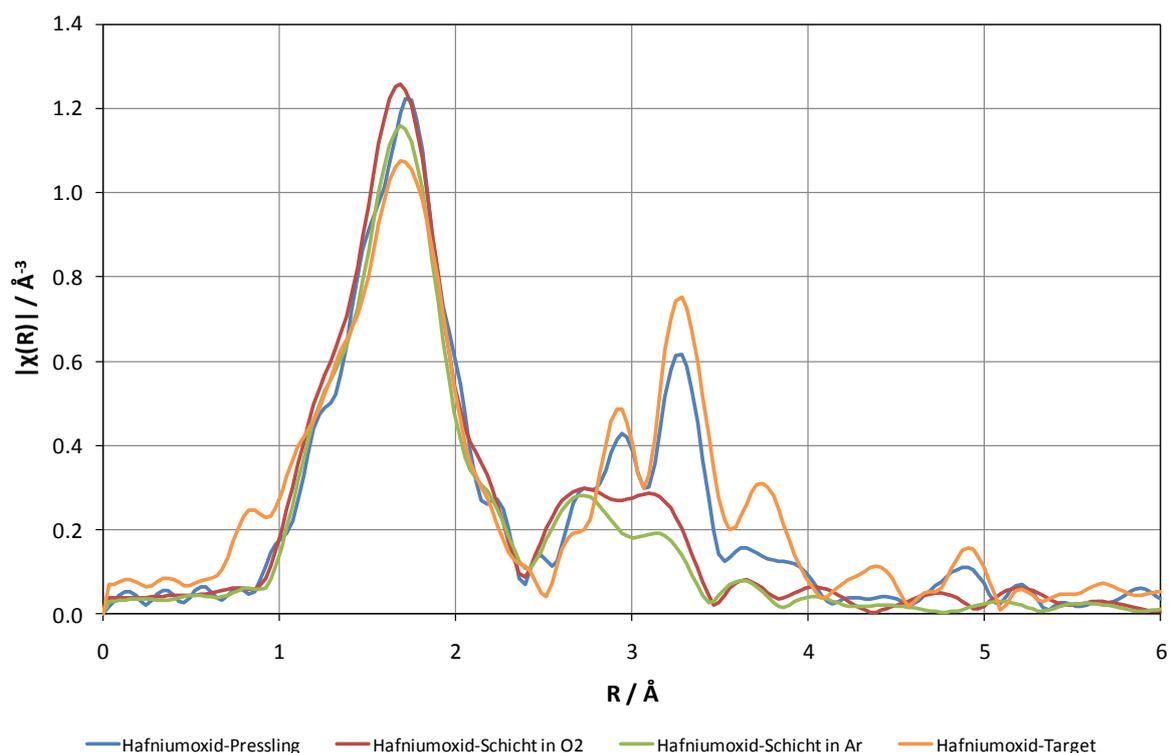


Abbildung 43: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Hafniumoxids

Die *feff*-Rechnung wurde mit den in Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführten Gitterparametern und Atomlagen durchgeführt. Mit diesen Streupfaden wurde die Anpassung der EXAFS-Gleichung für einen Hafniumoxid-Pressling durchgeführt, wobei die radiale Verteilungsfunktion in Abbildung 44 und die erhaltenen Parameter in Tabelle 23 aufgeführt sind.

Tabelle 23: Parameter des Fits eines Hafniumoxid-Presslings

S_0^2	0.706738 ± 0.032518
$\Delta R / \text{Å}$	-0.024124 ± 0.004313
$\sigma_{\text{Hf}}^2 / \text{Å}^2$	0.004908 ± 0.000392
$\sigma_{\text{O}_1}^2 / \text{Å}^2$	0.002126 ± 0.000796
$\sigma_{\text{O}_2}^2 / \text{Å}^2$	0.002323 ± 0.000925
E_{0_1} / eV	2.450501 ± 0.461819
E_{0_2} / eV	1.366765 ± 0.487881
E_{0_3} / eV	0.993327 ± 0.569467

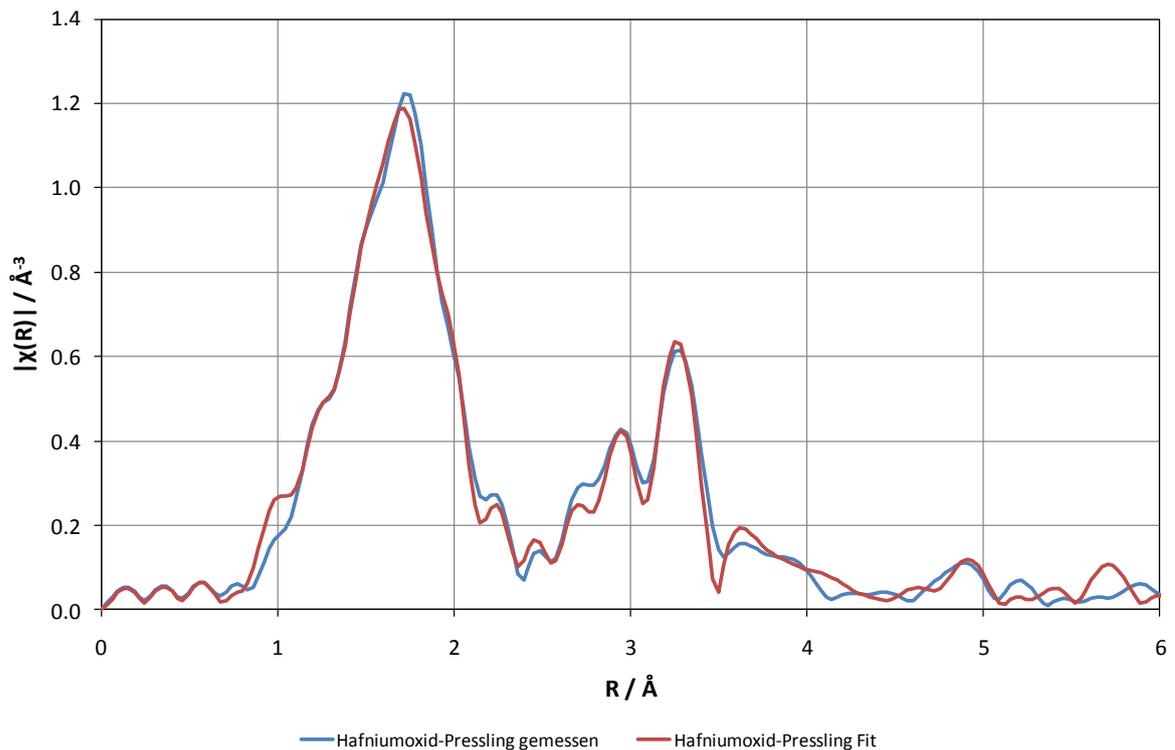


Abbildung 44: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Hafniumoxid-Presslings

Die Anpassung der Verteilungsfunktion des Targets ist in Abbildung 45 gezeigt und wurde analog zu den Anpassungen der Ceroxid-Schichten durchgeführt.

Die Anpassung der Spektren der amorphen Schichten erfolgte nach der in Kapitel 5.1.2 *Anpassung der EXAFS-Daten* beschriebenen Methode, wobei die Fits in Abbildung 46 und Abbildung 47 gezeigt sind.

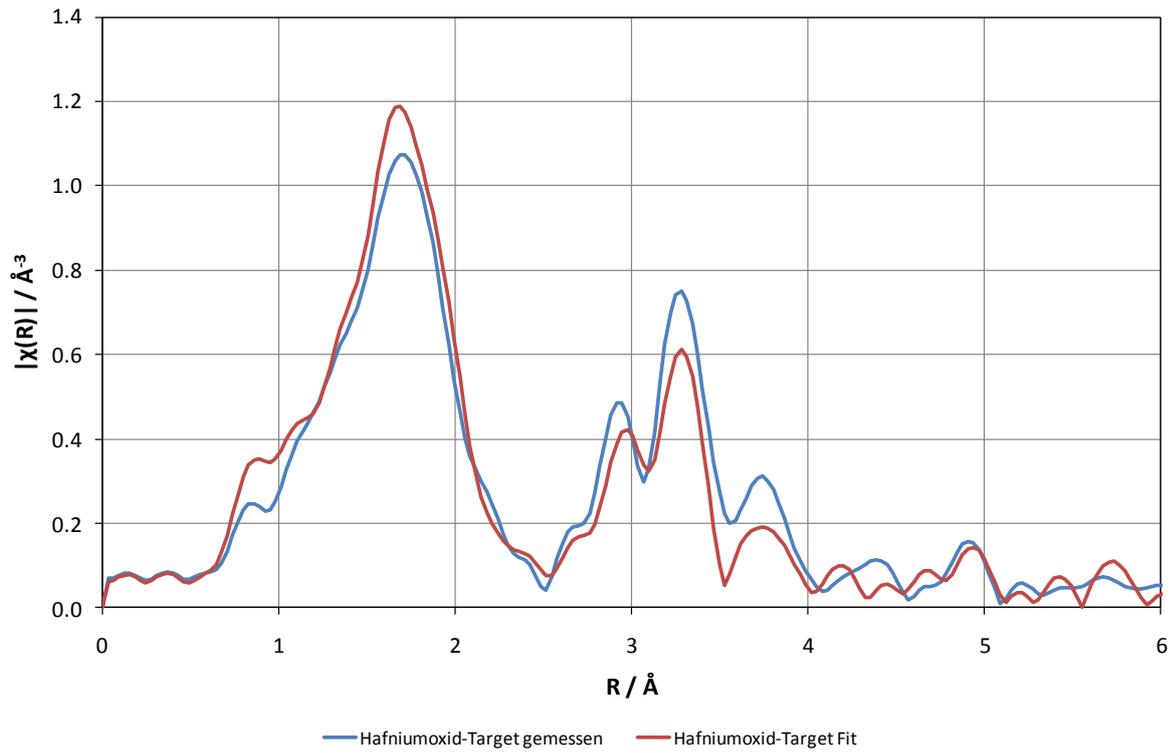


Abbildung 45: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Hafniumoxid-Targets

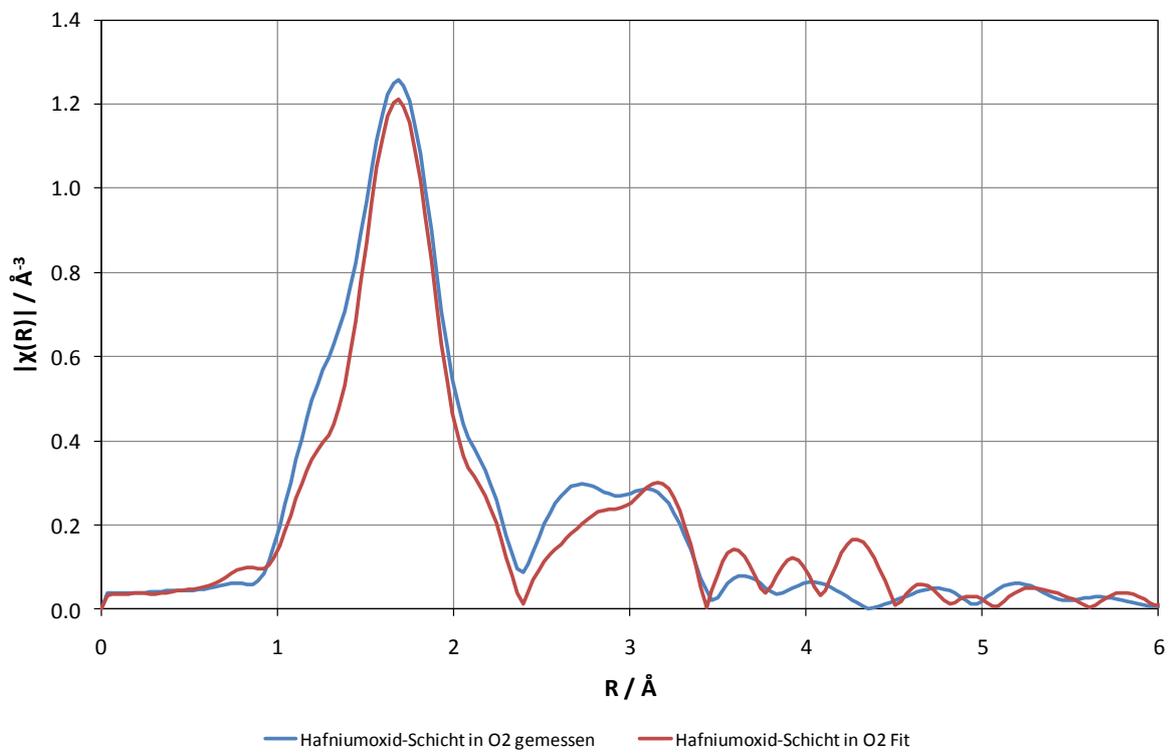


Abbildung 46: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in O₂

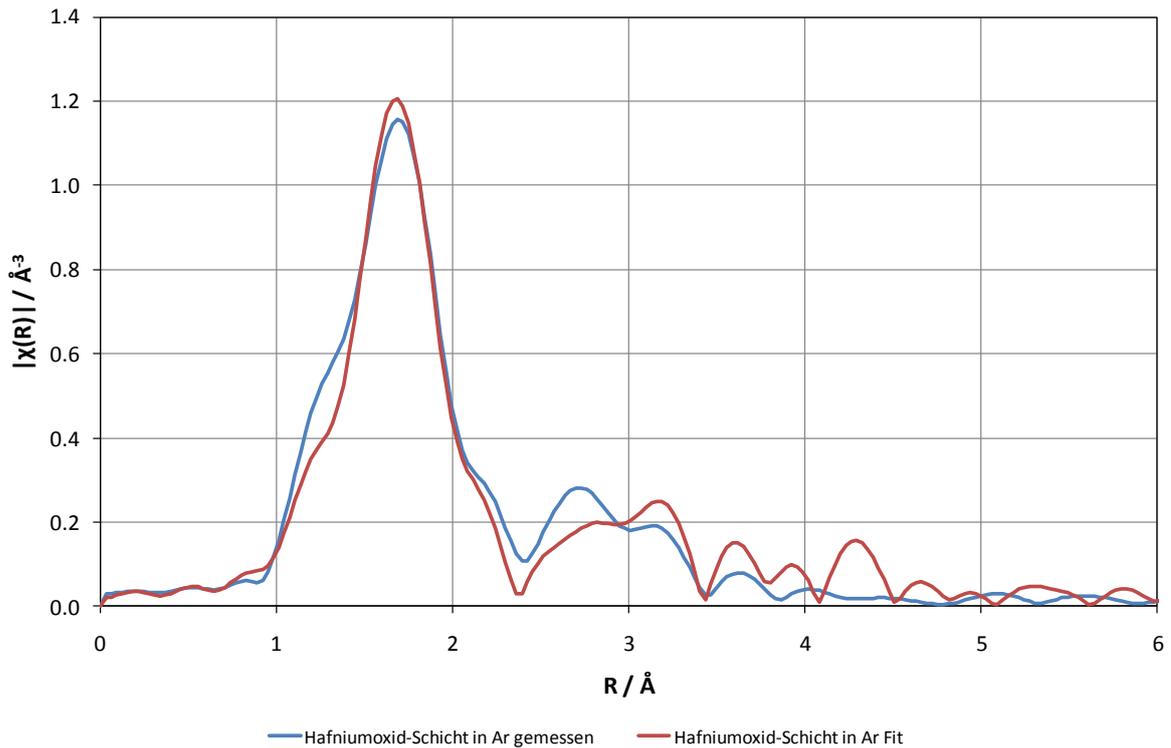


Abbildung 47: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar

Ähnlich zum Ceroxid-Pressling liegen auch hier die aus der Anpassung erhaltenen Parameter gut im Erwartungsbereich.

Bei der Betrachtung der einzelnen Fits ist zu erkennen, dass das Hafniumoxid-Target gut durch ein kristallines Modell beschrieben werden kann. Die Dünnschichten werden durch die mit dem *random-walk*-Programm „amorphisierten“ Kristallstrukturen annehmbar beschrieben, jedoch könnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden, wenn statt eines *random-walk*-Algorithmus ein gerichteter Algorithmus, wie eine Reverse-Monte-Carlo-Rechnung verwendet würde.

5.3.5 UV/VIS-Spektroskopie

Der in Abbildung 48 gezeigte Tauc-Plot der Hafniumoxid-Schichten zeigt einen deutlichen Unterschied in den Bandlücken der beiden Schichten, wobei die in Ar abgeschiedene Schicht eine Bandlücke von 5.20 eV und die in O₂ abgeschiedene Schicht eine Bandlücke von 5.78 eV aufweist, und damit recht nah am Literaturwert von 5.7 eV^[18] liegt. Da beide Schichten gleichermaßen amorph sind, liegen diese unterschiedlichen Bandlücken vermutlich in der unterschiedlichen Stöchiometrie begründet.

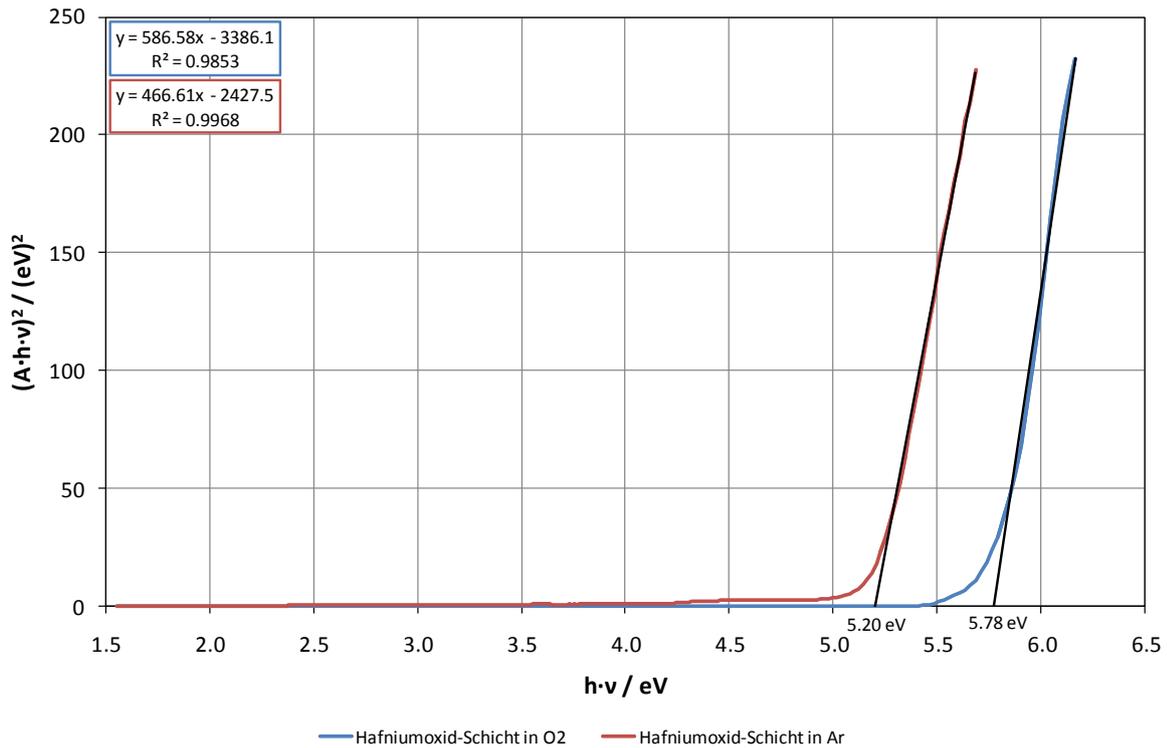


Abbildung 48: Tauc-Plot der Hafniumoxid-Schichten

5.3.6 Rasterelektronenmikroskopie

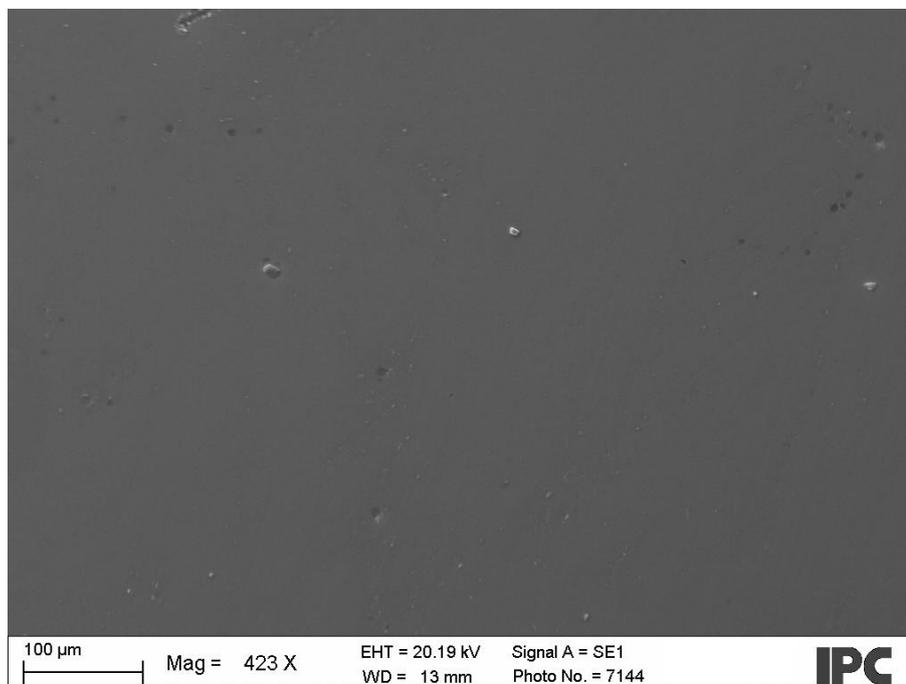


Abbildung 49: REM-Aufnahme einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in O₂

In Abbildung 49 ist die REM-Aufnahme einer Hafniumoxid-Schicht, welche in Sauerstoff abgeschieden wurde zu sehen. Diese Schicht weist eine sehr geringe Rauigkeit und wenige Fremdkörper auf der Oberfläche auf.

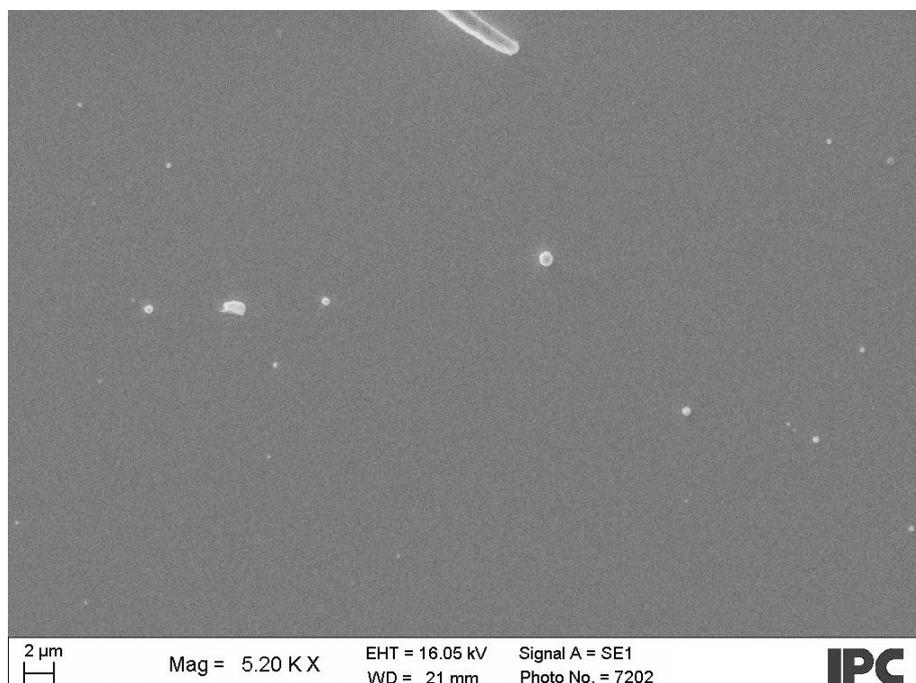


Abbildung 50: REM-Aufnahme einer Hafniumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar

Abbildung 50 zeigt eine Hafniumoxid-Schicht aus einer Argonatmosphäre unter dem Rasterelektronenmikroskop. Diese Schicht weist nur eine sehr geringe Rauigkeit und wenige transportbedingte Fremdkörper auf.

5.3.7 Profilometrie

Die in Abbildung 51 gezeigten Profilogramme der Hafniumoxid-Schichten zeigen bei beiden Schichten eine Rauigkeit, die unterhalb des Messbereiches des Profilometers liegt. Um eine genauere Aussage über die Rauigkeit zu erhalten, wäre eine Betrachtung mit einem Interferenzmikroskop durchzuführen.

Die höhere Schichtdicke bei der Synthese in Argon rührt von einer höheren Anzahl an Laserpulsen her, wodurch mehr Substanz auf das Substrat übertragen wurde.

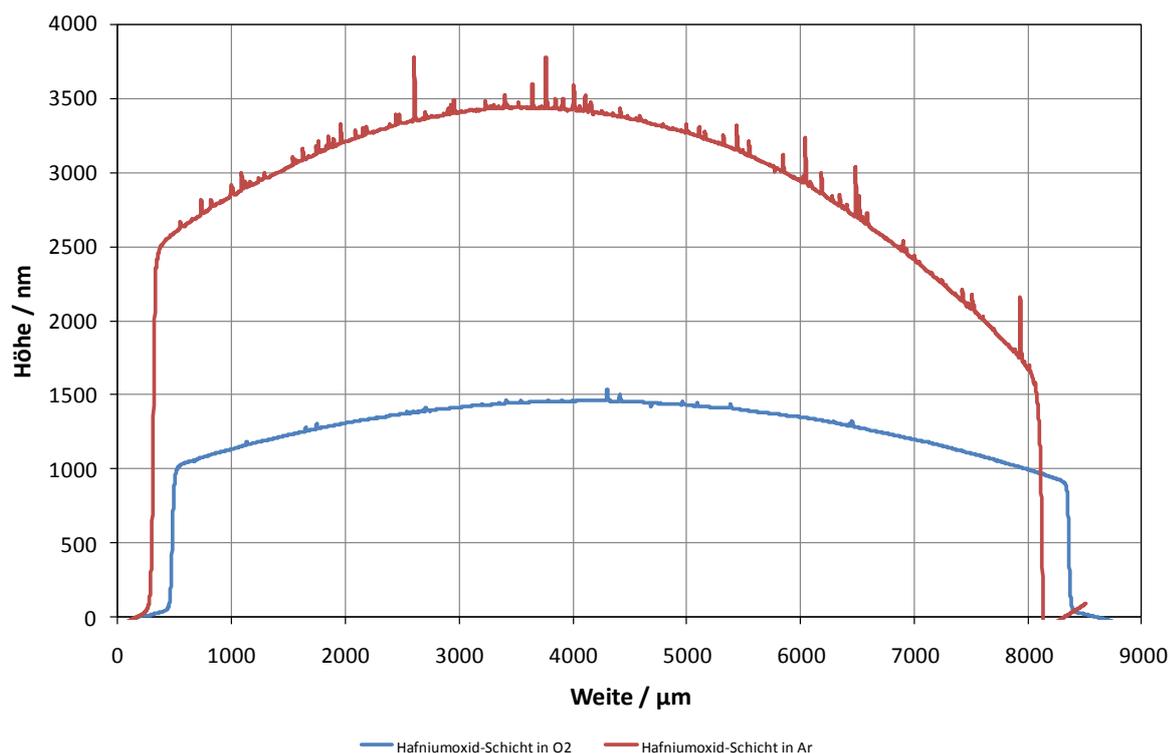


Abbildung 51: Profilogramme der Hafniumoxid-Schichten

5.3.8 Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgendiffraktogramme deuten auf eine monokline Struktur des Targets hin, deren kristalliner Charakter durch die radiale Verteilungsfunktion mit einem ausgeprägten zweiten Peak bestätigt wird. Kleine Abweichungen zum Pressling lassen sich dabei durch die unterschiedlichen Messgeometrien erklären.

Bei der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht zeigt sich im Profilogramm keine erkennbare Rauigkeit. Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen weist die Schicht keine erkennbaren Peaks auf, so dass sie amorph ist. Dabei ist das Diffraktogramm der Schicht dem eines unbeschichteten Substrates sehr ähnlich. Zur genaueren Untersuchung könnte noch eine Abscheidung auf einem kristallinen Al_2O_3 -Substrat erfolgen um zu untersuchen, ob sich dort neue Signale ergeben. Die radiale Verteilungsfunktion der Schicht deutet ebenfalls auf einen amorphen Zustand hin, da dort der zweite Peak kaum vorhanden ist, was für eine sehr schwach ausgeprägte zweite Koordinationsschale spricht, wie sie in amorphen Systemen aufgrund der Unordnung vorkommt. Die Anpassung mit Hilfe der per *random-walk* ungeordneten Kristalldaten ist zwar von annehmbarer Qualität, jedoch können vermutlich Verbesserungen erzielt werden, wenn ein gerichteter Algorithmus wie beispielsweise bei einer

Reverse-Monte-Carlo-Rechnung verwendet wird. Für die Bandlücke der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht ergab sich ein Wert von 5.78 eV, welcher recht gut mit dem Literaturwert von 5.7 eV, für kristallines und stöchiometrisches Hafniumoxid, übereinstimmt. Bei der Bestimmung der Stöchiometrie mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse ergibt sich eine Zusammensetzung von $\text{HfO}_{2.1}$, wobei dieser leichte Sauerstoffüberschuss durch Messungenauigkeiten verursacht werden kann.

Die in Argon abgeschiedene Schicht ist in der REM-Aufnahme und dem Profilogramme ebenfalls als glatt zu erkennen. Auch das Röntgendiffraktogramm ist dem der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht sehr ähnlich, so dass auch hier keine Signale auf eine kristalline Phase hindeuten. Dieser Eindruck wird durch die radiale EXAFS-Verteilungsfunktion unterstützt, die ebenfalls einen kaum vorhandenen zweiten Peak aufweist. Die Anpassung der Verteilungsfunktion über ein ungeordnetes Strukturmodell ist auch hier annehmbar, könnte aber durch eine andere Unordnungsmethode verbessert werden. Die Bandlücke der Schicht beträgt 5.20 eV, womit sie sich deutlich von der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht und dem Literaturwert unterscheidet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der schwarzen Färbung der Schicht und den Erwartungen einer amorphen, nicht-stöchiometrischen Schicht. Die Zusammensetzung der Schicht ist als $\text{HfO}_{1.8}$ aus der Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmbar.

Im Falle des Hafniumoxids war es also möglich glatte, amorphe Schichten mit einem deutlichen Unterschied der Zusammensetzung herzustellen, welche auch optisch verschieden sind.

5.4 Ergebnisse und Diskussion der Daten zum Zirconiumoxid

5.4.1 Ergebnisse der Synthese

Von den in Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgeführten Parameterbereichen zur Synthese der Zirconiumoxid-Dünnschichten konnten mit den in Tabelle 24 und Tabelle 25 aufgeführten Parameter die geeignetsten Schichten für weitere Untersuchungen dargestellt werden.

Tabelle 24: Parameter der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Sauerstoff

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
ZrO ₂	400	144000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40	5	O ₂	5

Tabelle 25: Parameter der PLD-Synthese einer Zirconiumoxid-Dünnschicht in Argon

Target	Energie / mJ	Pulszahl	Pulsfrequenz / Hz
ZrO ₂	400	144000	10
Abstand / mm	Druck / mTorr	Gasart	max. Flussrate / mL·min ⁻¹
40	2	Ar	5

Wie beim Hafniumoxid war auch hier die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht transparent und farblos, während die in Argon abgeschiedene Schicht nicht-transparent und schwarz war.

5.4.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Analog zum Hafniumoxid wurde bei den Zirconiumoxid-Schichten der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung aus 21 Messpunkten gebildet und daraus die Zusammensetzung berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Atomprozentanteile der Zirconiumoxid-Schichten

	Zirconium / %	Hafnium / %	Sauerstoff / %	x in ZrO_{2-x}
Sollwert	33.333	0.000	66.667	0.000
Schicht in O ₂	32.308±0.212	0.409±0.028	67.283±0.226	-0.057±0.021
Schicht in Ar	33.730±0.142	0.427±0.025	65.843±0.142	0.072±0.013

Bei der Betrachtung der Werte fällt zunächst auf, dass geringe Mengen Hafnium in der Probe enthalten sind. Zudem kann auch beim Zirconiumoxid, welches in Sauerstoff abgeschieden wurde, der leicht erhöhte Sauerstoffanteil durch Messungenauigkeiten erklärt werden. Ebenso kann der bei der in Argon abgeschiedenen Schicht leicht zu niedrige Sauerstoffanteil als Messungenauigkeit angesehen werden.

5.4.3 Röntgendiffraktometrie

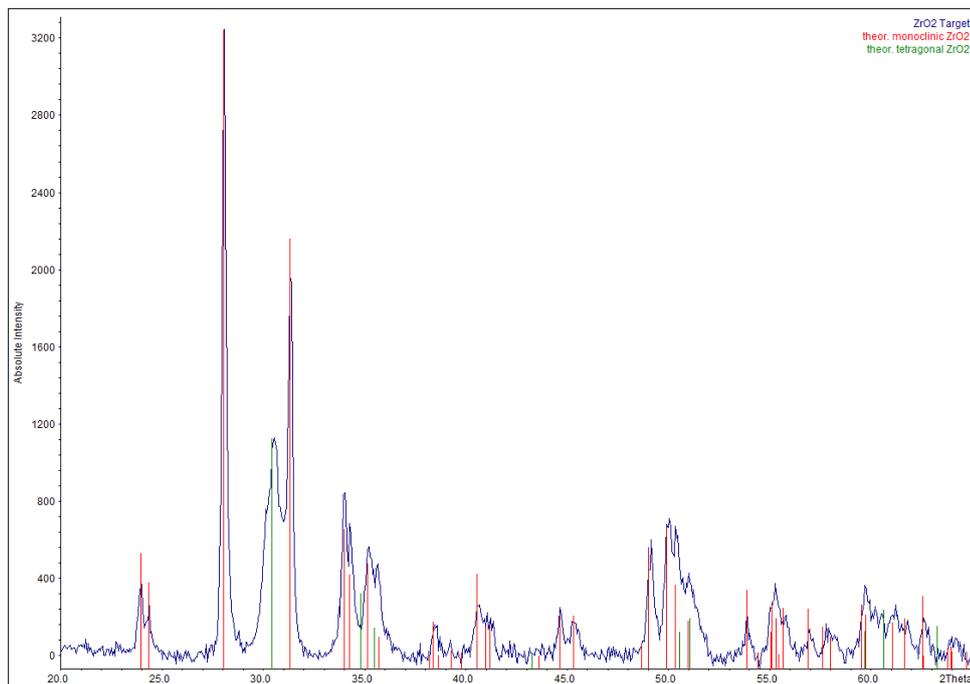


Abbildung 52: Diffraktogramm eines ZrO_2 -Targets, welches nicht für 1 d auf 900 °C gehalten, sondern kontinuierlich auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Abgebildet sind die berechneten Peaklagen und Intensitäten für monoklines und tetragonales Zirconium(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten wurden für das monokline System aus ^[32] entnommen und für das tetragonale System aus ^[74]

In Abbildung 52 ist das Diffraktogramm eines ZrO_2 -Targets abgebildet, welches nicht, wie in Kapitel 4.8.1 *Darstellung eines Zirconium(IV)-oxid-Targets* beschrieben, nach dem Sintern

bei 1650 °C für einen Tag bei 900 °C gehalten wurde, um den Phasenübergang in des monokline System zu gewährleisten. Dadurch ergibt sich, wie im Diffraktogramm zu erkennen, neben der monoklinen Phase, welche gut mit den theoretischen Daten übereinstimmt, noch eine zweite Phase, welche nicht durch die monoklinen Daten erklärt werden kann. Da Zirconium(IV)-oxid bei etwa 1100 °C eine Phasenumwandlung in das tetragonale Kristallsystem durchläuft, wäre dies eine mögliche zweite Phase. Wie die theoretischen Peaklagen und Intensitäten für ein tetragonales ZrO_2 in Abbildung 52 zeigen, passt diese Erklärung sehr gut zu den im gemessenen Diffraktogramm vorhandenen Daten. So kann nicht nur der Peak bei etwa 30° erklärt werden, sondern auch einige sehr breite Peaks bei höheren Winkeln können durch Überlagerung der monoklinen und tetragonalen Daten erklärt werden.

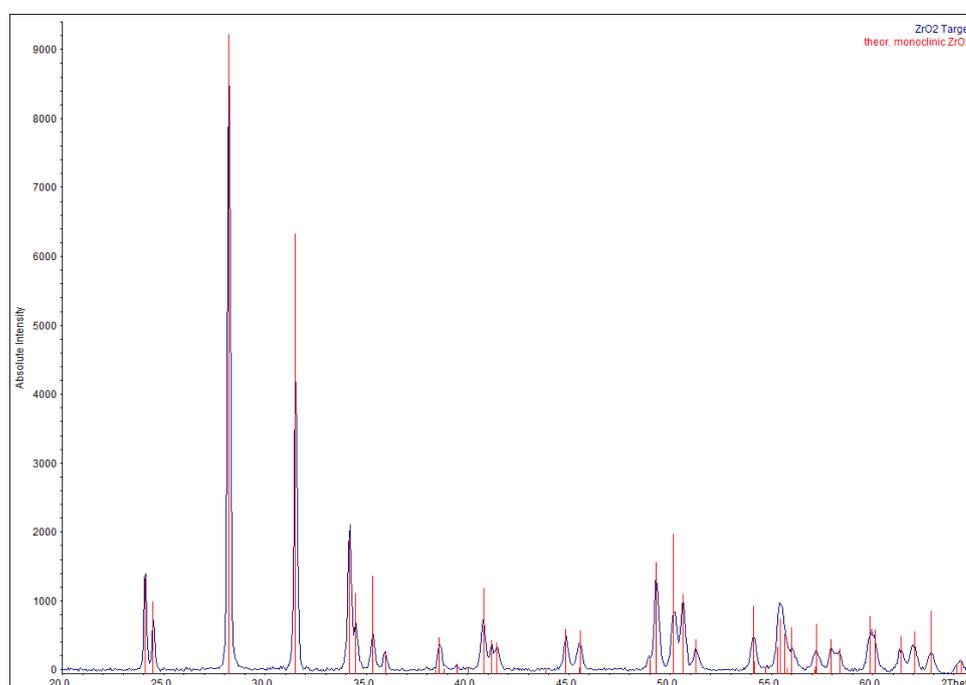


Abbildung 53: Diffraktogramm eines ZrO_2 -Targets, welches für 1 d bei 900 °C gehalten wurde. Abgebildet mit den berechneten Peaklagen und Intensitäten für monoklines Zirconium(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind entnommen aus ^[75]

Abbildung 53 zeigt das Diffraktogramm eines ZrO_2 -Targets, welches nach dem Sintern bei 1650 °C für einen Tag bei 900 °C gehalten wurde, um eine vollständige Phasenumwandlung in das monokline Kristallsystem zu ermöglichen. Wie die Übereinstimmung mit den theoretischen Daten zeigt, ist es gelungen, ein Zirconiumoxid-Target herzustellen, welches nur aus der monoklinen Phase besteht. Jedoch ist zu beachten, dass andere Literaturdaten für die theoretischen Reflexlagen dieses Target verwendet wurden, da sich durch das

Vorhandensein einer zweiten Phase im ersten Target die Kristallparameter der monoklinen Phase von diesem Target unterscheiden.

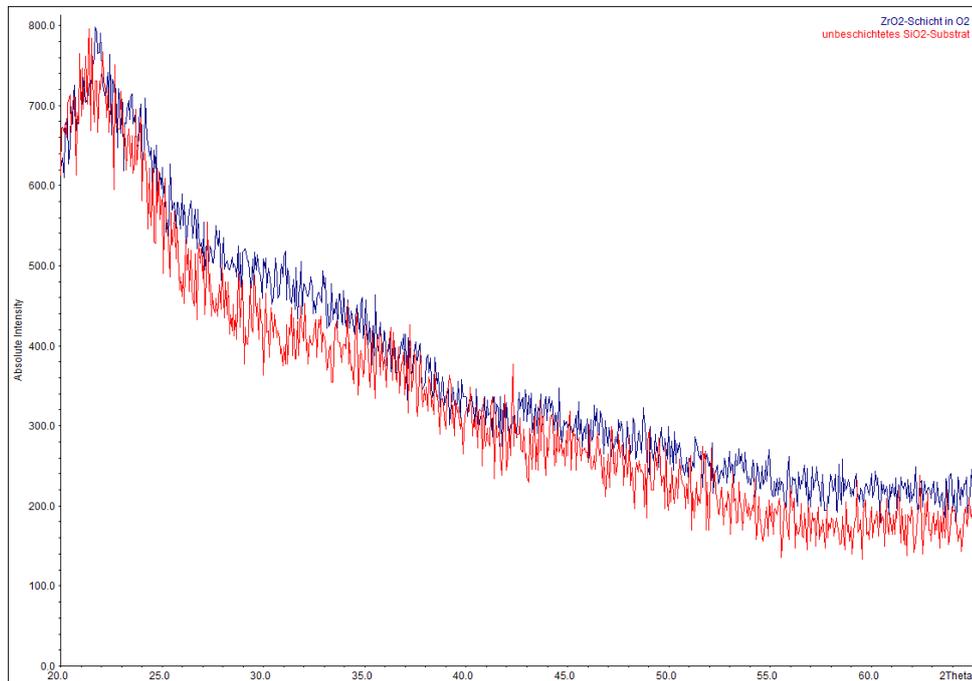


Abbildung 54: Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O₂ mit Referenzdiffraktogramm eines unbeschichteten SiO₂-Substrates

Das Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, welche in Sauerstoff abgeschieden wurde, ist in Abbildung 54 gezeigt. Ähnlich zu den Hafniumoxid-Schichten weist auch dieses Diffraktogramm keine klar erkennbaren Peaks auf, so dass die Schicht amorph ist. Zum Vergleich ist wieder das Diffraktogramm eines unbeschichteten Substrates abgebildet, welches eine generelle Ähnlichkeit zum Diffraktogramm der Schicht hat, wobei die Unterschiede wieder von der Schicht oder dem Substrat herrühren können.

In Abbildung 55 ist das Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, welche in Argon abgeschieden wurde, gezeigt. Diese Schicht wurde bei Raumtemperatur hergestellt, zeigt aber dennoch kristalline Peaks im Diffraktogramm. Bei der Betrachtung des Diffraktogrammes fällt auf, dass die Peaks stark verbreitert sind, was auf sehr kleine Kristallite hinweist. Zudem deuten die abweichenden Intensitätsverhältnisse auf eine Orientierung der Kristallite in der Schicht hin. Die Abweichung der Peaks von den theoretisch berechneten kann durch veränderte Gitterparameter erklärt werden. Vor allem fällt jedoch auf, dass auch die Schicht einen tetragonalen Anteil besitzt, welcher schon im Target vorhanden war.

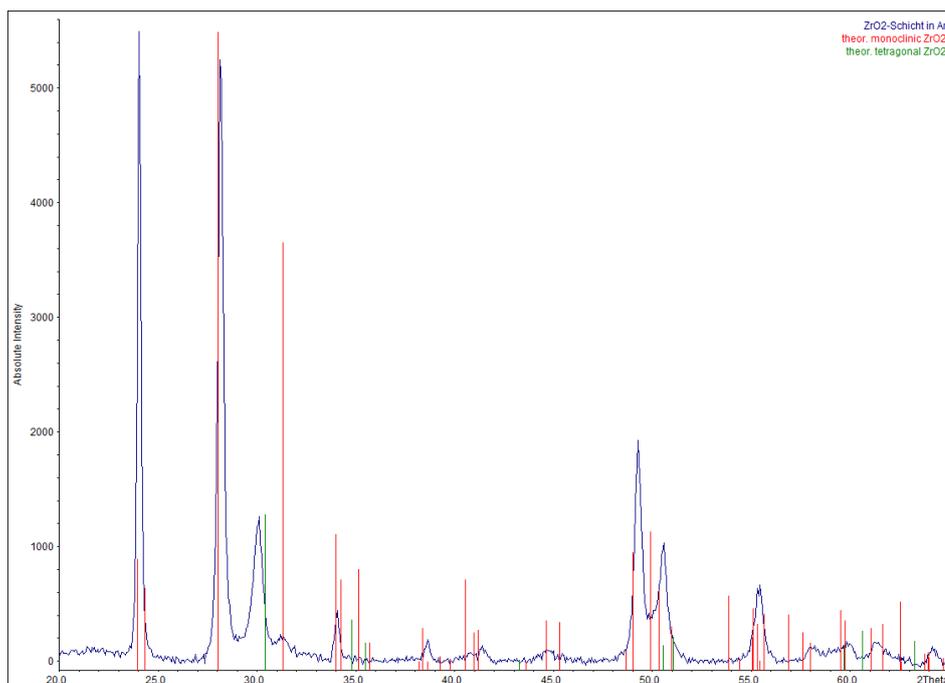


Abbildung 55: Diffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar mit berechneten Peaklagen und Intensitäten für monoklines und tetragonales Zirconium(IV)-oxid. Die zur Berechnung verwendeten Daten wurden für das monokline System aus ^[32] entnommen und für das tetragonale System aus ^[74]

5.4.4 EXAFS

Abbildung 56 zeigt die gemessenen radialen Verteilungsfunktionen der Zirconiumoxid-Proben, wobei die Daten des Targets aufgrund der geringen Intensität selbstabsorptionskorrigiert wurden. Bei Betrachtung der beiden Schichten fällt auf, dass die in Argon abgeschiedene Schicht einen verhältnismäßig schwächer ausgeprägten, aber dennoch klar erkennbaren zweiten Peak aufweist, was für ein Phasengemisch aus kristallinen und amorphen Teilen spricht. Die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht hingegen ist zu verrauscht und deshalb nicht mit den hier abgebildeten Daten vergleichbar.

Um das *feff*-Inputfile zur Berechnung der Streupfade zu erstellen, wurden die in Tabelle 27 und Tabelle 28 aufgeführten Gitterparameter und Atomlagen verwendet. Mit den so erhaltenen Streupfaden wurde eine Anpassung der EXAFS-Gleichung für einen Zirconiumoxid-Pressling durchgeführt, wobei die radiale Verteilungsfunktion in Abbildung 57 und die erhaltenen Parameter in Tabelle 29 gezeigt sind.

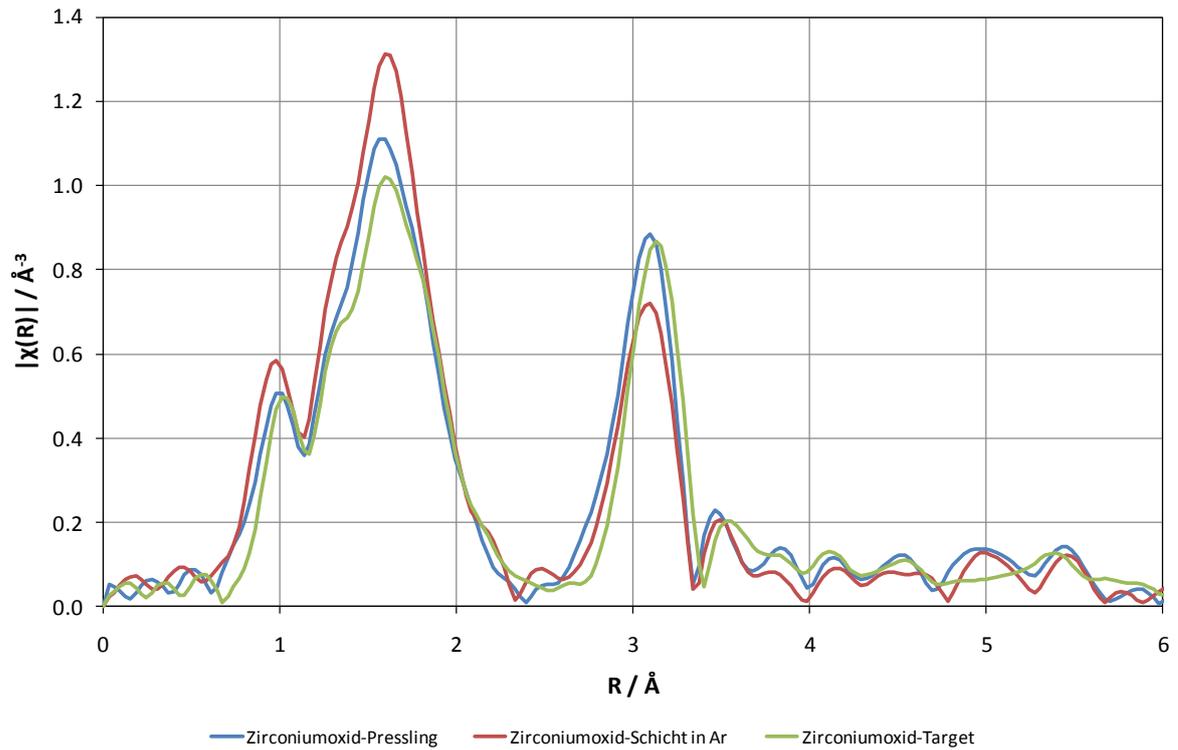


Abbildung 56: Übersicht der gemessenen radialen Verteilungsfunktionen des Zirconiumoxids

Tabelle 27: Gitterparameter des monoklinen ZrO_2 ^[75]

Raumgruppe	Gitterparameter					
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	α	β	γ
$P12_1/c_1$ (Nr. 14)	5.14281(9)	5.20368(4)	5.30971(10)	90°	99.166(6)°	90°

Tabelle 28: Atomlagen des monoklinen ZrO_2 ^[75]

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Zr	4e	0.2777(5)	0.0389(6)	0.2086(6)
O ₁	4e	0.07450(8)	0.3335(6)	0.3454(7)
O ₂	4e	0.4505(6)	0.7556(7)	0.4812(7)

Tabelle 29: Parameter des Fits eines Zirconiumoxid-Presslings

S_0^2	0.832287 ± 0.051051
$\Delta R / \text{\AA}$	0.02382 ± 0.005744
$\sigma_{\text{Zr}}^2 / \text{\AA}^2$	0.005432 ± 0.000432
$\sigma_{\text{O}_1}^2 / \text{\AA}^2$	0.00496 ± 0.001142
$\sigma_{\text{O}_2}^2 / \text{\AA}^2$	0.006861 ± 0.001461
E_{0_1} / eV	-5.618893 ± 0.695134
E_{0_2} / eV	-8.617312 ± 0.937814
E_{0_3} / eV	-7.599697 ± 0.993573

In Abbildung 58 und Abbildung 60 sind die Verteilungsfunktionen und Fits des Targets und der Schicht in Argon abgebildet, zu deren Anpassung das Strukturmodell, welches bereits beim Pressling verwendet wurde und lediglich die Energieverschiebung freigegeben wurde.

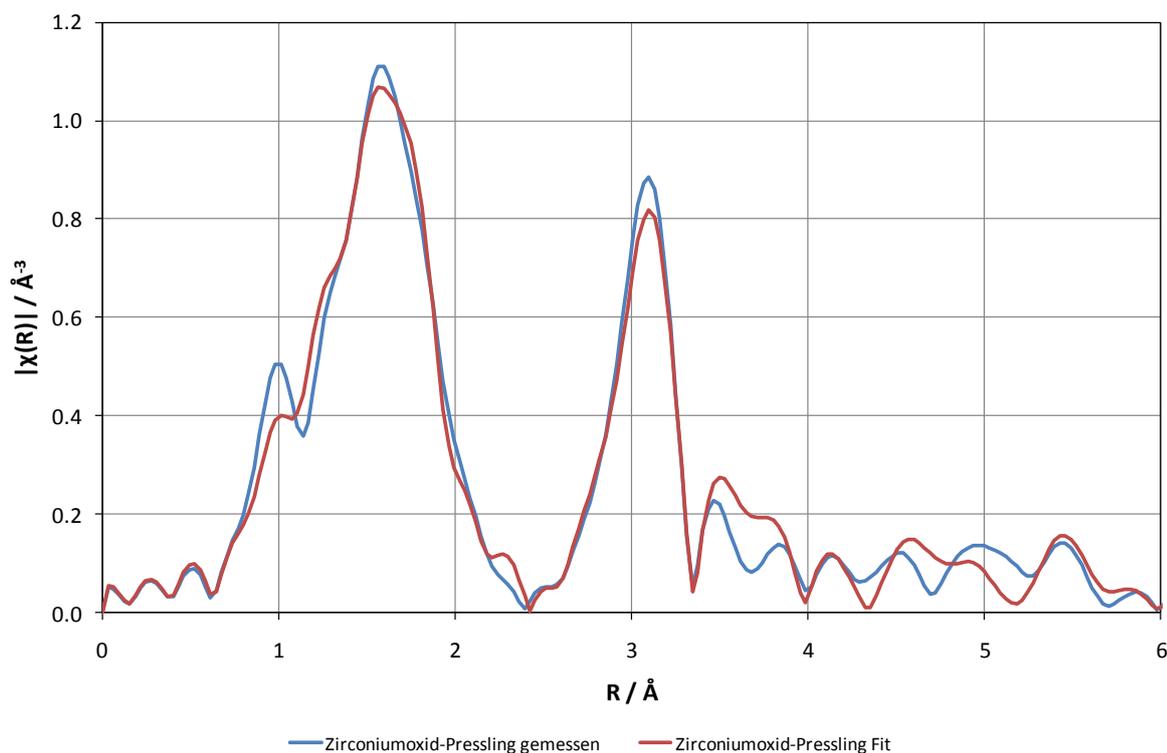


Abbildung 57: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines Zirconiumoxid-Presslings

Um die amorphe Schicht in Sauerstoff anzupassen, wurde analog zu den Hafniumoxid-Schichten die Struktur per *random-walk* ungeordnet, wobei der Fit in Abbildung 59 gezeigt ist. Dabei kann der schwache Peak der zweiten Schale nicht nur an der Amorphizität der

Probe, sondern auch an den verrauschten Daten liegen, da durch den verkürzten Fourier-Transformationsraum Informationen verloren gingen.

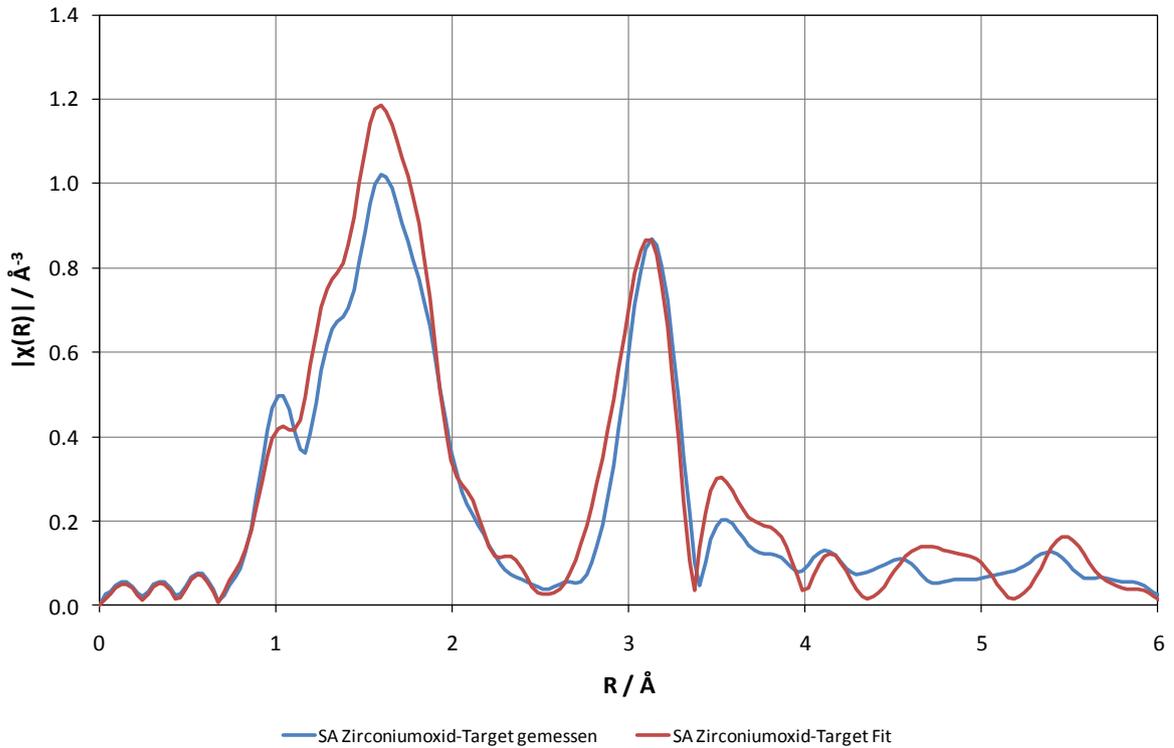


Abbildung 58: Radiale Verteilungsfunktion und Fit eines selbstabsorptionskorrigierten Zirconiumoxid-Targets

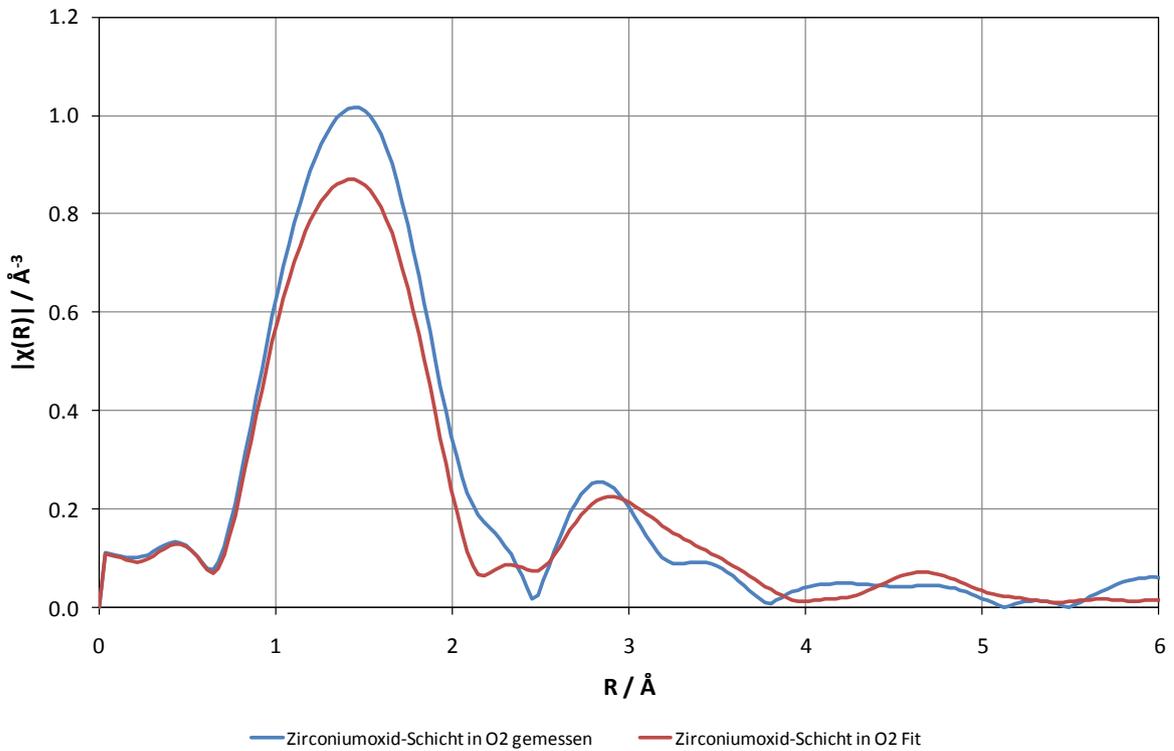


Abbildung 59: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O₂

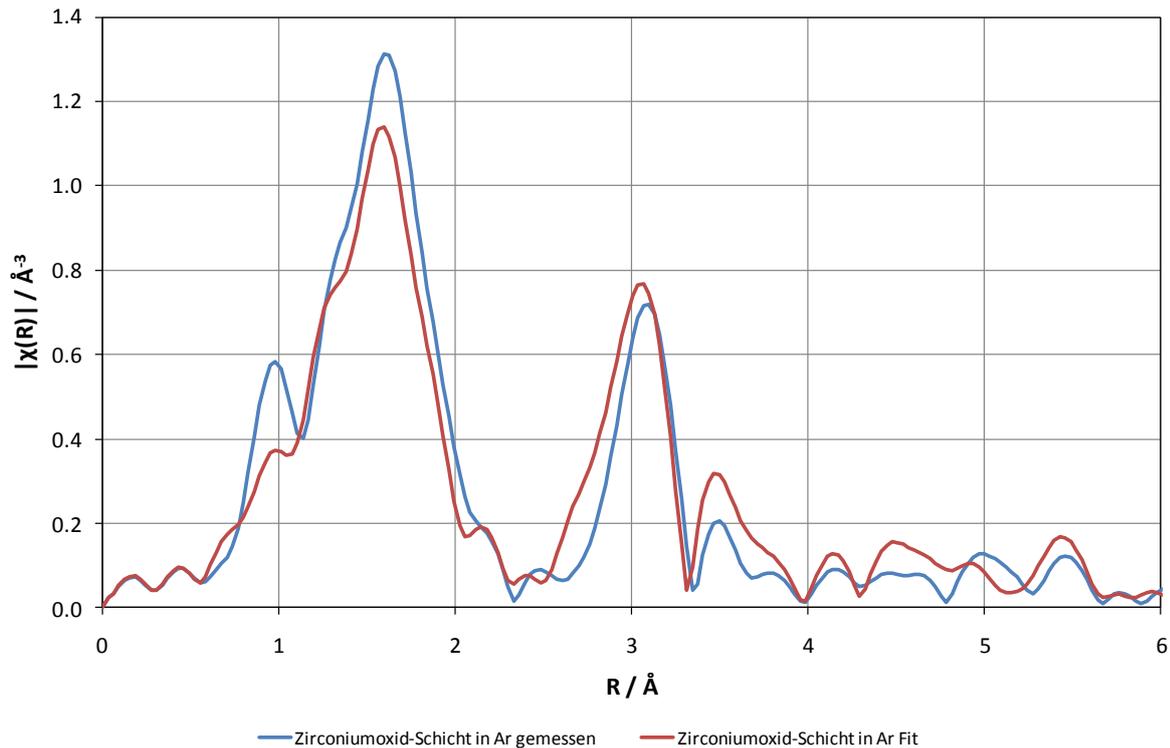


Abbildung 60: Radiale Verteilungsfunktion und Fit einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar

Bei der Betrachtung der Fits fällt auf, dass das Target recht gut mit dem kristallinen Ansatz beschrieben werden kann, während die Anpassung der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht nicht sehr gut ist, was zum einen an der Datenqualität, zum anderen aber an der ungerichteten Suchstrategie der Strukturanpassung liegen dürfte. Auch hier wäre ein Reverse-Monte-Carlo-Ansatz vermutlich zweckdienlicher. Die in Argon abgeschiedene Schicht kann annehmbar durch den kristallinen Ansatz beschrieben werden, aber es ist nicht auszuschließen, dass auch amorphe Anteile in der Schicht vorhanden sind. Somit wäre auch hier eine Zweiphasen-Anpassung auf Verbesserungen hin zu untersuchen.

5.4.5 UV/VIS-Spektroskopie

Der in Abbildung 61 gezeigte Tauc-Plot der beiden Zirconiumoxid-Schichten zeigt, dass beide eine sehr ähnliche Bandlücke von 5.11 eV, für die in O₂, und 5.15 eV, für die in Ar abgeschiedene Schicht, aufweisen. Beide Werte sind jedoch recht weit vom Literaturwert, welcher bei 5.8 eV^[28] liegt, entfernt. Eine mögliche Erklärung wären Verunreinigungen in den Schichten, welche die Bandlücke herabsetzen könnten. Die Ähnlichkeit der beiden Bandlücken könnte dadurch erklärt werden, dass die vorhandenen Verunreinigungen einen

stärkeren Einfluss auf die Bandlücke haben, als ein Unterschied in der Kristallinität oder Stöchiometrie.

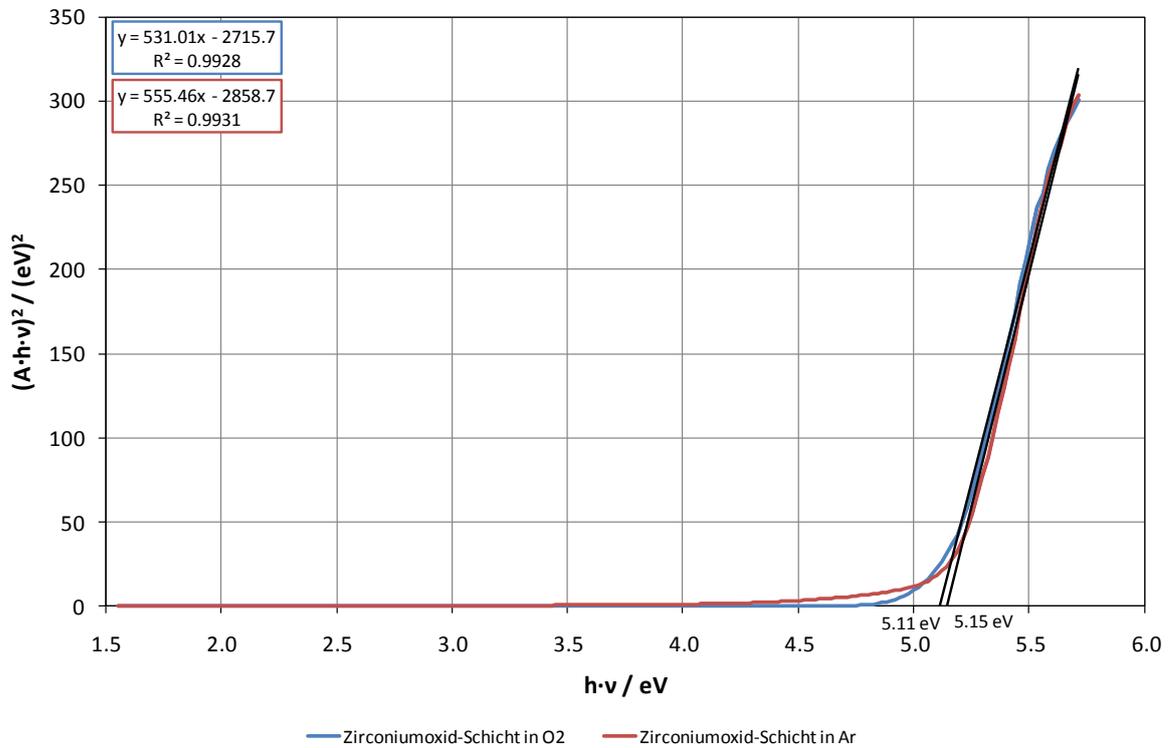


Abbildung 61: Tauc-Plot der Zirconiumoxid-Schichten

5.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 62 zeigt die REM-Aufnahme einer in Sauerstoff synthetisierten Zirconiumoxid-Schicht. Generell weist die Sicht eine recht geringe Rauigkeit auf, ist jedoch stark mit Fremdkörpern beschmutzt, da zunächst andere Messungen an dieser Schicht durchgeführt wurden, und diese so über einige Zeit der Umgebungsluft und den darin enthaltenen Partikeln ausgesetzt war.

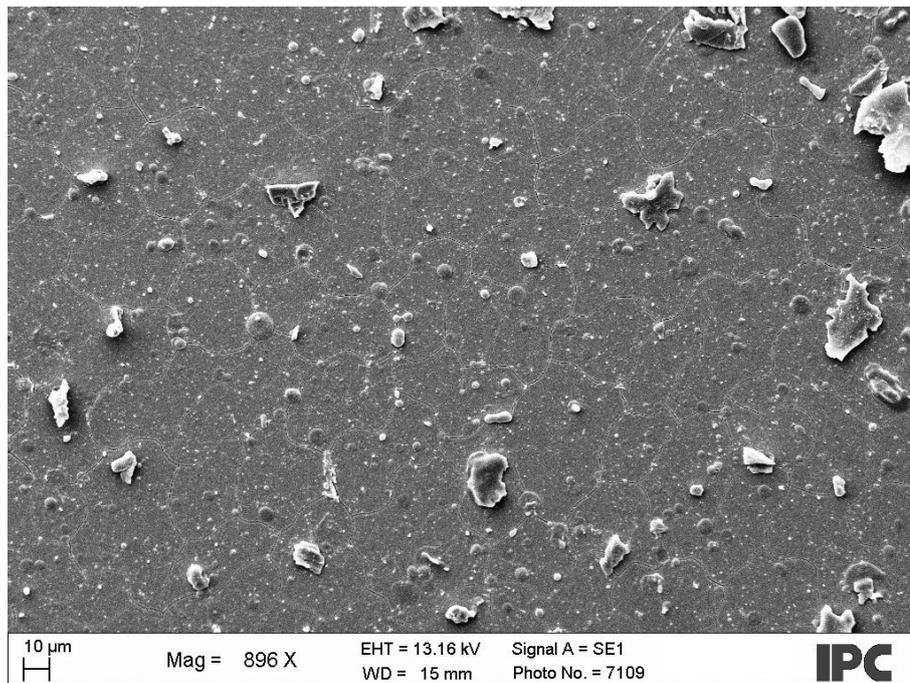


Abbildung 62: REM-Aufnahme einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in O₂

In Abbildung 63 ist die REM-Aufnahme einer Zirconiumoxid-Schicht in Argon abgebildet, welche ein sehr homogenes und ebenes Bild liefert. Zudem weist diese Schicht nahezu keine Fremdkörper auf, da sie aufgrund der Luftempfindlichkeit der schwarzen Zirconiumoxid-Schichten bis zur Aufnahme im Exsikkator gelagert wurde, und so kaum den in der Luft enthaltenen Partikel ausgesetzt war.

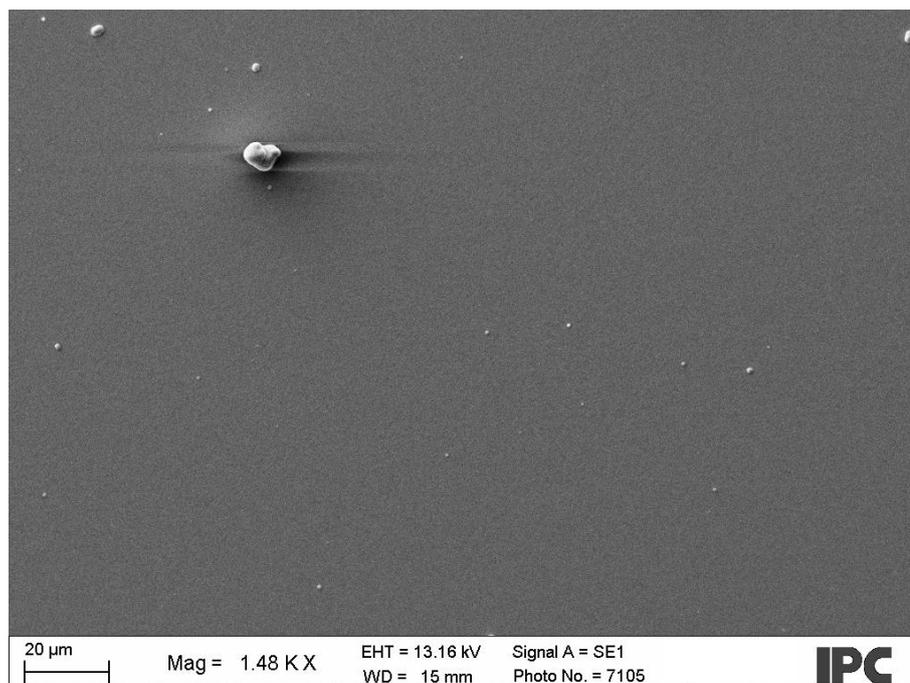


Abbildung 63: REM-Aufnahme einer Zirconiumoxid-Schicht, abgeschieden in Ar

5.4.7 Profilometrie

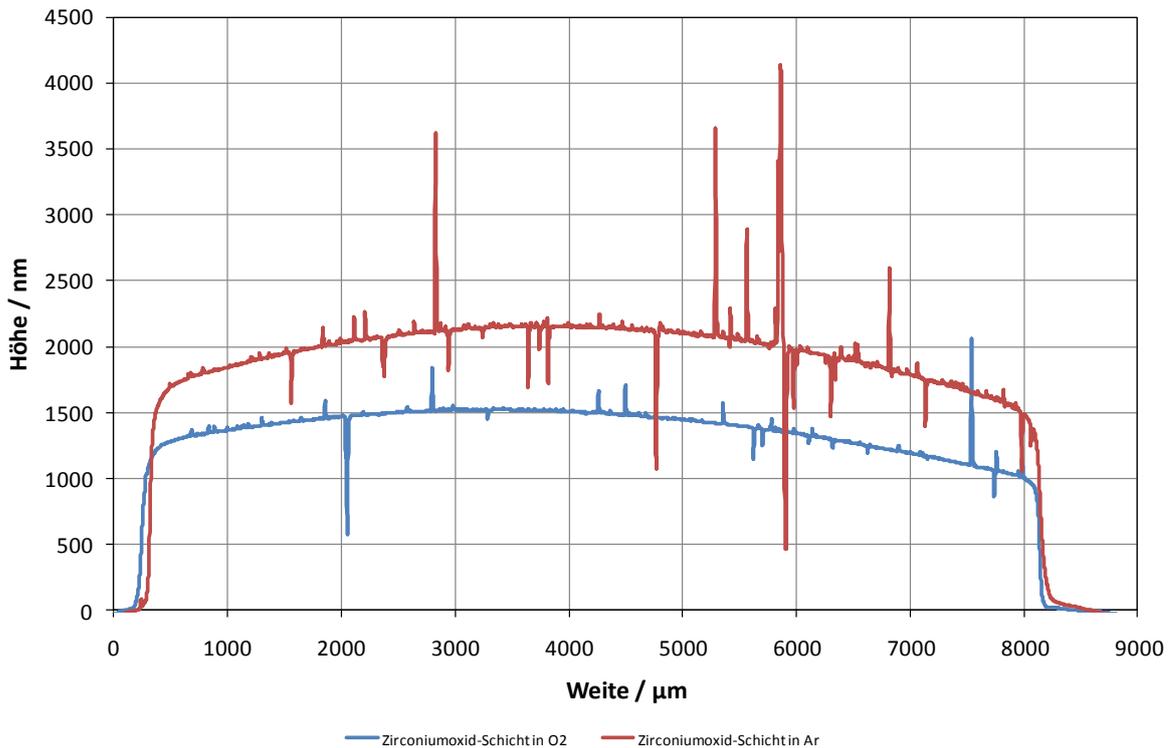


Abbildung 64: Profilogramme der Zirkoniumoxid-Schichten

In Abbildung 64 sind die Profilogramme der Zirkoniumoxid-Schichten gezeigt. Beide Schichten weisen eine recht geringe Rauigkeit auf, zeigen jedoch auch die typische Wölbung und die Messartefakte der anderen Schichten.

5.4.8 Diskussion der Ergebnisse

In den Diffraktogrammen sind beide Targets vollständig kristallin. Zusätzlich weist das bei 900 °C gehaltene Target auch in der radialen Verteilungsfunktion einen gut ausgebildeten zweiten Peak auf, welcher die Kristallinität bestätigt. Das Target, welches nicht bei 900 °C gehalten wurde, weist neben den erwarteten Reflexen der monoklinen Phase auch Reflexe der tetragonalen Phase im Diffraktogramm auf, welche daher rühren, dass das Target oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur gesintert wurde und anschließend nicht genügend Zeit beim Abkühlen hatte, wieder vollständig in die monokline Phase überzugehen. Durch das Halten bei einer Temperatur von 900 °C für einen Tag kann ein Target hergestellt werden, welches vollständig monoklin ist.

Die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht zeigt im Profilogramm keine nennenswerte Rauigkeit, während in der REM-Aufnahme einige Verschmutzungen zu erkennen sind, welche dadurch zu erklären sind, dass vor der REM-Aufnahme einige andere Messungen durchgeführt wurden, so dass die Schicht der Umgebungsluft und den darin enthaltenen Partikeln einige Zeit ausgesetzt war. Im Diffraktogramm sind keine Peaks zu erkennen, was dafür spricht, dass die Schicht amorph ist. Dies wird durch den in der radialen Verteilungsfunktion kaum erkennbaren zweiten Peak gestützt, wobei dies auch durch die geringe Datenqualität hervorgerufen worden sein kann. Auch hier ist die Anpassung über die, per *random-walk* ungeordneten Kristalldaten, annehmbar, aber durchaus verbesserungswürdig. Die Bandlücke kann mit 5.11 eV bestimmt werden, wobei sich ein erheblicher Unterschied zum Literaturwert von 5.8 eV ergibt. Dies kann durch eine Dotierung mit Hafnium erklärt werden, wie sie in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse festgestellt wurde. Zugleich ergibt sich keine nennenswerte Änderung im Zirconium-Sauerstoff-Verhältnis.

Bei der in Argon abgeschiedenen Schicht zeigen die REM-Aufnahme und das Profilogramm eine recht geringe Rauigkeit. Im Diffraktogramm jedoch sind Peaks einer kristallinen Phase zu erkennen, wobei auffällt, dass die Schicht neben einer monoklinen Phase auch Signale einer tetragonalen Phase aufweist, wie sie bereits beim Target, welches nicht auf 900 °C gehalten wurde, zu erkennen sind. Da die Schicht aus ebenjenem Target hergestellt wurde, ist anzunehmen, dass durch Splashing größere Fragmente des Targets auf das Substrat übertragen wurden und so die Kristallstruktur zumindest teilweise erhalten blieb. Aus der radialen Verteilungsfunktion kann, im Vergleich mit einem kristallinen Standard, geschlossen werden, dass neben der kristallinen Phase auch eine amorphe Phase in der Schicht existiert. Dies erklärt auch die nicht zufriedenstellende Anpassung der Verteilungsfunktion durch eine geordnete Kristallstruktur. Für diese Problemstellung ist ein Modell vonnöten, dass neben einer amorphen auch mindestens eine, eventuell auch zwei kristalline Phasen gleichzeitig beschreiben kann. Die Bandlücke ist mit 5.15 eV derjenigen der Sauerstoffschicht sehr ähnlich, so dass anzunehmen ist, dass die Dotierung mit Hafnium, welche auch hier zu finden ist, einen erheblich größeren Einfluss auf die Bandlücke hat als eine andere strukturelle Ordnung. Auch bei dieser Schicht ist eine Änderung der Stöchiometrie nur in sehr geringem Umfang feststellbar.

6. Zusammenfassung

Mit den in dieser Diplomarbeit durchgeführten Synthesen konnten keine amorphen Ceroxid-Schichten dargestellt werden. Alle untersuchten Schichten waren zumindest teilkristallin (kubische Ceroxid-Phase). Allerdings zeigen die EXAFS-Daten, dass neben der kristallinen auch eine amorphe Phase vorliegen könnte. Eine andere Erklärung wäre ein einphasiges System, bei dem die kristalline Struktur eine gewisse Disorder aufweist. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten konnte die Zusammensetzung der Ceroxid-Schichten nicht ermittelt werden. Dies könnte auf die recht rauen Schichtoberflächen zurückgeführt werden. Die Bandlücke liegt bei beiden Schichten mit Werten von 3.25 eV (in Sauerstoff abgeschieden) und 3.30 eV (in Argon abgeschieden) sehr nah am Literaturwert von 3.20 eV, so dass hier keine Veränderung erreicht werden konnte.

Im Falle des Hafniumoxids konnten amorphe Schichten mit unterschiedlichen Stöchiometrien hergestellt werden. Dabei konnte die Zusammensetzung der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht als stöchiometrisch ermittelt werden. Die Zusammensetzung der in Argon abgeschiedenen Schicht zeigt mit $\text{HfO}_{1.8}$ einen deutlichen Sauerstoffunterschuss auf. Aus den EXAFS-Daten konnten jedoch aufgrund der ungerichteten Suchstrategie des *random-walk*-Algorithmus keine Strukturinformationen gewonnen werden. Bei der Bandlücke liegt die in Sauerstoff abgeschiedene, farblose Schicht mit 5.78 eV nah am Literaturwert von 5.7 eV für kristallines und stöchiometrisches HfO_2 . Die in Argon abgeschiedene, schwarze Schicht weist hingegen mit einer Bandlücke von 5.20 eV einen deutlichen Unterschied zum Literaturwert auf.

Beim Zirconiumoxid konnte zwar eine amorphe Schicht in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden, diese unterschied sich in ihrer Stöchiometrie jedoch nicht nennenswert von der in Argon hergestellten, kristallinen Schicht. Dabei waren beide Schichten im Rahmen der Messgenauigkeit stöchiometrisch. Interessant ist dabei, dass die in Argon abgeschiedene Schicht schwarz war, während die in Sauerstoff abgeschiedene Schicht farblos verblieb. Die Bandlücke der in Sauerstoff abgeschiedenen Schicht liegt mit 5.11 eV nah bei der Bandlücke der in Argon abgeschiedenen Schicht mit einem Wert von 5.15 eV. Beide Werte unterscheiden sich stark vom Literaturwert von 5.8 eV. Wie die Elementaranalyse zeigt, befinden sich Spuren von Hafnium in den Dünnschichten, welche die Herabsetzung der Bandlücke erklären könnten. Dabei scheint die Verunreinigung mit Hafnium einen größeren Einfluss auf die Bandlücke zu haben, als die Kristallinität der Probe. Im Falle der in Argon

abgeschiedenen, kristallinen Schicht fällt auf, dass diese neben der monoklinen noch eine tetragonale Phase besitzt. Interessant dabei ist, dass auch das Target, aus welchem die Schicht hergestellt wurde, diese tetragonale Phase aufweist.

Die trotz Raumtemperatur auftretende Kristallinität und die vom Target offenbar übernommene Kristallstruktur könnten dadurch erklärt werden, dass bei der Herstellung der Dünnschichten mittels PLD das sogenannte Splashing auftrat, infolge dessen größere Fragmente des Targets auf das Substrat übertragen wurden. Diese Fragmente könnten die Kristallstruktur des Targets besitzen und so auf die Schicht übertragen. Eine mögliche Erklärung für die morphologischen und strukturellen Unterschiede zwischen den in Sauerstoff und den in Argon hergestellten Schichten könnte darin liegen, dass Argon im Vergleich zu Sauerstoff eine deutlich höhere Masse besitzt und so die leichteren Teilchen im Plasma stärker ablenken kann. Dies würde dazu führen, dass in einer Argonatmosphäre verhältnismäßig weniger leichte Teilchen das Substrat erreichen und die Schicht so aus einem größeren Anteil schwererer Partikel aufgebaut wird.

7. Ausblick

Da die Herstellung amorpher Dünnschichten des Ceroxids und Zirconiumoxids nur bedingt gelingen, sind hier weitere Parameter der PLD-Synthese auf ihre Wirkung zu testen. Auch für die Einstellung einer Nicht-Stöchiometrie müssen andere Parameter in diesen Systemen gefunden werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten.

Für die Strukturermittlung vollständig amorpher Schichten ist es nötig, eine Anpassungsmethode zu wählen, welche in der Lage ist, die Atome der Kristallstruktur gezielt zu verschieben, um die Struktur und die daraus berechnete radiale Verteilungsfunktion an die gemessenen Daten anzupassen. Zu diesem Zweck könnte eine Reverse-Monte-Carlo-Rechnung verwendet werden. Ist die Anpassung an amorphe Daten erst einmal gelungen, so können aus den angepassten Kristalldaten Strukturinformationen wie Koordinationszahlen und Bindungslängen bestimmt werden.

Um auch Systeme, welche aus mehr als einer Phase bestehen, anzupassen, ist ein Modell nötig, welches mehrere Phasen (kristalline und amorphe gleichermaßen) gleichzeitig anpassen kann. Die Frage nach den Strukturinformationen amorpher und gemischter Systeme bleibt zu diesem Zeitpunkt noch offen.

8. Literaturverzeichnis

- [1]: W. Bensch & J. Breu, *Antrag auf Einrichtung eines Schwerpunktprogramms - Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen*, **2007**.
- [2]: M. Wuttig *et al.*, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 122-128.
- [3]: A. V. Kolobov *et al.*, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 703-708.
- [4]: Alfa Aesar GmbH & Co.KG, *Sicherheitsdatenblatt CeO₂*, **11.06.2010**.
- [5]: Merck, *Sicherheitsdatenblatt CeO₂*, **14.07.2004**.
- [6]: S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe & A. Kasuya, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94, 3654-3656.
- [7]: M. Hirano & E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 777-780.
- [8]: H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2008**, 29, 545-547.
- [9]: P. Singh & M. S. Hegde, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3337-3345.
- [10]: M. A. Panhans & R. N. Blumenthal, *Solid State Ionics*, **1993**, 60, 279-298.
- [11]: D. Q. Shi, M. Ionescu, T. M. Silver & S. X. Dou, *Physica C*, **2003**, 384, 475-481.
- [12]: B. Hirschauer, G. Chiaia, M. Göthelid & U. O. Karlsson, *Thin Solid Films*, **1999**, 348, 3-7.
- [13]: J. Kaspar, P. Fornasiero & M. Graziani, *Catal. Today*, **1999**, 50, 285-298.
- [14]: A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro & G. Dolcetti, *Catal. Today*, **1999**, 50, 353-367.
- [15]: V. D. Kosynkin *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 303-304, 421-425.
- [16]: S. Abanades & G. Flamant, *Solar Energy*, **2006**, 80, 1611-1623.
- [17]: Alfa Aesar GmbH & Co.KG, *Sicherheitsdatenblatt HfO₂*, **12.06.2010**.
- [18]: G. D. Wilk, R. M. Wallace & J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 5243-5275.
- [19]: A. F. Holleman & E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, (de Gruyter, Berlin), **1995**.
- [20]: J. Sundqvist, A. Hårsta, J. Aarik, K. Kukli & A. Aidla, *Thin Solid Films*, **2003**, 427, 147-151.
- [21]: H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2008**, 29, 124.

- [22]: K. R. Whittle, G. R. Lumpkin & S. E. Ashbrook, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 512-521.
- [23]: M. Kappa, M. Ratzke & J. Reif, *Solid State Phenomena*, **2005**, 108-109, 723-728.
- [24]: D.-Y. Cho, C. H. Min, J. Kim, S. J. Oh & M. G. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 253510.
- [25]: M. Rinkiö, A. Johansson, G. S. Paraoanu & P. i. Törmä, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 643-647.
- [26]: Omega Engineering, *Very High Temperature Exotic Thermocouple Probes*, <http://www.omega.co.uk/>.
- [27]: Alfa Aesar GmbH & Co.KG, *Sicherheitsdatenblatt ZrO₂*, **11.06.2010**.
- [28]: J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2000**, 18, 1785-1791.
- [29]: P. Li, I.-W. Chen & J. E. Penner-Hahn, *Physical Review B*, **1993**, 48, 10063-100073.
- [30]: E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, (de Gruyter, Berlin), **2002**.
- [31]: H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2007**, 28, 498.
- [32]: J. D. McCullough & K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, **1959**, 12, 507-511.
- [33]: P. Li, I.-W. Chen & J. E. Penner-Hahn, *Physical Review B*, **1993**, 48, 10074-10081.
- [34]: G. E. Rush, A. V. Chadwick, I. Kosacki & H. U. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 9597-9606.
- [35]: N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76, 563-588.
- [36]: D. L. Porter, A. G. Evans & A. H. Heuer, *Acta Metall.*, **1979**, 27, 1649-1654.
- [37]: A. G. Evans & R. M. Cannon, *Acta Metall.*, **1986**, 34, 761-800.
- [38]: P. Papaspyridakos & K. Lal, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **2008**, 100, 165-172.
- [39]: K. Nassau, *Gems made by man*, 1. Auflage, (Chilton Book Co), **1980**.
- [40]: H. Krischner, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, (Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden), **1994**.
- [41]: Horst Frank / Phrood / Anony, *Electromagnetic Wave Spectrum*, **2008**, <http://commons.wikimedia.org>.
- [42]: B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo), **1986**.
- [43]: P. Tipler, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg), **2007**.

- [44]: J. Brendt, *In situ XAS-Messungen am Ga₂O₃-GaN-Phasensystem*, Diplomarbeit, RWTH Aachen University, **2007**.
- [45]: Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, www.desy.de.
- [46]: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, www.hASYLAB.de.
- [47]: H. Winnick, G. Brown, K. Halbach & J. Harris, *Phys. Today*, **1981**, *34*, 50-63.
- [48]: A. Bianconi, M. Dell'Ariceia, P. J. Durham & J. B. Pendry, *Physical Review B*, **1982**, *26*, 6502.
- [49]: D. C. Koningsberger & R. Prins, *X-Ray Absorption*, (Wiley-Interscience, New York), **1988**.
- [50]: A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.*, **1980**, *6*, 392-418.
- [51]: P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, (Wiley-VCH), **2004**.
- [52]: M. Bauer, *Röntgenabsorptionsspektroskopie an nach dem Sol-Gel-Prozess hergestellten Übergangsmetalloxiden*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2003**.
- [53]: H. H. Johann, *Z. Physik*, **1931**, *69*, 185-206.
- [54]: E. R. Wölfel, *J. Appl. Crystallogr.*, **1983**, *16*, 341-348.
- [55]: F. Stöckmann, *Naturwiss.*, **1949**, *36*, 82-86.
- [56]: P. A. Glasow, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **1984**, *226*, 17-25.
- [57]: S. W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **1920**, *33*, 222.
- [58]: J. C. M. Brentano, *Proc. Phys. Soc.*, **1937**, *49*, 61.
- [59]: STOE & Cie GmbH, *Brochure of the Theta-Theta diffractometer*, www.stoe.com.
- [60]: J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, (Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden), **1995**.
- [61]: M. von Ardenne, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1938**, *109*, 553-572.
- [62]: W. P. Rehbach, *Grundlagen der Abbildung und Analyse im Rasterlektronenmikroskop*, www.gfe.rwth-aachen.de.
- [63]: E. Suzuki, *Journal of Microscopy*, **2002**, *208*, 153-157.
- [64]: S. Richter, *Grundlagen und Anwendungen in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse*, www.gfe.rwth-aachen.de.

- [65]: T. E. Everhart & R. F. M. Thornley, *J. Sci. Instr.*, **1960**, 37, 246-248.
- [66]: G. I. Goldstein *et al.*, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, (Plenum Press, New York), **1981**.
- [67]: R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (John Wiley and Sons, Hoboken), **2007**.
- [68]: B. Chrisey & G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (John Wiley and Sons, New York), **1994**.
- [69]: K. H. Meß, *MOSTAB und D-MOSTAB, ein Vergleich*, **1998**.
- [70]: Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie GFE, www.gfe.rwth-aachen.de.
- [71]: Department of Physics (The Chinese University of Hong Kong), <http://www.phy.cuhk.edu.hk/>.
- [72]: Oxford Instruments, *INCA Energy - 25 reasons to choose this solution for EDS on the SEM*, **2007**.
- [73]: M. Newville, P. Līviņš, Y. Yacoby, J. J. Rehr & E. A. Stern, *Physical Review B*, **1993**, 47, 14126-14131.
- [74]: P. Bouvier, E. Djurado, C. Ritter, A. J. Dianoux & G. Lucazeau, *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3, 647-654.
- [75]: C. Jovalekic, M. Zdujic, D. Poleti, L. Karanovic & M. Mitric, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 1321-1329.
