

**Untersuchung der Struktur,
Stöchiometrie und Stabilität von
Bariumzirkonat-Dünnschichten,
hergestellt mittels der Methode der
gepulsten Laserdeposition**

Bachelorarbeit

vorgelegt von

Annalena Schriever

aus Aachen

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

Aachen, im Juli 2009

Die vorliegende Bachelorarbeit wurde vom 14. April 2009 bis zum 14. Juli 2009 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I des Instituts für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen unter der Leitung von Herrn Professor Martin angefertigt.

Danke...

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

... Herrn Prof. Martin für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung!

... dem GFE für die EPMA-Analysen!

... Herrn Dr. Jianxin Yi für die GC-Untersuchungen!

... Frau Resi Zaunbrecher und Herrn PD Dr. Michael Schröder für die REM-Aufnahmen!

... dem HASYLAB für die Gewährung der Messzeit und Herrn Edmund Welter für die Betreuung an der Beamline!

... Tobias, Jochen und Artjom für die Unterstützung bei der HASYLAB-Messzeit!

... allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Hilfestellungen!

... meiner Familie und meinen Freunden für Ausgleich, Ermunterung und Beratung!

... Jochen für die motivierende, geduldige Unterstützung und die umfassende Betreuung!

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung.....	1
2. Grundlagen.....	1
2.1 Bariumzirkonat.....	1
2.2 Pulsed Laser Deposition.....	2
2.2.1 Funktionsweise.....	2
2.2.2 Einfluss der Prozessparameter auf Struktur und Stöchiometrie.....	3
2.3 Mikrosondenelementaranalyse.....	3
2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	3
2.4.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung.....	4
2.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	4
2.4.3 XANES und EXAFS.....	6
2.4.4 Aufarbeitung der Rohdaten.....	7
2.4.5 Theorie der EXAFS-Oszillationen.....	10
2.4.6 Modellierung amorpher Strukturen.....	11
2.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	13
3. Aufgabenstellung.....	14
4. Experimenteller Teil.....	15
4.1 Synthese des BaZrO₃-Targets.....	15
4.2 Synthese der PLD-Dünnschichten.....	15
4.3 Mikrosondenelementaranalyse.....	16
4.4 XAS-Messungen.....	16
4.4.1 Synchrotron und Beamline.....	16
4.4.2 Aufbau des XAS-Experiments.....	17
4.4.3 Durchführung der XAS-Messungen.....	17
4.4.4 Auswertung der XAS-Daten.....	18
4.4.5 Modellierung der amorphen Strukturen	18
4.4.6 Berechnung der theoretischen EXAFS-Spektren.....	19

4.5 Untersuchungen zur Stabilität.....	19
4.5.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	19
4.5.2 Experimente zur Reaktivität der BaZrO ₃ -Schichten.....	20
4.5.3 Gaschromatographie.....	20
5. Ergebnisse und Diskussion.....	20
5.1 Synthese des Targets.....	20
5.2 Beschaffenheit der PLD-Schichten.....	21
5.3 Stöchiometrieuntersuchungen.....	22
5.4 Strukturuntersuchungen.....	22
5.4.1 XAS-Spektren.....	22
5.4.1.1 XAS-Spektren von kristallinem BaZrO ₃	22
5.4.1.2 XAS-Spektren der unter O ₂ synthetisierten Schichten.....	23
5.4.1.3 XAS-Spektren der unter Ar synthetisierten Schichten.....	24
5.4.1.4 Übersicht über die XAS-Spektren.....	25
5.4.2 Strukturmodellierung und Anpassung.....	26
5.4.2.1 Modellierung des kristallinen Standards.....	26
5.4.2.2 Modellierung der Proben großer Kristallinität.....	28
5.4.2.3 Modellierung der amorphen Proben.....	33
5.5 Stabilitätsuntersuchungen.....	38
5.5.1 Auswertung der REM-Aufnahmen.....	39
5.5.2 Ergebnisse der Experimente zur Reaktivität.....	42
5.5.3 Resultat der Gaschromatographie.....	42
5.5.4 Lagerung und Transport.....	44
5.5.5 Optimierung der PLD-Prozessparameter.....	44
6. Zusammenfassung.....	45
7. Ausblick.....	46
8. Literaturverzeichnis.....	47
9. Abkürzungsverzeichnis.....	48

1. Einführung

Als temperaturbeständiger, chemisch relativ inerte Werkstoff findet Bariumzirkonat (BaZrO_3) zahlreiche Anwendungen, so z.B. in Wärmedämmschichten in der Luftfahrttechnik und als Tiegelmateriale für Reaktionen mit korrosiven Oxidschmelzen. Eine noch bedeutendere Rolle kommt BaZrO_3 in der Brennstoffzellentechnologie zu, in der es aufgrund seiner guten Protonenleitfähigkeit ein attraktives Elektrolytmateriale darstellt. Ferner wird momentan die potentielle Eignung von BaZrO_3 als Sensormateriale für die Detektion von Luftfeuchtigkeit diskutiert ^[1].

Vor diesem Hintergrund wurden die Eigenschaften von BaZrO_3 in seiner kristallinen Modifikation bislang intensiv untersucht. Im Bereich der amorphen Modifikationen hingegen besteht noch großer Forschungsbedarf. Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von amorphen Proben ergeben sich dadurch, dass viele der konventionell zur Strukturaufklärung verwendeten Methoden nur kristalline Strukturen erfassen können. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl: X-Ray Absorption Spectroscopy; kurz: XAS) die Untersuchung der Nahordnung sowohl von kristallinen als auch von amorphen Proben. Über die sich nach der Messung anschließende Modellierung, z.B. die Anpassung der theoretischen an die experimentell ermittelten XAS-Daten, können strukturelle Informationen gewonnen werden.

Eine Möglichkeit BaZrO_3 -Dünnschichten verschiedener Struktur und Stöchiometrie herzustellen bietet die Methode der gepulsten Laserdeposition (engl: Pulsed Laser Deposition; kurz: PLD).

PLD-Synthesen haben gezeigt, dass BaZrO_3 -Dünnschichten an Luftatmosphäre zum Teil nicht stabil sind. Für die weitere Charakterisierung von amorphem BaZrO_3 ist es jedoch erforderlich die Proben an Luft handhaben zu können. Folglich besteht die Notwendigkeit aufzudecken, welche Reaktion an Luft einsetzt, um diese dann unterdrücken zu können.

2. Grundlagen

2.1 Bariumzirkonat

BaZrO_3 kristallisiert im Perowskit-Typ (s. Abbildung 1) mit einer Gitterkonstanten von $0,4193 \text{ nm}$ ^[1]. Im Zentrum der kubischen Elementarzelle befindet sich ein Ba^{2+} -Ion, das von acht Zr^{4+} -Ionen auf den Ecken der Zelle koordiniert ist, während sich zwölf O^{2-} -Ionen auf den Kantenmitten befinden.

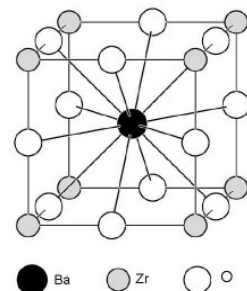


Abbildung 1 : Perowskit-Struktur von BaZrO_3 (nachgezeichnet nach ^[2])

Neben dem hohen Schmelzpunkt $T_m \approx 2600\text{ °C}$, einer geringen Wärmeleitfähigkeit und einem kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten weist das Material vor allem gute Protonenleitfähigkeit auf^[1]. Daher findet BaZrO_3 häufig Verwendung in oxidkeramischen Brennstoffzellen (engl.: Solid Oxide Fuel Cells; kurz: SOFC)^[3].

2.2 Pulsed Laser Deposition

2.2.1 Funktionsweise

Die Methode der gepulsten Laserdeposition (engl.: Pulsed Laser Deposition, kurz: PLD) ist ein Depositionsverfahren zur Herstellung von Dünnschichten.

Eine PLD-Anlage besteht aus einer Hochvakuumkammer, in der ein gepulster Laserstrahl auf ein rotierendes Target trifft (s. Abbildung 2). Beim stöchiometrischen Verdampfen des Targetmaterials entsteht ein Plasma.

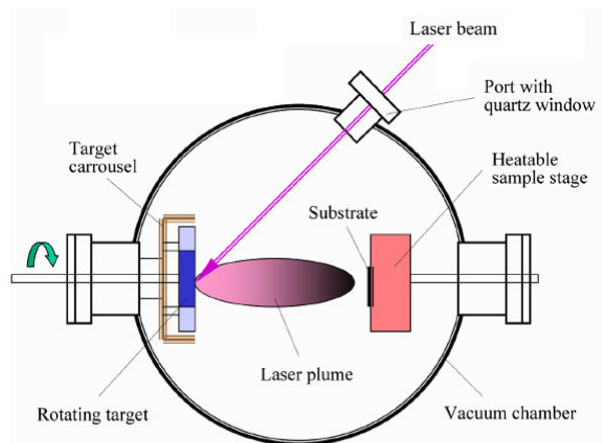


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer PLD-Anlage

Plasmen sind elektrisch leitende Gase, die Elektronen, Ionen, Cluster und je nach Bedingungen auch ungeladene Atome und Moleküle beinhalten. Wegen der elektronischen Anregung der Gasteilchen weisen viele Plasmen ein charakteristisches Leuchten auf. Das Plasma des Targetmaterials breitet sich aufgrund von Coulomb-Abstoßungen und dem Rückprall von der Targetoberfläche vertikal zur Targetoberfläche in Richtung des Substrats aus. Die räumliche Verteilung des Plasmas hängt u.a. vom Druck des Prozessgases ab, wobei sich die Dichteverteilung des Plasmas mit einer $\cos^n(x)$ -Funktion beschreiben lässt^[4].

Trifft das Plasma auf das Substrat, scheidet sich das Targetmaterial am Substrat ab. Zur Beschreibung des Schichtenwachstums existieren u.a. folgende Modelle^[4].

Für langsames Schichtenwachstum liefert das Modell des Inselwachstums (Volmer-Weber-Wachstum) eine gute Beschreibung. Demnach diffundieren am Substrat abgeschiedene Teilchen auf der Substratoberfläche, bis sie auf andere Teilchen treffen. Sie verbinden sich zu einer Insel und diffundieren nun aufgrund der größeren Masse verlangsamt. Es folgen weitere Anlagerungen, bis sich Inseln verbinden und schließlich geschlossene Schichten bilden. Einen weiteren idealisierten Mechanismus stellt das Lagenwachstum (Frank-van-der-Merve-Wachstum) dar, bei dem angenommen wird, dass die Schichten in Monolagen wachsen. Bei

epitaxialem Wachstum wird die kristalline Struktur des Substrats auf die wachsende Schicht übertragen. Dabei spielt die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten von Substrat und Schicht eine entscheidende Rolle für den Wachstumsmechanismus. Bei großen Differenzen (großes Lattice Mismatch) wird das Wachstum durch die Spannung an der Grenzfläche bestimmt und die wachsenden Schichten weisen große Defektkonzentrationen auf.

2.2.2 Einfluss der Prozessparameter auf Struktur und Stöchiometrie

Neben zahlreichen Prozessparametern spielen besonders die Temperatur des Substrats sowie die Wahl des Prozessgases eine entscheidende Rolle für die Struktur und Stöchiometrie der erzeugten Schichten.

So weisen die Filme, die bei höherer Substrattemperatur hergestellt wurden, eine größere Kristallinität auf, weil eine bessere Diffusion der Eduktteilchen auf der Substratoberfläche möglich ist^[4].

Auf die Stöchiometrie der Schichten kann über das Prozessgas Einfluss genommen werden. Unter O₂ hergestellte Oxiddünnschichten sind in der Regel stöchiometrisch, während unter reduzierender Atmosphäre (Ar, N₂) synthetisierte Oxide meist ein Sauerstoffdefizit aufweisen, also unterstöchiometrisch sind^[4].

2.3 Mikrosondenelementaranalyse

Eine Methode zur Ermittlung der Stöchiometrie von Dünnschichten ist die Mikrosondenelementaranalyse (engl: Electron Probe Microanalysis; kurz: EPMA). Hierbei werden Elektronen in der Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl angeregt. Im Anschluss wird die resultierende charakteristische Röntgenstrahlung detektiert^[5]. Über die Wellenlängen der Fluoreszenzstrahlung können die Bestandteile einer Probe so qualitativ bestimmt werden. Nach Kalibrierung mit Proben bekannter Zusammensetzung können darüber hinaus die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Probe ermittelt werden^[6].

2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Festkörpern eignet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: X-ray Absorption Spectroscopy; kurz: XAS). Im Gegensatz zu den verbreiteten Methoden zur Strukturaufklärung, wie z.B. der Röntgendiffraktometrie, können mittels XAS auch amorphe Strukturen analysiert werden.

2.4.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist hochenergetische elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-12} m, d.h. Energien von 0,1-250 keV. Sie kann zum einen durch Elektronenübergänge elementspezifischer Wellenlängen hervorgerufen werden, zum anderen durch die Beschleunigung von geladenen Teilchen^[7].

In einer Röntgenröhre werden Elektronen aus der Kathode, einer Glühelektrode, freigesetzt und durch Anlegen einer Spannung zur Anode hin beschleunigt. Wenn sie auf das Anodenmaterial treffen, werden sie stark abgebremst und emittieren ein kontinuierliches Spektrum von Bremsstrahlung. Darüber hinaus werden Rumpfelektronen aus den Atomen der Anode ins Kontinuum angeregt. Wenn diese Elektronenlöcher im Inneren der Atome durch Elektronen höherer Schalen aufgefüllt werden, wird elementspezifische Fluoreszenzstrahlung, die charakteristische Röntgenstrahlung, emittiert^[8].

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Strahlung hoher Intensitäten und günstiger Polarisationsseigenschaften bieten Synchrotrons^[9]. Ein Synchrotron ist ein Teilchenbeschleuniger, in dem ein Teilchenstrahl (meist ein Elektronen- oder Positronen-Strahl) mit Magneten abgelenkt wird. Dabei wird Strahlung bis zu einem maximalen Energiewert im gesamten elektromagnetischen Spektrum emittiert.

2.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Trifft ein Röntgenquant auf Materie, kann es zu verschiedenen Wechselwirkungen kommen. Relevant für die XAS ist dabei vor allem die Photoabsorption, bei der die gesamte Energie des Röntgenquants auf ein Rumpfelektron der K- oder L-Schale übertragen wird, sodass das Elektron in unbesetzte Orbitale angeregt oder aus dem Atomverbund herausgeschlagen wird und das Röntgenquant vernichtet wird^[10] (s. Abbildung 3).

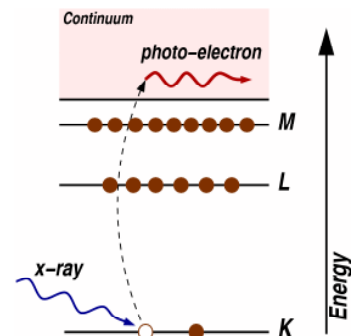


Abbildung 3: Prozess der Photoabsorption^[11]

Durch diesen inneren Photoeffekt entsteht eine messbare Differenz in der Intensität der Röntgenstrahlung vor und hinter der Probenmaterie. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau eines XAS-Experiments. Röntgenstrahlung wird im Synchrotron erzeugt und durchläuft einen Monochromator, bei dem die gewünschte Wellenlänge der Strahlung eingestellt wird. Nach einer Messung der ursprünglichen Intensität I_0 trifft der Röntgenstrahl auf die Probe. Hinter der Probe wird die verminderte Intensität I_1 gemessen. Misst man in Fluoreszenzgeometrie, so befindet sich die Probe in einem 45° -Winkel relativ zum Strahl und

senkrecht zum Strahlengang angeordnet befindet sich ein Detektor, der die Intensität der Fluoreszenzstrahlung I_f erfasst. Dabei macht man sich zu Nutze, dass das System nach der elektronischen Anregung u.a. durch Aussenden von Fluoreszenz-Strahlung relaxiert^[12].

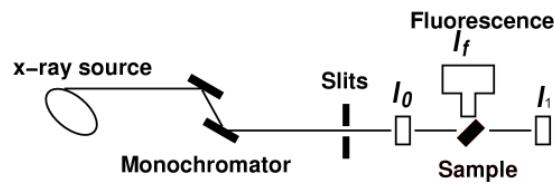


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines XAS-Experiments^[11]

Die Absorption in der Probe folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz^[11]:

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

I : Intensität vor der Probe

I_0 : Intensität nach der Probe

μ : Absorptionskoeffizient

d : Absorptionsdicke

Der Absorptionskoeffizient μ errechnet sich nach Gleichung (2).

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_1} \quad (2)$$

Der durch Fluoreszenzmessungen bestimmbare Absorptionskoeffizient ist definiert als das Verhältnis von der Fluoreszenz-Intensität I_f zur Eingangsintensität I_0 .

$$\mu_f = \frac{I_f}{I_0} \quad (3)$$

Nach einer Absorptionskorrektur, die die durch die Schichtdicke der Probe absorbierte Fluoreszenzstrahlung berücksichtigt, sind Transmissionsspektren und Fluoreszenzspektren äquivalent.

Durch Auftragung des Absorptionskoeffizienten der Probe gegen die Energie der Röntgenstrahlung erhält man das entsprechende Röntgenabsorptionsspektrum (s. Abbildung 5).

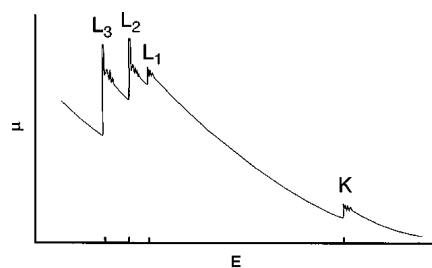


Abbildung 5: Schematischer Verlauf eines XAS-Spektrums^[13]

Aus diesem lässt sich erkennen, dass der Absorptionskoeffizient mit steigender Energie der Röntgenstrahlung sinkt. Es gilt in Näherung folgende Abhängigkeit^[11]:

$$\mu \approx \frac{\rho \cdot Z^4}{A \cdot E^3} \quad (4)$$

ρ : Dichte

Z : Ordnungszahl

A : Molmasse

E : Energie der Röntgenstrahlung

Ausnahmen zeigen sich bei den Energien, ab denen eine Anregung von Rumpfelektronen in Energieniveaus oberhalb der Fermienergie E_F stattfindet. Bei diesen Energien ist ein sprunghafter Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu beobachten. Man spricht von Absorptionskanten.

Der Bereich der Kante und ihrer Umgebung wird entsprechend dem Informationsgehalt in die drei Bereiche Vorkantenbereich, XANES-Bereich und EXAFS-Bereich unterteilt^[14] (s. Abbildung 6). Dabei sind die beiden zuletzt genannten Bereiche von primärem Interesse.

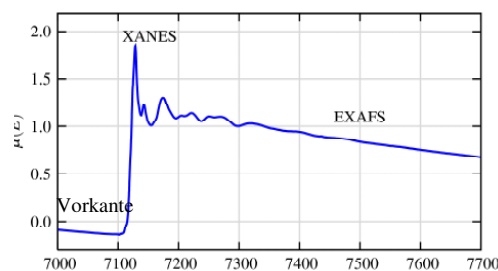


Abbildung 6: Einteilung eines Spektrums in Vorkanten-, XANES- und EXAFS-Bereich^[11]

2.4.3 XANES und EXAFS

Der XANES-Bereich (X-Ray Absorption Near Edge Structure) umfasst die Kante und ca. 50 eV darüber hinaus. Der auf mikroskopischer Ebene stattfindende Prozess, auf den der Kantenhub zurückzuführen ist, ist eine Anregung von Rumpfelektronen in gebundene unbesetzte Zustände. Folglich können über XANES-Analysen Aussagen zur elektronischen Struktur oberhalb der Fermi-Energie E_F gemacht werden^[14]. Da

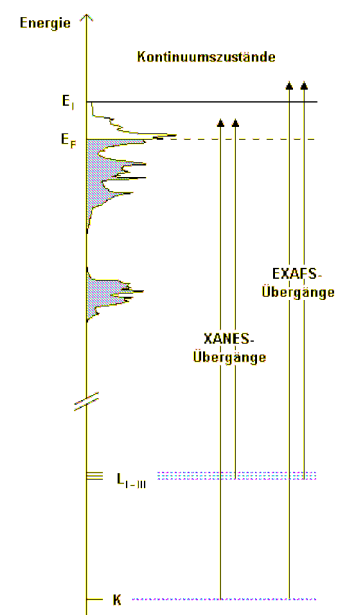


Abbildung 7: XANES- und EXAFS-Übergänge in die Zustandsdichte eines Festkörpers eingezeichnet^[16]

die Lage der Kante charakteristisch für jedes Element ist und auch durch die Oxidationsstufe beeinflusst wird^[15], findet XANES u.a. als Elementaranalyse und zur Oxidationsstufenbestimmung Verwendung.

Der EXAFS-Bereich (Extended X-Ray-Absorption Fine Structure) erstreckt sich von 50 bis ca. 1000 eV hinter der Kante. In diesem Bereich ist die Absorption auf Elektronenübergänge ins Kontinuum zurückzuführen. Der Absorptionskoeffizient weist bei Festkörpern im EXAFS-Bereich eine Schwingungsfeinstruktur auf, die Informationen über die Nahordnung des Emittieratoms enthält^[14]. Diese Oszillationen sind auf Interferenzphänomene zurückzuführen. Das aus dem Atomverbund geschlagene Photoelektron wird als eine sich ausbreitende Kugelwelle beschrieben, die an Nachbaratomen reflektiert wird (s. Abbildung 8). Treffen reflektierte und ursprüngliche Welle aufeinander, kommt es je nach Phasendifferenz zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzen^[11].



Abbildung 8: Ausbreitung und Reflektion von einer Elektronenwelle in einem Festkörper^[16]

Über eine Schwingungsanalyse der Feinstruktur können Rückschlüsse auf die lokale Umgebung des Emittieratoms gezogen werden. So können beispielsweise Koordinationszahlen und Bindungslängen bestimmt werden^[14].

2.4.4 Aufarbeitung der Rohdaten^[16]

Zur Extraktion der reinen EXAFS-Schwingungen aus den Spektren wird zunächst eine Energiekalibrierung vorgenommen.

Dazu wird in den aufgenommenen Spektren der Energiewert E_0 bestimmt, ab dem durch die Energie der Röntgenstrahlung Rumpfelektronen in Energieniveaus oberhalb der Fermienergie angeregt werden. Da die genaue Ermittlung dieses Punkts aus den Spektren nicht möglich ist, wird konventionell der erste Wendepunkt des Kantensprungs gewählt (s. Abbildung 9). Bei reinen Elementen (d.h. in der Oxidationsstufe ± 0) wird diesem Punkt dann der Literaturwert für die Kantenlage der entsprechenden Schale zugeordnet.

Im zweiten Schritt werden die Spektren normalisiert. Zu diesem Zweck wird der Vorkantenbereich mit einer Gerade und der Bereich nach der Kante mit einem Polynom 2. oder 3. Grades angenähert (s. Abbildung 10).

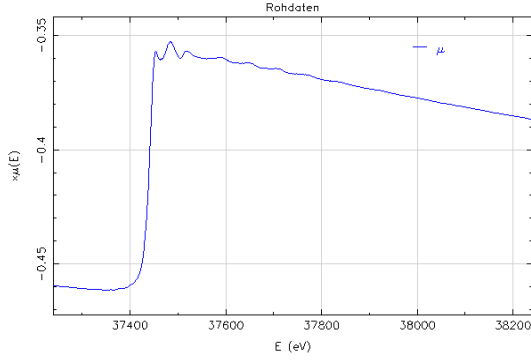


Abbildung 9: Unbearbeitetes XAS-Spektrum einer Ba K-Kante

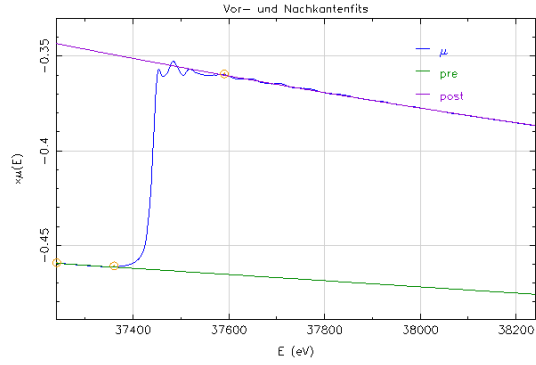


Abbildung 10: Fit des Vor- und Nachkantenbereichs für die Normalisierung

Gemäß Gleichung (5) erhält man die normalisierten Spektren (s. Abbildung 11).

$$\mu_{\text{normiert}} = \frac{\mu - \mu_{\text{Gerade}}}{\mu_{\text{Polynom 2./3. Grades}} - \mu_{\text{Gerade}}} \quad (5)$$

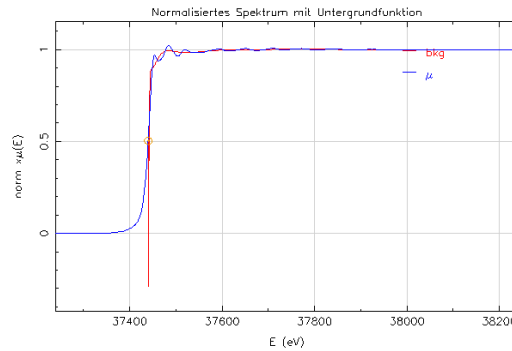


Abbildung 11: Normalisiertes Spektrum (blau) mit Background Spline (rot)

Zur Entfernung des Kantenhubs wird im Anschluss eine Untergrundfunktion $\mu_0(E)$ bestimmt und subtrahiert.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (6)$$

Die Untergrundfunktion entspricht der hypothetischen Absorption, die die Struktur der Probe ohne Interferenzphänomene aufweisen würde. Sie deckt sich im Vorkanten- und XANES-Bereich mit dem Spektrum und mittelt im EXAFS-Bereich durch die Schwingungen. Meist wird eine Spline-Funktion gewählt, auf deren Besonderheiten an späterer Stelle näher eingegangen wird.

Es resultiert die reine EXAFS-Schwingung in Abhängigkeit der Energie. In der Regel wird die Oszillation jedoch als Funktion der Wellenzahl $k(E)$ des Photoelektrons dargestellt, weswegen folgende Umrechnung der Energien in die Wellenzahlen stattfindet:

$$k(E) = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e (E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (7)$$

k : Wellenzahl des Elektrons

m_e : Ruhemasse des Elektrons

$\hbar$: reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum

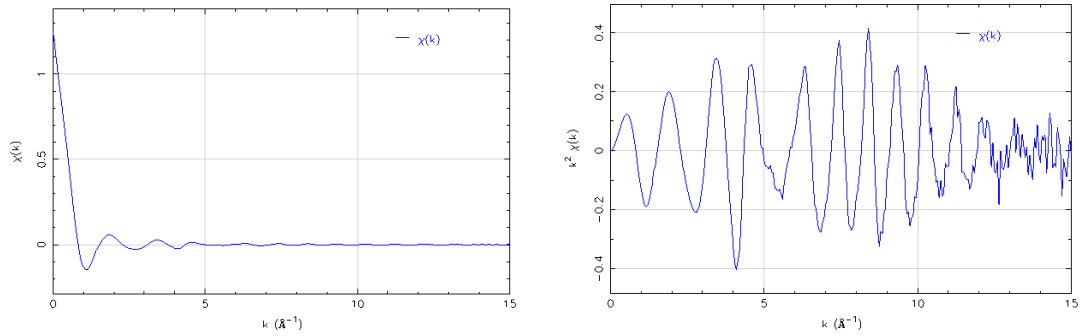


Abbildung 12: EXAFS-Schwingung ohne Gewichtung (links) und mit k^2 gewichtet (rechts)

Aufgrund des Abfalls der Schwingungsamplitude bei höheren Wellenzahlen wird eine Gewichtung mit k^n vorgenommen (s. Abbildung 12 rechts), bei der n meist eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 darstellt.

Im letzten Schritt der Auswertung der Spektren wird eine Fouriertransformation (kurz: FT) vorgenommen. Um nicht über Stufen zu transformieren, d.h. zur Vermeidung von Artefakten durch die Transformationsgrenzen, erfolgt vor der FT eine Gewichtung mit einer Fensterfunktion (z.B. einer Kaiser-Bessel-Fensterfunktion).

Nach der Fouriertransformation erhält man aus den EXAFS-Schwingungen die radiale Verteilungsfunktion (s. Abbildung 13). Diese ermöglicht eine erste Einschätzung der Bindungsabstände zu den nächsten Nachbarn des Emittieratoms.

Zur Betrachtung der realen Verteilungsfunktion müssen die durch die Streuung hervorgerufenen Phasenverschiebungen der Schwingungen berücksichtigt werden.

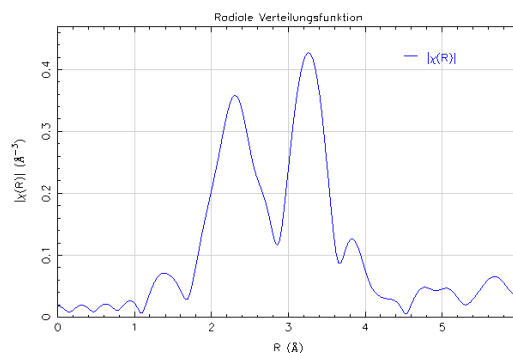


Abbildung 13: Radiale Verteilungsfunktion $G(r)$

In den Amplituden bei kleinen Atomabständen zeigt sich nun die Qualität des oben erwähnten Spline-Fits. Häufig finden sich in der radialen Verteilungsfunktion Peaks bei Atomabständen, die kleiner als physikalisch sinnvolle Abstände sind. Spline-Funktionen werden deshalb so gewählt, dass Amplituden unterhalb eines bestimmten R-Wertes, dem rbkg-Wert, minimiert werden^[17].

2.4.5 Theorie der EXAFS-Oszillationen

Die theoretische Beschreibung von EXAFS-Oszillationen für gegebene Strukturen erfolgt durch die EXAFS-Gleichung^[14] (8).

Eine Elektronenwelle kann im Festkörper nicht nur von einem Nachbarn reflektiert werden, sondern auch über mehrere Atome weiter reflektiert und anschließend zum Emittieratom zurückgeworfen werden. Für die korrekte mathematische Beschreibung von EXAFS-Schwingungen müssen deshalb alle Einfach- und Mehrfachstreupfade berücksichtigt werden. Die EXAFS-Gleichung erfasst alle Streupfade j und lässt sich in einen Amplitudenterm, einen Dämpfungsterm und einen Frequenzterm unterteilen.

$$\chi(k) = \sum_j \underbrace{\frac{S^2 \cdot N_j}{k \cdot r_j^2} \cdot f_j(k)}_{\text{Amplitudenterm}} \underbrace{\cdot \exp(-2\sigma_j^2 \cdot k^2) \cdot \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right)}_{\text{Dämpfungsterm}} \underbrace{\cdot \sin(2k \cdot r_j + \delta_j(k))}_{\text{Frequenzterm}} \quad (8)$$

j: Streupfad

r: Atomabstand

N: Koordinationszahl

σ^2 : Debye-Waller-Faktor

S^2 : amplitudenreduzierender Faktor

$\lambda(k)$: mittlere freie Weglänge

f(k): elementspezifischer Streufaktor

$\delta(k)$: Phasendifferenz

Durch Annähern von theoretischen EXAFS-Schwingungen an die experimentell ermittelten Daten lassen sich strukturelle Informationen über die Probe gewinnen. Dieser Prozess kann mittels der Computerprogramme FEFF und ARTEMIS durchgeführt werden.

Für FEFF werden die Struktur eines Festkörpers und geschätzte Werte für den amplitudenreduzierenden Faktor S^2 und den Debye-Waller-Faktor σ^2 angegeben. FEFF ermittelt mit diesen Angaben die mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ und die Phasendifferenz $\delta(k)$ der Elektronenwelle sowie die elementspezifischen Streufaktoren f(k). Anschließend werden die theoretischen EXAFS-Oszillationen mit der EXAFS-Gleichung (8) berechnet.

Im darauf folgenden Schritt können die berechneten theoretischen EXAFS-Schwingungen mittels des Programms ARTEMIS an die experimentell ermittelten Oszillationen unter

Variation verschiedener Parameter angefitet werden. Auf diese Weise kann eine Verfeinerung der eingegeben Werte für S^2 und σ^2 vorgenommen werden. Darüber hinaus können aus den Fits der tatsächliche Wert für E_0 , Bindungsabstände r und Koordinationszahlen N erhalten werden^[14].

2.4.5 Modellierung amorpher Strukturen

Zur Ermittlung der Struktur von amorphen Materialien ist es notwendig für die oben beschriebenen FEFF-Rechnungen eine amorphe Startkonfiguration zu modellieren. Dazu wird eine kristalline Konfiguration modifiziert und die veränderte Struktur dann in die FEFF-Rechnung eingesetzt.

Zur Modellierung amorpher Strukturen können die Programme ATOMS und THEORY verwendet werden.

Das Programm ATOMS erstellt aus der Raumgruppe, den Gitterparametern und den Atomlagen der jeweiligen Struktur eine Datei, die die Atomkoordinaten des entsprechenden kristallinen Atomclusters enthält. Diese Konfiguration wird vom Programm THEORY eingelesen und über verschiedene Algorithmen modifiziert. Aus der Datei mit den veränderten Atomkoordinaten kann das Programm FEFF anschließend die entsprechenden EXAFS-Schwingungen der erstellten Struktur berechnen.

Eine Verfeinerung der Struktur ist, wie oben beschrieben, mit dem Programm ARTEMIS möglich.

Für die Modifizierung der eingelesenen kristallinen Struktur bietet THEORY fünf Algorithmen an:

1. **„Freier Random Walk“**

Mit dieser Funktion kann eine beliebige Anzahl von Atomverschiebungen über Zufallsbewegungen durchgeführt werden.

2. **„Verdampfen“**

Hierbei handelt es sich um ein ähnliches Vorgehen wie beim Freien Random Walk. Allerdings muss darüber hinaus die Randbedingung erfüllt werden, dass die Summe aller Atomabstände zunimmt.

3. **„Strecken“**

Eine Alternative zur Aufweitung der Struktur bietet diese Option. Dabei wird das gesamte Atomgitter homogen um einen frei wählbaren Faktor gestreckt.

4. „Kondensieren I“

Mit dieser Anweisung werden lediglich Random Walks durchgeführt, bei denen die Summe aller Atomabstände abnimmt. Schritte, bei denen der Mindestabstand der Atome unterschritten wird, werden dabei nicht akzeptiert und zurückgesetzt.

5. „Kondensieren II“

Der Algorithmus, der dieser Operation zugrunde liegt, ist komplexer (s. Abbildung 14).

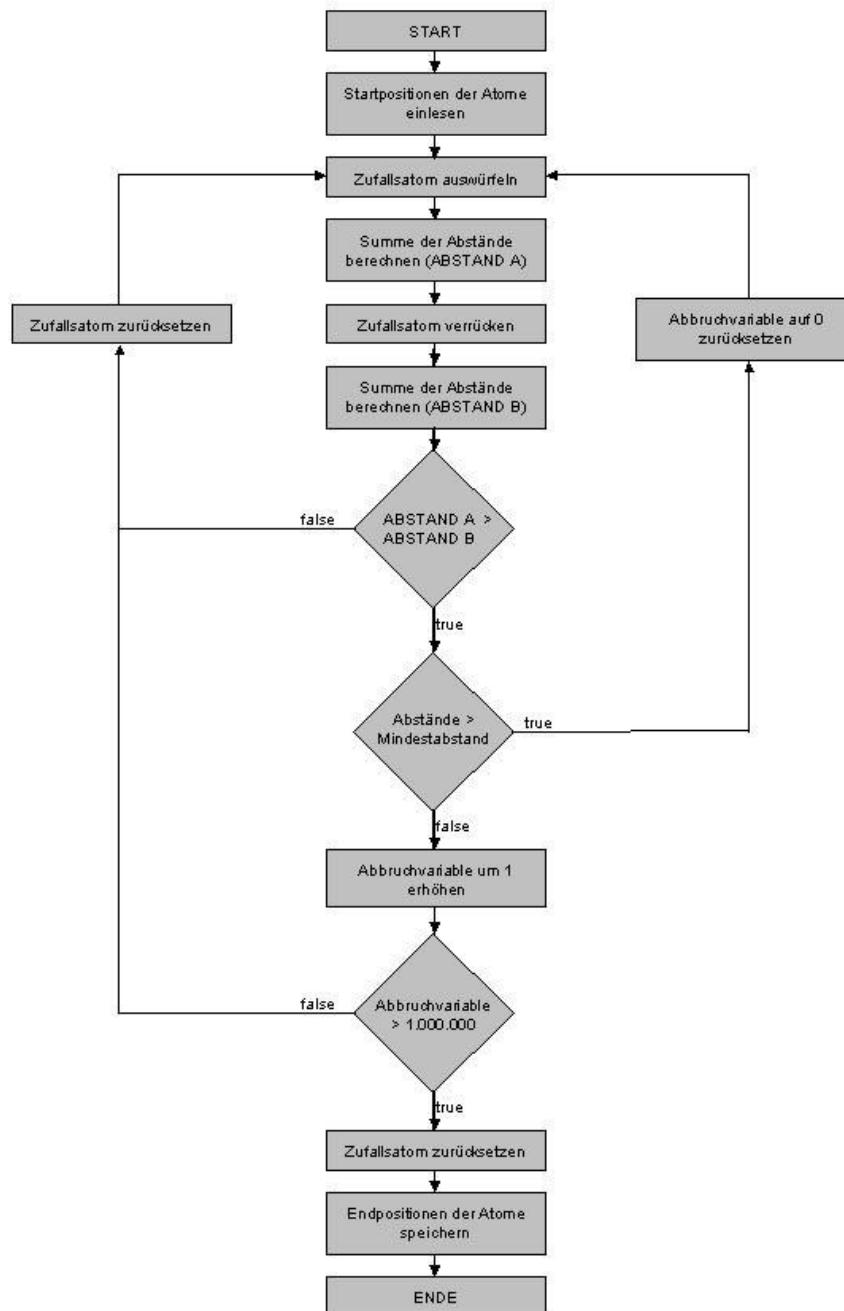


Abbildung 14: Algorithmus der Funktion „Kondensieren II“

Zunächst wird ein Zufallsatom bestimmt und dann die Summe aller Abstände berechnet. Das Zufallsatom wird bewegt und erneut die Summe aller Abstände bestimmt. Wenn die Summe der neuen Abstände kleiner als die der Ausgangskonfiguration ist und die Abstände die vorgegebenen Mindestabstände der Struktur nicht unterschreiten, wird der Schritt akzeptiert. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich schließlich die Summe aller Abstände mit einer Iteration vergrößert. In diesem Fall wird das Zufallsatom entweder auf seine ursprüngliche Position zurückgesetzt oder es wird die neue Position mit geringer Wahrscheinlichkeit akzeptiert.

Wenn die Summe der Abstände abnimmt, die Minimalabstände der Atome dabei jedoch unterschritten werden, kommt es auch zu einem unakzeptierten Random Walk. In diesem Fall wird die Abbruchvariable um den Wert 1 erhöht und das Zufallsatom zurückgesetzt. Beendet wird die Rechnung mit dem Erreichen eines zuvor festgelegten Zahlenwerts für die Abbruchvariable. In diesem Fall wird das Zufallsatom ein letztes Mal zurückgesetzt, bevor die Endpositionen der Atome gespeichert werden.

Eine Möglichkeit die erzeugten Strukturen zu visualisieren bietet das Programm DIAMOND. Es liest die Dateien mit den Atomkoordinaten ein und bildet den Atomcluster anschließend dreidimensional ab.

Weiterhin können reale radiale Verteilungsfunktionen der Strukturen (mittels des Programms HISTOGRAMM) als Histogramm dargestellt werden.

2.5 Rasterelektronenmikroskopie^[19]

Bei der Rasterelektronenmikroskopie erfolgt die Bildgebung über die Wechselwirkungen von Materie mit einem Elektronenstrahl. Der Strahl wird im Hochvakuum durch das Erhitzen einer Glühkathode oder durch Anlegung eines elektrischen Feldes an eine Feldemissionskathode erzeugt. Die Elektronen werden dann mit einer Spannung von ca. 3-80 kV beschleunigt und mit Magnetspulen auf einen Punkt der Probe fokussiert. Die zu untersuchende Probenfläche wird auf diese Weise abgerastert.

Durch die resultierenden Wechselwirkungen können zahlreiche Informationen über die Probenoberfläche und -zusammensetzung gewonnen werden. Im SE-Modus werden die durch den Elektronenstrahl ausgelösten Sekundärelektronen aus dem Probenmaterial detektiert. Diese entstehen im Bereich der Oberfläche, weshalb mit Hilfe der Sekundärelektronen die Topographie der Probenoberfläche dargestellt werden kann.

Die Intensität der rückgestreuten Elektronen, d.h. der reflektierten Primärelektronen, hängt neben der Topographie der Oberfläche vor allem von der mittleren Ordnungszahl der Probe ab. Über die Rückstreuelektronen können also Aussagen über die Zusammensetzung der Probe gemacht werden. Es werden Materialkontrastbilder aufgenommen.

Schlägt ein Primärelektron ein Rumpfelektron aus einem Atom der Probe heraus, wird das Elektronenloch unter Freisetzen von charakteristischer Röntgenstrahlung mit Elektronen höherer Schalen gefüllt. Durch die orts aufgelöste Detektion der Wellenlänge und Intensität dieser Fluoreszenzstrahlung kann die Zusammensetzung der Probe in kleinen Volumina bestimmt werden. Dieser Messmodus nennt sich energiedispersive Röntgenstrahl-Analyse (engl: Energy Dispersive X-ray Analysis; kurz: EDX).

Weitere Effekte, die in der Elektronenmikroskopie Anwendung finden können, sind Probenströme, Kathodolumineszenz, Augerelektronen und Rückstreuelektronendiffraktion.

3. Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollen BaZrO₃-Dünnschichten mittels PLD bei verschiedenen Substrattemperaturen und Drücken, sowie unter verschiedenen Gasatmosphären hergestellt werden.

Die Schichten sollen mit EPMA bezüglich ihrer Stöchiometrie und mit XAS bezüglich ihrer Struktur untersucht werden. Anschließend an die XAS-Messungen sollen amorphe Strukturen modelliert und deren theoretische EXAFS-Schwingungen berechnet werden. Durch Vergleich mit den experimentell ermittelten Spektren sollen potentielle Strukturen für die amorphen PLD-Schichten gefunden werden.

Im Vorfeld hat sich herausgestellt, dass einige Proben an Luftatmosphäre nicht stabil sind. Zur weiteren Analyse ist es jedoch wünschenswert alle Proben unter Luft handhaben zu können. Aus diesem Grund sollen Experimente zur Reaktivität der Schichten durchgeführt werden. Es soll weiterhin aufgedeckt werden, welche Reaktion bei Luftkontakt abläuft. Die ablaufende Reaktion wird dazu mittels Gaschromatographie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Mit der Kenntnis des involvierten Prozesses sollen entsprechende Proben stabilisiert werden, indem die PLD-Prozessparameter optimiert werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Synthese des BaZrO₃-Targets

BaCO₃ (Fa. Aldrich, Reinheit: 99,98 %, Pulver, mikrokristallin) und ZrO₂ (Fa. Alfa Aesar, Reinheit: 99,7 %, Pulver, mikrokristallin) wurden separat gemörsert und über Nacht bei 180 °C getrocknet. Es wurden 30,918 g BaCO₃ (0,156 mol) und 19,111 g ZrO₂ (0,156 mol) zusammen unter hochreinem Ethanol (Fa. KMF, Reinheit: pa) gemörsert und getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Pulver bei 50 kN und über einen Zeitraum von 1 h zu Pellets gepresst. Danach wurden die Presslinge in einem Ofen mit einer Heizrate von 4 °C/min auf 1300 °C erhitzt, über 24 h bei der Temperatur gehalten und mit einer Abkühlrate von ebenfalls 4 °C/min auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das entstandene BaZrO₃ wurde fein gemörsert.

Nun wurden je 10 g BaZrO₃ (0,036 mol) mit einem 25 mm-Stempel bei 100 kN für 2 h gepresst. Zum Sintern wurden die Presslinge mit 3 °C/min auf 1600 °C erhitzt, 72 h bei 1600 °C gehalten und mit einer Abkühlrate von 3 °C/min wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

4.2 Synthese der PLD-Dünnschichten

Die BaZrO₃-Filme wurden mittels des PLD-Verfahrens hergestellt. Es wurde eine PLD-Anlage der Firma SURFACE mit einem KrF-Excimerlaser ($\lambda=248$ nm) der Firma Lambda Physik des Typs COMPex Pro verwendet.

Folgende Einstellungen wurden für alle Synthesen beibehalten:

PLD-Parameter	
Laserenergie pro Puls	300 mJ
Pulsfrequenz	10 Hz
Gesamtzahl der Pulse	72.000
Targetrotation	eingeschaltet
Toggle	eingeschaltet
Volumenstrom des Prozessgases	10 ml/min
Druck	30 mTorr
Aufheizrate	20 K/min
Abkühlrate	10 K/min

Tabelle 1: PLD-Prozessparameter

Es wurde ein mikrokristallines BaZrO₃-Target eingesetzt. Bei der Wahl des Substratmaterials ist zu berücksichtigen, dass dessen Struktur die Struktur der wachsenden Schichten maßgeblich beeinflusst. Die Wahrscheinlichkeit amorphe Schichten herzustellen ist bei der Verwendung amorpher Substrate größer als beim Einsatz von kristallinen Substraten. Darüber

hinaus haben amorphe Substrate bei XAS-Fluoreszenzmessungen den Vorteil, dass sie keine störenden Diffraktionssignale erzeugen. Als Substratmaterial wurde deshalb amorphes SiO_2 (Fa. Präzisions Glas und Optik GmbH) verwendet.

Zur Veränderung der Stöchiometrie der BaZrO_3 -Filme wurden als Prozessgas sowohl reine Ar- als auch reine O_2 -Atmosphären eingesetzt. Zur Variation der Kristallinität wurden Prozesse bei den Temperaturen 20, 100, 200, 300, 400, 500 und 600 °C gefahren.

4.3 Mikrosondenelementaranalyse

Zunächst wurden die Proben für eine bessere elektrische Leitfähigkeit, d.h. zur Vermeidung von störender Aufladung, mit Kohlenstoff besputtert.

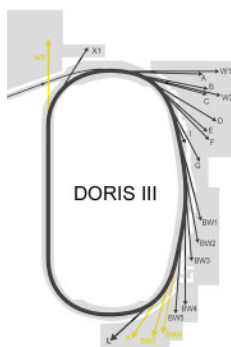
Die EPMA-Analyse wurde mit einer Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde des Typs CAMEBAX SX 50 mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern und Multilayer-Kristallen durchgeführt.

4.4 XAS-Messungen

4.4.1 Synchrotron und Beamline

Die XAS-Messungen wurden am HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) durchgeführt.

Beim Synchrotron handelt es sich um den Positronen-Speicherring DORIS (Double Ring Store), der einen Umfang von 289,2 m aufweist und Positronenenergien bis zu 4,45 GeV erzielt^[9]. An insgesamt 33 Beamlines können vielfältige Strahlungsexperimente durchgeführt werden.



Die für die vorliegende Arbeit benötigten Spektren der Ba K- und Zr K-Kante wurden an der Beamline C aufgenommen. Diese steht für Röntgenbeugungsexperimente und XAS-Messungen zur Verfügung. Bei den Röntgenabsorptionmessungen können monochromatische Energien von 2,4 - 43,4 keV genutzt werden. Als Monochromator wird ein Si-Doppelkristallsystem verwendet, wobei ein (311)- und ein (111)-Kristallsystem zur Verfügung stehen. Für die Messungen an der Ba K-Kante wurde der (311)-Kristall und für die Messungen an der Zr K-Kante der (111)-Kristall verwendet. Ein hochauflösender Renishaw-Winkelencoder gewährleistet eine hohe Genauigkeit der Energieskala^[20].

4.4.2 Aufbau des XAS-Experiments

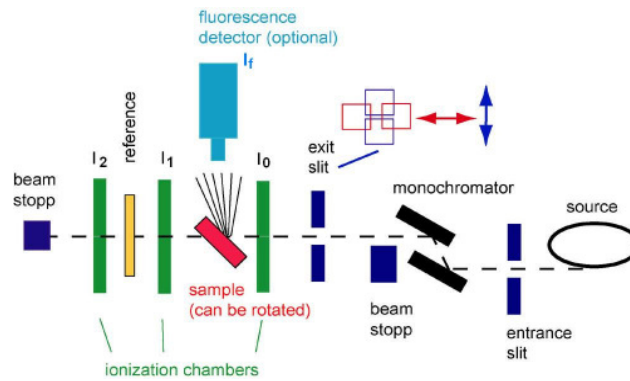


Abbildung:15 Schematischer Aufbau des XAS-Experiments an der Beamline C^[20]

Nach Passieren eines Exit-Slits trifft der Strahl auf eine erste Ionisationskammer, in der seine Ausgangsintensität I_0 bestimmt wird (s. Abbildung 15). Ionisationskammern sind mit Inertgas gefüllt und beinhalten zwei Elektroden. Durch das Anlegen einer Hochspannung zwischen Anode und Kathode erzeugen der Durchgang hochenergetischer Strahlung durch die Kammer und die daraus folgende Ionisierung von Gasteilchen einen messbaren Strom. Nach einer Verstärkung des Stroms mit einem Stromverstärker des Typs Keithley 428^[21], einer Umwandlung in eine Spannung und einer darauffolgenden Übersetzung in eine Frequenz erfolgt die eigentliche Messung der Intensität^[16].

An der Beamline C sind die Kammern 10 cm lang und waren bei den Messungen wie folgt befüllt:.

	I_0	I_1	I_2
Ba K-Kante	60% Ar + 40% Kr	100% Kr	100% Kr
Zr K-Kante	40% N ₂ + 60% Ar	100% Ar	50% Ar + 50% Kr

Tabelle 2: Befüllung der Ionisationskammern

4.4.3 Durchführung der XAS-Messungen

Bei jeder Messung werden die Intensitäten I_0 vor der Probe und I_1 nach der Probe aufgenommen um den Absorptionskoeffizienten μ des Probenmaterials zu bestimmen. Simultan wird die Intensität der Fluoreszenzstrahlung I_f in einem senkrecht zum Strahlengang angeordneten PIPS-Detektor (engl: Passivated Implanted Planar Silicon) gemessen. Darüber hinaus werden die Intensitäten I_1 und I_2 vor bzw. nach einer Referenz detektiert, um anhand der Referenzkantenlage eine Energiekalibrierung des Probenspektrums vorzunehmen.

Vor Beginn der Messung müssen Parameter wie die Startenergie, die Endenergie, die Dauer einer Messung und die Abstände zwischen den Messpunkten eingestellt werden.

Die Spektren wurden jeweils im Bereich von 200 eV vor den Kanten bis ca. 1300 eV nach den Kanten aufgenommen. Die Energie der Ba K-Kante beträgt 37441 eV, während die Zr K-Kante bei einer Energie von 17998 eV liegt^[14]. Die typische Messdauer für einen Datenpunkt betrug 1-2 Sekunden und der Energieabstand zwischen den einzelnen Messpunkten je nach Spektrenregion (Vorkante, XANES, EXAFS) 0,5-5,0 eV.

4.4.4 Auswertung der XAS-Daten

Zur Rohdatenaufarbeitung wurde das Programm Athena^[18] verwendet. Wie unter Abschnitt 2.3.1.4 beschrieben, wurden aus den XAS-Spektren die reinen EXAFS-Schwingungen $\chi(k)$ extrahiert und schließlich die radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ berechnet.

Der Fit des Vorkantenbereichs berücksichtigt bei allen Spektren die Werte im Bereich von 200 - 80 eV vor der Kante, während hinter der Kante der Bereich 150 - ca. 1300 eV nach der Kante in den Fit eingeht. Alle Spektren wurden mit k^2 gewichtet und es wurde für die Fouriertransformation eine Kaiser-Bessel-Fensterfunktion gewählt.

Als rbkg-Wert wurde für die Spektren an der Ba K-Kante der Wert 1,55 gewählt, während er bei den Spektren an der Zr K-Kante auf 0,65 gesetzt wurde.

Bei der Zr K-Kante wurde die Fouriertransformation im Bereich 2,8-17,2 Å⁻¹ durchgeführt, während bei der Ba K-Kante aufgrund der schlechteren Datenqualität im Bereich 2,2-11,1 Å⁻¹ transformiert wurde.

4.4.5 Modellierung der amorphen Strukturen

Für die Erstellung der Datei mit den Atomkoordinaten der kristallinen Konfiguration von BaZrO₃ wurden folgende Parameter in ATOMS eingegeben:

```

                                atoms
title BaZrO3 - cubic
rmax=10.0   Space P m 3 m
a=4.193 b=4.193 c=4.193 alpha=90.0 beta=90.0 gamma=90.0   core = Ba1
atoms
! At.type  x           y           z           Ba1
Ba      0.0000      0.0000      0.0000      Ba1
Zr      0.5000      0.5000      0.5000      Zr1
O       0.5000      0.5000      0.0000      O1
-----

```

Abbildung 16: Inputdatei für ATOMS

Die für die THEORY-Rechnungen benötigten Parameter wurden wie folgt festgesetzt:

Anzahl der Atome im Cluster bei Ba-Rechnungen	281
Anzahl der Atome im Cluster bei Zr-Rechnungen	293
Atomsorten	Ba, Zr, O
Mindestabstand für die Ba-O-Bindung [$\text{\AA}$]	2,096 - 2,965
Mindestabstand für alle anderen Bindungen [$\text{\AA}$]	2,096
Anzahl an unakzeptierten Random Walks, bis die Variable für den Schleifenabbruch erhöht wird	500
Maximalwert der Variablen für den Schleifenabbruch	15 - 100

Tabelle 3: Parameter für die THEORY-Rechnungen

Während der Optimierung der Modellierungen wurden der Maximalwert für den Schleifenabbruch und der Ba-O-Mindestabstand verändert. Näheres hierzu und zu den Modellierungen findet sich unter Abschnitt 5.4.2 Strukturmodellierung und Anpassung.

4.4.6 Berechnung der theoretischen EXAFS-Spektren

Zur Berechnung des theoretischen EXAFS-Signals wurde das Programm FEFF 8.4 benutzt.

Neben den Atomkoordinaten werden in der Inputdatei für die FEFF-Rechnungen Parameter wie z.B. der amplitudenreduzierende Faktor S^2 , der Debye-Waller-Faktor σ^2 und der SCF-Wert (Self Consistent Field) festgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Werte verwendet:

S^2 (Ba)	0,8
S^2 (Zr)	0,9
σ^2	0,006 $\text{\AA}^2$
SCF	4,0

Tabelle 4: Parameter für die FEFF-Rechnungen

4.5 Untersuchungen zur Stabilität

4.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Veränderung einer an Luft instabilen Probe im Lauf der Reaktion zu betrachten, wurde die Methode der Rasterelektronenmikroskopie (kurz: REM) eingesetzt. Es wurde ein

Elektronenmikroskop der Firma LEO/Zeiss des Typs 1450VP verwendet, das über ein Oxford INCA EDX- System verfügt.

Eine BaZrO_3 -Schicht, die unter Ar bei 20 °C hergestellt worden war, wurde mit Gold besputtert, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und somit eine störende Aufladung der Probe zu vermeiden. Die Probe wurde mittels REM im as prepared Zustand sowie nach 2-, 6- und 24-stündiger Reaktion an Luft untersucht.

4.5.2 Experimente zur Reaktivität der BaZrO_3 -Schichten

Um genauer einzugrenzen auf welchen Luftbestandteil die Reaktion zurückzuführen ist, wurden Schichten bei 20 °C unter Ar hergestellt und über Nacht in der PLD-Kammer verschiedenen Gasatmosphären ausgesetzt. Der Volumenstrom betrug jeweils 50 sccm. Als Gase wurden Ar, O_2 und CO_2 eingesetzt.

Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu testen, wurde bei einem weiteren Experiment Ar vor dem Passieren der PLD-Kammer durch zwei wassergefüllte Sättigungsgefäße geleitet. Das verwendete Wasser war deionisiert und vor dem Experiment entgast worden. Die Sättigungsgefäße wurden mit Eis gekühlt, um eine Kondensation des Wassers in der auf 15 °C gekühlten PLD-Kammer zu vermeiden.

4.5.3 Gaschromatographie

Zur Analyse vermeintlicher Produktgase bei einer Reaktion mit Wasser wurde eine Apparatur konstruiert, mit der das vermeintlich entstehende Gas aufgefangen werden konnte. Dazu wurde ein Schlenkrohr bis zum Hahn mit entgastem, destillierten Wasser befüllt und nach Zugabe einer as prepared Schicht mit einem Septum verschlossen. Das Gas/die Gasmischung wurde anschließend entnommen und mittels Gaschromatographie (kurz: GC) analysiert. Dazu wurde ein Gaschromatograph der Firma Agilent des Typs 7890 A verwendet. Es wurde eine Säule der Firma Agilent Technologies des Typs PLOT HP-5A verwendet und als Trägergas bei allen Messungen kam Ar zum Einsatz.

5. Diskussion und Ergebnisse

5.1 Synthese des Targets

Das aus BaCO_3 und ZrO_2 synthetisierte Pulver wurde mittels Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction; kurz: XRD) untersucht. Das aufgenommene Röntgendiffraktogramm bestätigt die erfolgreiche Synthese von BaZrO_3 (s. Abbildung 17 links). Neben den Reflexen des Verdünnungsmaterials BN konnten alle anderen vorhandenen Reflexe der kubischen BaZrO_3 -

Phase zugeordnet werden. Das Diffraktogramm des Targets (s. Abbildung 17 rechts) zeigt ausschließlich die Reflexe von BaZrO_3 .

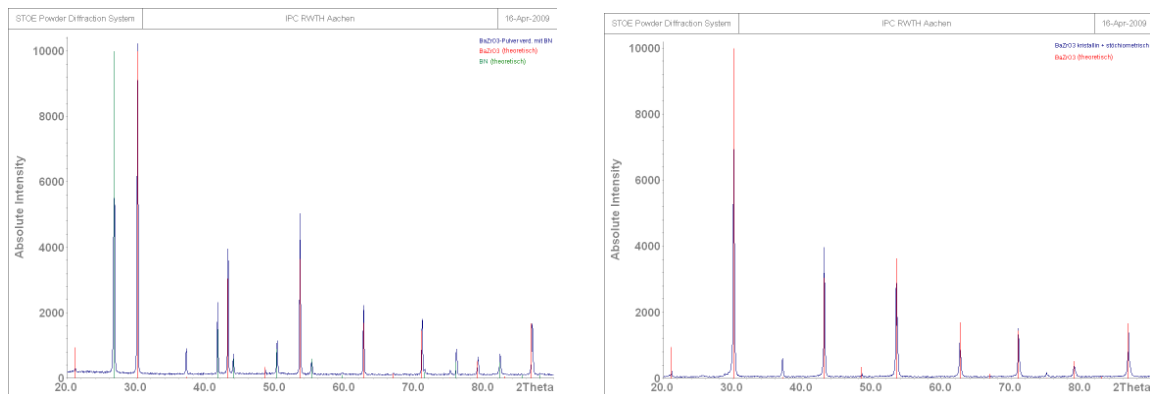


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten BaZrO_3 -Pulvers (links) und des Targets (rechts) jeweils im Vergleich mit dem theoretischen Diffraktogramm von BaZrO_3

5.2 Beschaffenheit der PLD-Schichten

Ohne nähere Untersuchungen von Struktur und Stöchiometrie lassen sich die unter O_2 und unter Ar hergestellten Schichten schon aufgrund ihres optischen Erscheinungsbilds unterscheiden. Die O_2 -Proben sind farblos bis blassgelb und transparent. Die Ar-Proben, die bei 600, 500 und 400 °C hergestellt wurden, sind farblos und transparent.

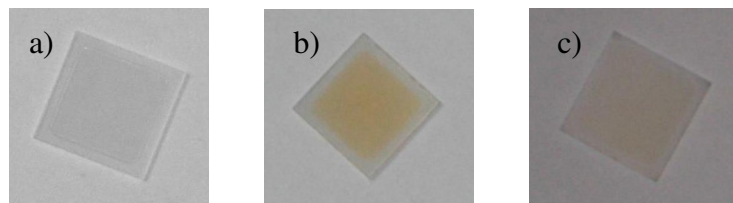


Abbildung 18: BaZrO_3 -Dünnschichten hergestellt a) unter O_2 bei 600 °C
b) unter O_2 bei 20 °C c) unter Ar bei 600 °C

Im Gegensatz dazu sind die bei tieferen Temperaturen unter Ar hergestellten Filme schwarz. Wenn sie aus der PLD-Kammer herausgenommen werden, verfärben sie sich bei Luftkontakt. Von den Rändern der Schicht aus laufen die Proben weiß an, bis sie schließlich vollständig weiß und undurchsichtig sind. Dieser Prozess läuft bei den bei Raumtemperatur hergestellten Schichten am schnellsten ab und dauert bei der bei 300 °C synthetisierten Schicht am längsten.

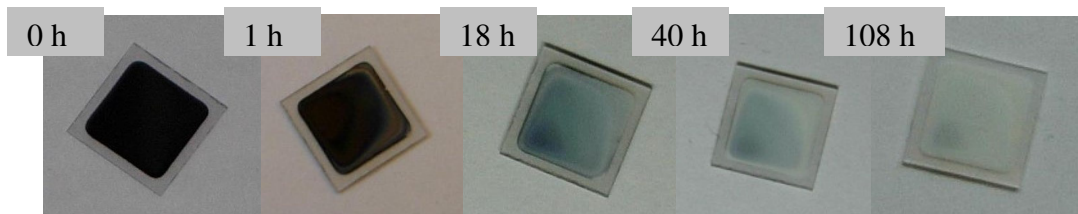


Abbildung 19: PLD-Schicht hergestellt unter Ar bei 20 °C während der Reaktion an Luft

In Abbildung 19 ist der Verlauf der Reaktion an einer bei 20 °C unter Ar hergestellten Probe über einen Zeitraum von 108 h dargestellt. In den fortgeschrittenen Stadien der Reaktion kommt es manchmal zudem zu einer sichtbaren Veränderung der Oberflächenstruktur der Probe. Das entstehende weiße Material bekommt in diesen Fällen zuerst sichtbare Risse und platzt schließlich vom Substrat ab.

5.3 Stöchiometrieuntersuchungen

Probe	x(O) / Mol%	x(Ba) / Mol%	x(Zr) / Mol%
Standard-Pellet	60,4	19,9	19,8
O ₂ , 20 °C	64,4	18,0	17,9
O ₂ , 600 °C	60,6	19,9	19,4
Ar, 600 °C	60,8	19,1	20,1
Ar, 20 °C (as prepared)	53,9	23,1	23,0

Tabelle 5: EPMA-Ergebnisse

Die EPMA-Untersuchungen ergaben, dass die Proben, die bei 600 °C unter O₂- und Ar-Atmosphäre hergestellt wurden, stöchiometrisch sind (also: BaZrO_{3,0}). Bei Raumtemperatur unter O₂ entstanden Proben mit einem Sauerstoffüberschuss von ca. 20 %, deren Zusammensetzung sich mit der Formel BaZrO_{3,6} beschreiben lässt.

Für die unter Ar bei 20 °C hergestellten Proben, die für die Untersuchungen zur Stabilität die größte Relevanz haben, wurde die Annahme des Sauerstoffmangels bestätigt. Mit einem Sauerstoffdefizit von 23 % sind die Filme eindeutig unterstöchiometrisch. Ihre Zusammensetzung lautet BaZrO_{2,3}.

5.4 Strukturuntersuchungen

5.4.1 XAS-Spektren

5.4.1.1 XAS-Spektren von kristallinem BaZrO₃

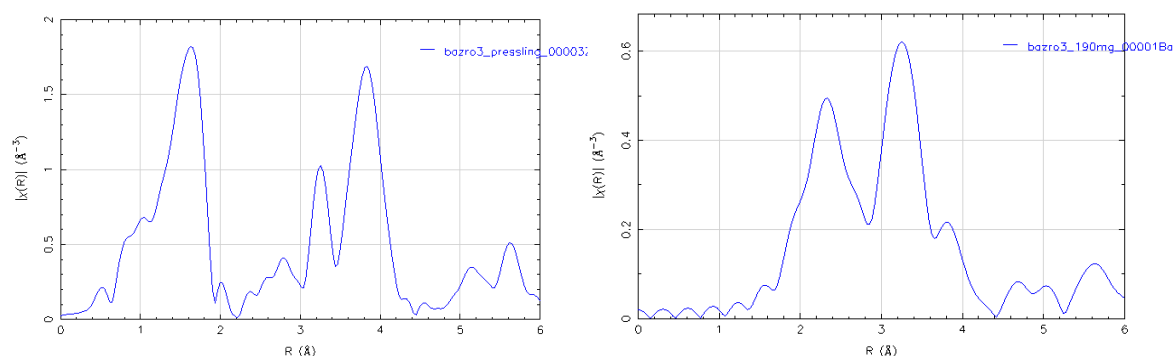


Abbildung 20: G(r) von kristallinem BaZrO₃ an der Zr K-Kante (links) und an der Ba K-Kante (rechts)

In Abbildung 20 ist links die radiale Verteilungsfunktion von kristallinem BaZrO₃ an der Zr K-Kante dargestellt. Bei den Abständen handelt es sich nicht um die realen Bindungsabstände, da die Schwingungen phasenverschoben sind (s. Abschnitt 2.4.4 Aufarbeitung der Rohdaten).

Der Peak bei 1,6 Å ist der ersten Koordinationssphäre, der O-Schale, zuzuordnen. Der nächste Peak bei 3,3 Å resultiert aus der Ba-Schale, während der dritte Peak bei 3,8 Å auf die nächste Zr-Schale zurückzuführen ist. Wie für eine kristalline Struktur erwartet, sind also jenseits der ersten Schale noch deutliche Peaks zu erkennen, d.h. es existiert eine Fernordnung.

Abbildung 21 zeigt auf der rechten Seite die radiale Verteilungsfunktion von BaZrO₃ an der Ba K-Kante. Hier ist der erste Peak bei 2,3 Å der O-Schale zuzuordnen, der Peak bei 3,2 Å der Zr-Schale und der Peak bei 3,8 Å der nächsten Ba-Schale.

5.4.1.2 XAS-Spektren der unter O₂ synthetisierten Schichten

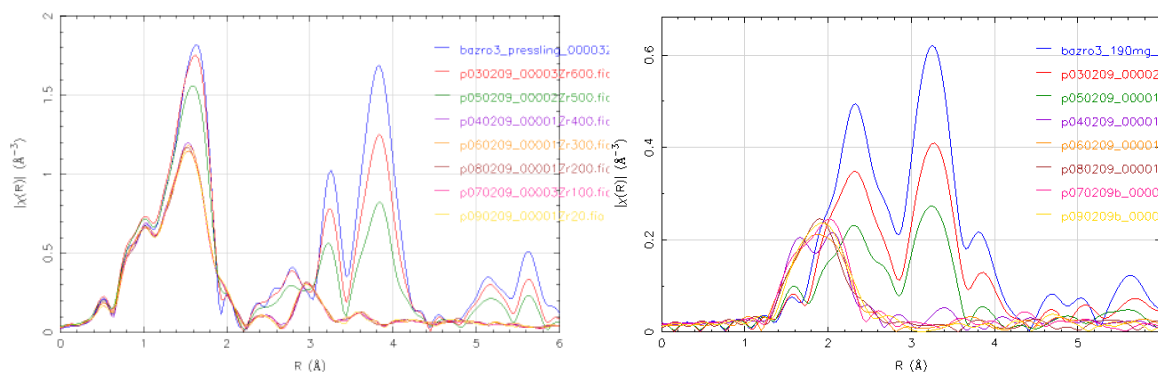


Abbildung 21: Radiale Verteilungsfunktionen von verschiedenen BaZrO₃-Proben an der Zr K-Kante (links) und an der Ba K-Kante (rechts) für alle unter O₂ hergestellten Proben

Abbildung 21 zeigt links die radialen Verteilungsfunktionen von BaZrO₃ an der Zr K-Kante für alle unter O₂ hergestellten Proben. Es zeigt sich, dass die radialen Verteilungsfunktionen, die zu den Schichten gehören, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden, in allen Koordinationssphären größere Amplituden aufweisen. Die Schichten sind, wie erwartet, kristalliner als diejenigen, die bei niedrigen Temperaturen synthetisiert wurden.

Mit sinkender Synthesetemperatur nehmen die Amplituden ab, wobei sich zeigt, dass ab 400 °C abwärts die Unterschiede zwischen den Verteilungsfunktionen vernachlässigbar klein werden. Bei diesen Strukturen fällt die Funktion jenseits der ersten Koordinationsschale, der O-Schale, rapide ab. Beide Beobachtungen decken sich mit den Erwartungen an die Verteilungsfunktionen von amorphen Proben.

Amorphe Proben einer gegebenen Verbindung sollten sich in der ersten Koordinationsschale der Verteilungsfunktion wenig unterscheiden. Darüber hinaus sollte laut W. Zachariasen bei amorphen Proben in der ersten Schale noch eine Nahordnung vorhanden sein, aber keine Fernordnung vorliegen^[22].

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Strukturen der erzeugten Dünnschichten entsprach folglich dem erwarteten Trend. Mit steigender Substrattemperatur nahm die Kristallinität der Filme zu.

Betrachtet man die radialen Verteilungsfunktionen für die Ba K-Kante (s. Abbildung 21 rechts), sind die gleichen Trends noch deutlicher zu erkennen. Im Vergleich mit dem Ba-O-Abstand in BaO (2,769 Å) ist der kristalline Abstand in BaZrO₃ (2,9649 Å) relativ groß. Bei den amorphen Proben wird eine deutliche Abnahme des Ba-O-Abstands gegenüber dem kristallinen Abstand sichtbar.

5.4.1.3 XAS-Spektren der unter Ar synthetisierten Schichten

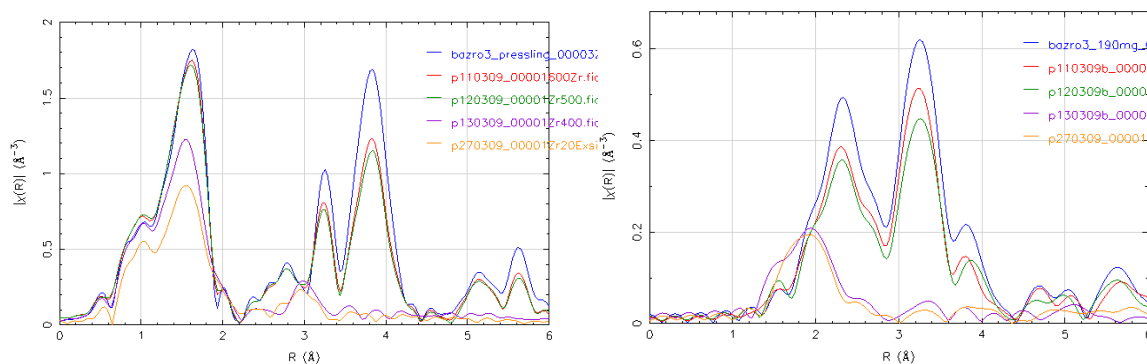


Abbildung 22: $G(r)$ von BaZrO₃ an der Zr K-Kante (links) und der Ba K-Kante (rechts) für alle unter Ar hergestellten as prepared Proben

Trägt man die Verteilungsfunktionen für die unter Ar hergestellten Schichten auf, muss berücksichtigt werden, dass die meisten bei unter 400 °C hergestellten Proben aufgrund ihrer Instabilität nicht mehr in ihrem ursprünglichen Zustand vorliegen. Die schon reagierten Schichten sollten also getrennt behandelt werden.

Abbildung 22 zeigt die Verteilungsfunktionen aller Proben, die noch in ihrem as prepared Zustand sind. Obwohl einige Zwischenstufen fehlen, lassen sich bei den Strukturen sowohl bei der Zr als auch bei der Ba K-Kante genau die oben beschriebenen Tendenzen erkennen. Mit sinkender Synthesetemperatur sinkt die Kristallinität der Proben, d.h. die Amplituden fallen v.a. bei höheren Atomabständen rapide ab. Zudem sind sich die Funktionen der

amorphen Strukturen ähnlicher als die der kristallinen Proben. Schließlich sinkt der Ba-O-Abstand bei den amorphen Proben, während der Zr-O-Abstand konstant bleibt.

Vergleicht man die $G(r)$ der reagierten Schichten miteinander, zeigt sich, dass die Amplitude der ersten Schale, der O-Schale, mit sinkenden Synthesetemperaturen ansteigt (s. Abbildung 23).

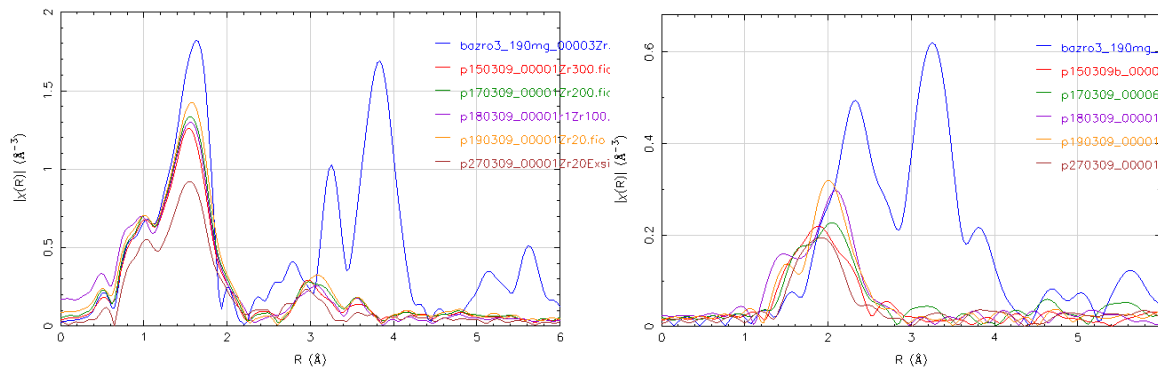


Abbildung 23: $G(r)$ von BaZrO_3 an der Zr K-Kante (links) und an der Ba K-Kante (rechts) für alle reagierten Proben (Ar, 20 °C) und die as prepared Probe (Ar, 20 °C) (braun)

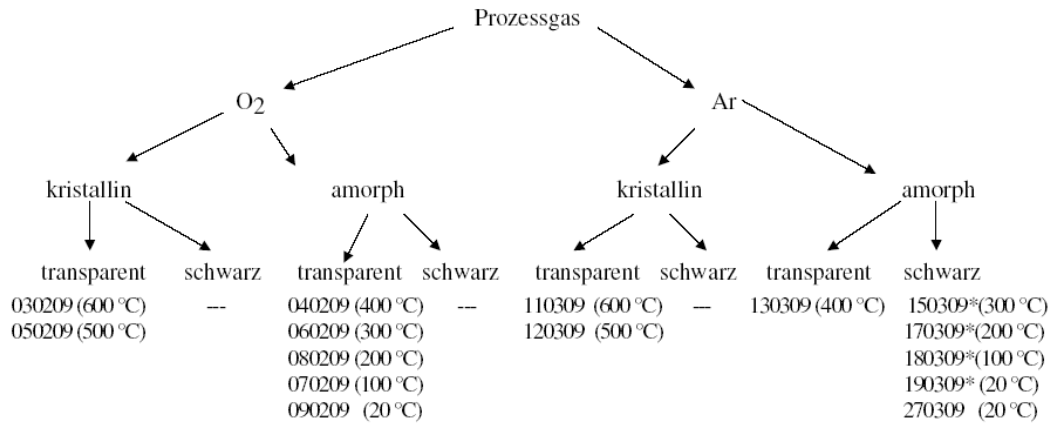
Trägt man zum Vergleich auch die Verteilungsfunktion einer noch nicht reagierten Schicht auf, lässt sich erkennen, dass die Amplitude der ersten Schale noch kleiner ist als die der bei hohen Temperaturen hergestellten Proben. Die Proben (Ar, 20 °C, reagiert) (gelbe Linie) und (Ar, 20 °C, as prepared) (braune Linie) wurden bei identischen Prozessparametern hergestellt. Bei der as prepared Probe (braune Linie) konnte die Reaktion unterdrückt werden (Näheres dazu unter Abschnitt 5.5.4), während die andere Probe an der Luft vollständig reagiert war.

Es zeigt sich bei der radialen Verteilungsfunktion der reagierten Proben (gelbe Linie) sowohl an der Ba K-Kante als auch an der Zr K-Kante eine deutliche Zunahme der Amplitude der ersten Koordinationssphäre. Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine Erhöhung der Koordinationszahl in der ersten Schale, der O-Schale, sein.

Dies deutet darauf hin, dass bei der Reaktion von unterstöchiometrischen Proben an Luft ein Einbau von O-Spezies stattfindet, der zu einer erhöhten Koordinationszahl der Emitteratome führt.

5.4.1.4 Übersicht über die XAS-Spektren

Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 24 die untersuchten Proben samt ihrer Prozessparameter, ihrer optischen Erscheinung und ihren Strukturinformationen aufgelistet.



*: zum Zeitpunkt der Messungen schon reagiert

Abbildung 24: Übersicht über Synthese, Erscheinung und Struktur der untersuchten Proben

5.4.2 Strukturmodellierung und Anpassung

Im folgenden wird versucht amorphe Strukturen zu modellieren, um anschließend für diese Strukturen die theoretischen EXAFS-Spektren zu berechnen. Durch einen Vergleich der theoretischen mit den experimentell ermittelten radialen Verteilungsfunktionen (engl: Radial Distribution Functions; kurz: RDF) können Aussagen zur Struktur gewonnen werden. Dabei wird ausschließlich auf die Anpassung der RDF, die aus den Ba K-Kanten-Spektren extrahiert wurden, eingegangen.

5.4.2.1 Modellierung des kristallinen Standards

Zur Kontrolle der Güte des Modellierungsverfahrens wurde zunächst die radiale Verteilungsfunktion für kristallines BaZrO_3 berechnet und mit der experimentell ermittelten Funktion für kristallines BaZrO_3 verglichen (s. Abbildung 25).

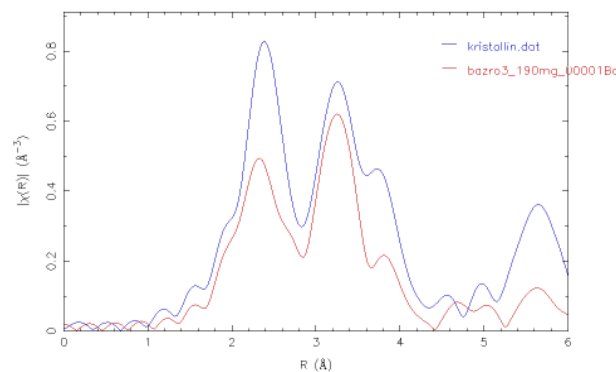


Abbildung 25: $G(r)_{\text{exp}}$ (rot) und $G(r)_{\text{theor}}$ (blau) von kristallinem BaZrO_3 an der Ba K-Kante unter Verwendung eines globalen DWF

Es zeigt sich, dass die Lage der theoretischen Peaks gut mit den Peaks der Probe übereinstimmt. Bei den Amplituden kommt es allerdings zu keiner Deckung zwischen Modell und Experiment.

Diese Unstimmigkeit lässt sich u.a. auf den für die Modellierung angenommenen Debye-Waller-Faktor (kurz: DWF) zurückführen. Die Debye-Waller-Faktoren sind auf mikroskopischer Ebene ein Maß für die Schwingungsbewegungen der Atome^[14]. Obwohl Ba, Zr und O mit verschiedenen Atommassen und verschiedenen Atomlagen unterschiedlich stark schwingen, besteht bei Rechnungen mit dem Programm FEFF nur die Möglichkeit einen Faktor für alle Atomsorten zu berücksichtigen.

Zur Eliminierung dieses Fehlers wurde die modellierte Struktur nachträglich mit dem Programm ARTEMIS verfeinert, bei dem die Möglichkeit zur getrennten Zuweisung von Debye-Waller-Faktoren besteht. So ergibt sich für BaZrO₃ mit $\sigma^2(\text{Ba}) = 0,009 \text{ \AA}^2$, $\sigma^2(\text{Zr}) = 0,006 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{O}) = 0,013 \text{ \AA}^2$ folgende radiale Verteilungsfunktion.

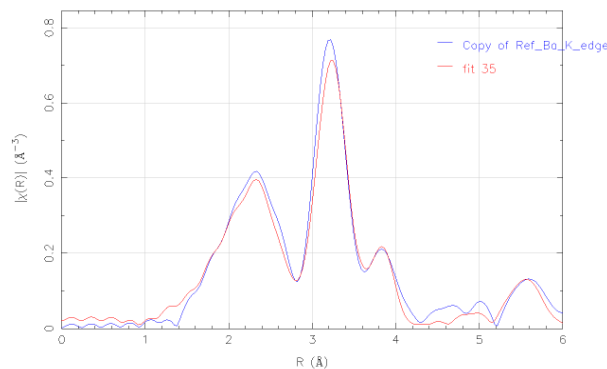


Abbildung 26: $G(r)_{\text{exp}}$ (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ (rot) von kristallinem BaZrO₃ an der Ba K-Kante unter Verwendung von drei getrennten DWF für Ba, Zr und O

Das Bindungsabstandshistogramm der kristallinen Konfiguration zeigt, wie erwartet, scharf definierte Peaks, die auf eine kristalline Struktur rückschließen lassen.

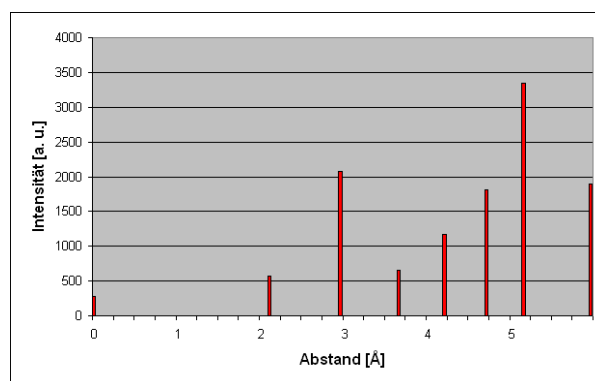


Abbildung 27: Bindungslängen-Histogramm von kristallinem BaZrO₃

5.4.2.2 Modellierung der Proben großer Kristallinität

Zunächst wurden Strukturen für die bei höheren Temperaturen hergestellten BaZrO₃-Schichten modelliert. Aufgrund des geringen Unterschieds zwischen den radialen Verteilungsfunktionen dieser Proben und der radialen Verteilungsfunktion von kristallinem BaZrO₃ war ein geringes Ausmaß an Unordnung zu erwarten. Der Ba-O-Mindestabstand wurde bei allen Rechnungen auf den Wert $d(\text{Ba-O}) = 2,9649 \text{ \AA}$ gesetzt.

- Kondensieren nach „Kondensieren II“

Um im ersten Schritt möglichst wenig Unordnung zu erzeugen, wurde die kristalline Konfiguration zunächst nur mittels des Algorithmus „Kondensieren II“ kondensiert. Ohne das Gitter vorher aufzuweiten ist die Differenz zwischen den Atomabständen und den entsprechenden Mindestabständen so gering, dass die Atome nur sehr begrenzte Bewegungen ausführen können.

Die radiale Verteilungsfunktion der resultierenden Struktur weist alle Features der kristallinsten Probe (O₂, 600 °C) auf (s. Abbildung 28). Die Amplituden sind jedoch stets größer als die der experimentell ermittelten Verteilungsfunktion, d.h. die Veränderung an der kristallinen Struktur mittels der Methode „Kondensieren II“ ist zu gering um die Proben größter Kristallinität zu modellieren.

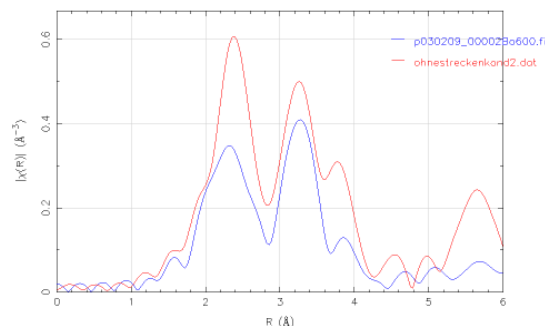


Abbildung 28: $G(r)_{\text{exp}}$ (O₂, 600 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ (rot) einer durch Kondensation ohne vorheriges Strecken erstellten Struktur an der Ba K-Kante

- Freier Random Walk – Teil 1

Bei dem zuvor angewendeten Algorithmus „Kondensieren II“ werden in einem einzigen Schritt sehr kompakte Strukturen erzeugt. Zur Modellierung von Strukturen unterschiedlicher Kristallinität wurde jedoch ein Modellierungsverfahren gesucht, mit dem schrittweise Unordnung erzielt werden kann. Dazu wurden im ersten Versuch Modellierungen mit unterschiedlich vielen Iterationen freier Random Walks (kurz: RW) durchgeführt. In Abbildung 29 sind die Zwischenergebnisse einer Rechnung aufgetragen, bei der eine

Startkonfiguration immer weiter modifiziert wurde. Es zeigt sich deutlich, dass mit höheren Anzahlen von Iterationen die Amplituden in allen Koordinationsschalen abnehmen. Die RDF folgen also dem erwarteten Trend.

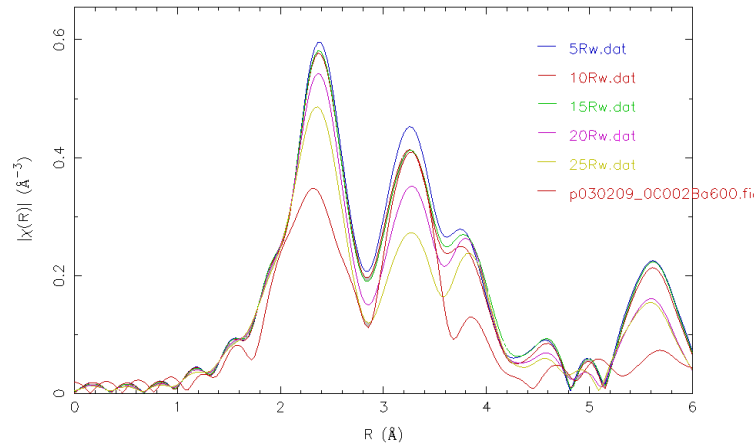


Abbildung 29: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 600 °C) (rot) und $G(r)_{\text{theor}}$ von durch 5.000-25.000 freie Random Walks erstellten Strukturen an der Ba K-Kante

Die amorphe Konfiguration nach 25.000 Iterationen wurde nun mit dem Programm ARTEMIS verfeinert. Unter Verwendung der Debye-Waller-Faktoren $\sigma^2(\text{Ba}) = 0,011 \text{ \AA}^2$, $\sigma^2(\text{Zr}) = 0,009 \text{ \AA}^2$ und $\sigma^2(\text{O}) = 0,012 \text{ \AA}^2$ erhält man eine gute Näherung für die Probe (O_2 , 600 °C) (s. Abbildung 30).

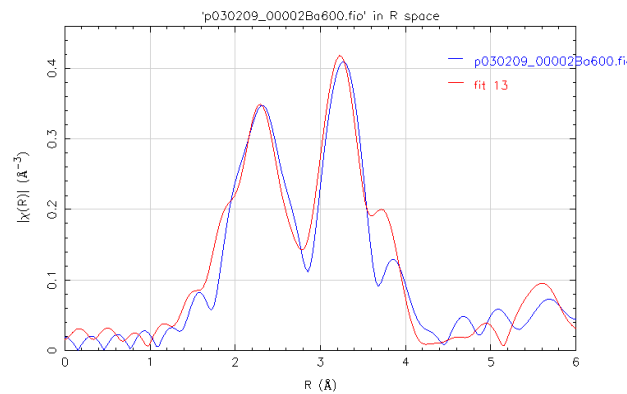


Abbildung 30: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 600 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ (rot) einer durch 25.000 freie Random Walks erstellten Struktur an der Ba K-Kante

- Freier Random Walk – Teil 2

Da sich die Modellierung der amorphen Strukturen großer Kristallinität mittels freier Random Walks als erfolgreich erwiesen hat, wurden nähere Untersuchungen zu dieser Methode durchgeführt. Dazu wurde zunächst geprüft, inwieweit sich die Ergebnisse von Rechnungen,

die jeweils an der kristallinen Konfiguration durchgeführt werden, mit den Zwischenergebnissen einer fortgeführten Rechnung decken. Abbildung 31 zeigt die RDF, die aus unabhängigen Rechnungen ausgehend von der kristallinen Struktur resultieren.

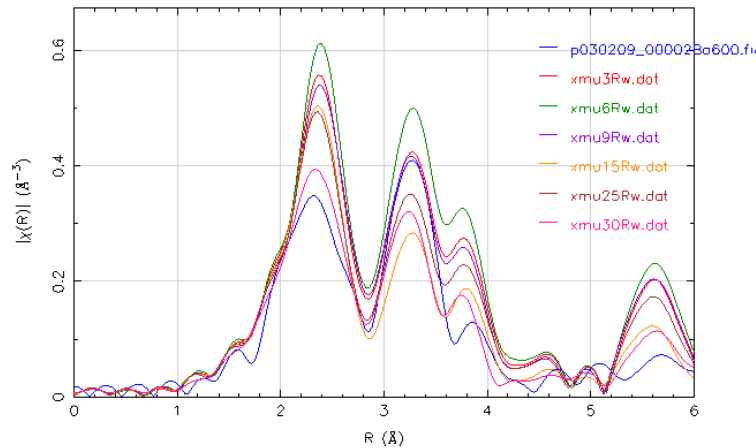


Abbildung 31: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 600 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ von durch 3.000-30.000 freie Random Walks erstellten Strukturen an der Ba K-Kante

Die Lage der Peaks deckt sich weitestgehend mit denen der Probe (O_2 , 600 °C). Ein Trend in der Fläche der Amplituden ist hier im Gegensatz zu den RDF der Rechnungen, bei denen die Konfiguration immer weiter modifiziert wurde (s. Abbildung 29), allerdings nicht mehr klar erkennbar (s. Abbildung 31).

Es stellt sich die Frage, inwieweit unabhängige Rechnungen, die jeweils von der kristallinen Struktur ausgehen, reproduzierbar sind.

- Untersuchung der Reproduzierbarkeit

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse von fünf mit identischen Parametern durchgeführten Rechnungen dargestellt. Es wurden stets von der kristallinen Konfiguration aus 25.000 unbeschränkte Random Walks durchgeführt. Die resultierenden radialen Verteilungsfunktionen unterscheiden sich sowohl in der Lage der Peaks als auch in deren Amplituden stark.

Die Methode der freien Random Walks eignet sich also nicht ohne weiteres für reproduzierbare Modellierungen. Erst nach der Durchführung zahlreicher identischer Rechnungen und dem Mitteln über diese Rechnungen könnte die Methode reproduzierbare Strukturen liefern.

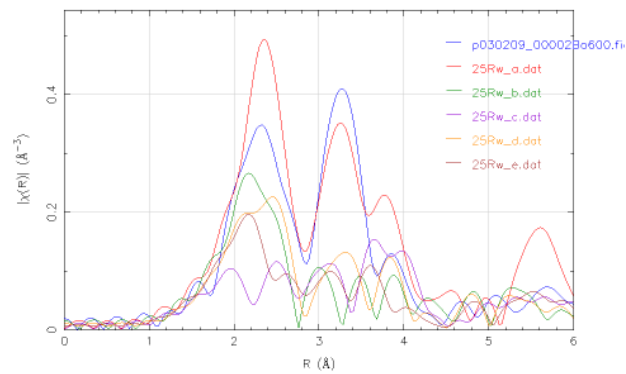


Abbildung 32: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 600 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ von durch 25.000 freie Random Walks erstellten Strukturen an der Ba K-Kante

Auch wenn eine allgemeingültige Behandlung von Strukturen mit der Methode der freien Random Walks nicht möglich ist, lassen sich dennoch einzelne Strukturen modellieren, deren berechnete radiale Verteilungsfunktionen gut mit den radialen Verteilungsfunktionen einiger Proben übereinstimmen.

So zeigt sich, dass die in Abbildung 32 mit a (rote Kurve) bezeichnete Struktur, die durch 25.000 Random Walks erzeugt wurde, gut mit der Probe (O_2 , 600 °C) übereinstimmt (s. Abbildung 33).

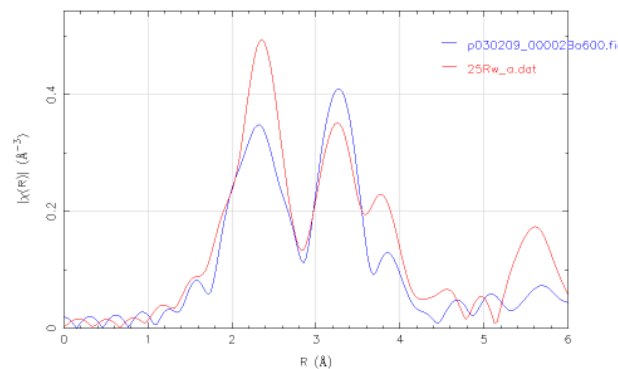


Abbildung 33: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 600 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ (rot) einer durch 25.000 freie Random Walks erstellten Struktur an der Ba K-Kante

Eine modellierte Struktur ist allerdings nur dann als gute Beschreibung einer Probenstruktur zu betrachten, wenn ihre berechneten RDF mit den aus den experimentellen Spektren aller Kanten extrahierten RDF übereinstimmen. Ohne diese Konsistenz sind modellierte Strukturen physikalisch nicht sinnvoll. Deshalb wurde die gleiche Modellierungsmethode (25.000 freie RW) auch für die Zr K-Kante durchgeführt. Die resultierende RDF weist in erster Näherung eine ausreichende Deckung mit der experimentell erhaltenen RDF auf (s. Abbildung 34). Auch wenn die modellierte Struktur (s. Abbildung 35) die Struktur der

Probe (O_2 , 600 °C) noch nicht optimal beschreibt, wird dennoch deutlich, dass mittels der Methode der freien Random Walks gute Modellierungen für die amorphen Proben großer Kristallinität erzielt werden könnten.

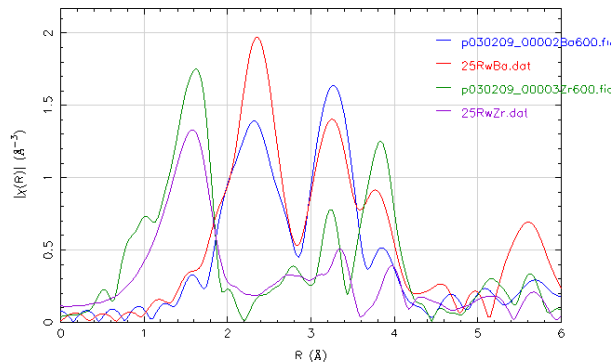


Abbildung 34: $G(r)$ der Probe (O_2 , 600 °C) (Ba K-Kante: blau; Zr K-Kante: grün) und $G(r)_{\text{theor}}$ einer durch 25.000 freie Random Walks erstellten Struktur an der Zr und Ba K-Kante (Ba K-Kante: rot; Zr K-Kante: violett)

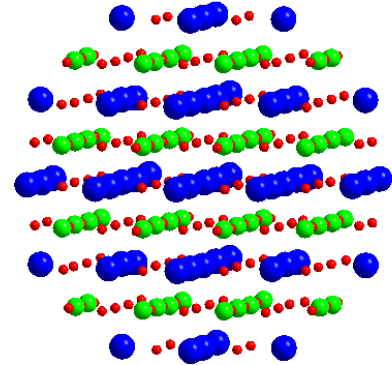


Abbildung 35: Durch 25.000 Random Walks erstellte Struktur

- Weitere Beispiele

Strukturen, die ebenfalls große Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten theoretischen EXAFS-Oszillationen aufweisen, wurden mittels folgender Modellierungsmethoden erstellt.

- 1) 3.000 Verdampfungs- und Kondensations(I)-Iterationen
- 2) Reduktion aller Mindestabstände um 10 %, anschließend 5.000 freie Random Walks
- 3) 6.000 alternierende Verdampfungs- und Kondensations(I)-Iterationen

- Äquivalente Modellierungen

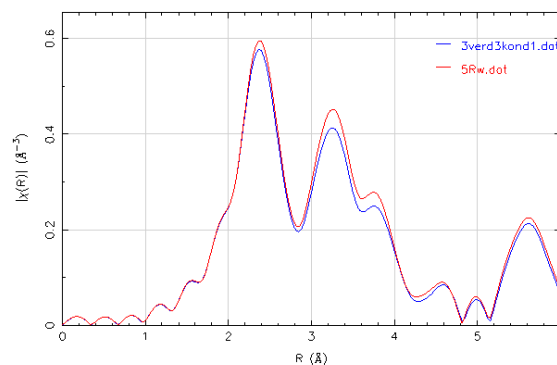


Abbildung 36: Ähnliche $G(r)_{\text{theor}}$ erstellt über 5.000 freie Random Walks (rot) und 3.000 Verdampfungs- und Kondensationsschritten nach „Kondensieren I“ (blau) an der Ba K-Kante

Abbildung 36 zeigt, dass mit unterschiedlichen Modellierungsmethoden sehr ähnliche radiale Verteilungsfunktionen erzielt werden können.

5.4.2.3 Modellierung der amorphen Strukturen

Bei der Modellierung der amorphen Probenstrukturen wurde der Ba-O-Mindestabstand für die THEORY-Rechnungen analog zu den experimentellen Beobachtungen verringert. Die Rechnungen wurden zunächst mit dem Abstand $d(\text{Ba-O}) = 2,096 \text{ \AA}$ durchgeführt, der dem kristallinen Zr-O-Abstand in BaZrO_3 entspricht.

- Freier Random Walk

Random Walk-Modellierungen, wie sie für die kristallinen Proben durchgeführt wurden, erzielten für die amorphen Proben wenige passende Strukturen (s. Abbildung 37). Zwar fallen die Amplituden der RDF jenseits der ersten Schale ab, aber nicht in dem Maß, in dem es experimentell bei den amorphen Proben beobachtet wurde. Darüber hinaus lässt sich die Lage des ersten Peaks nicht korrekt modellieren.

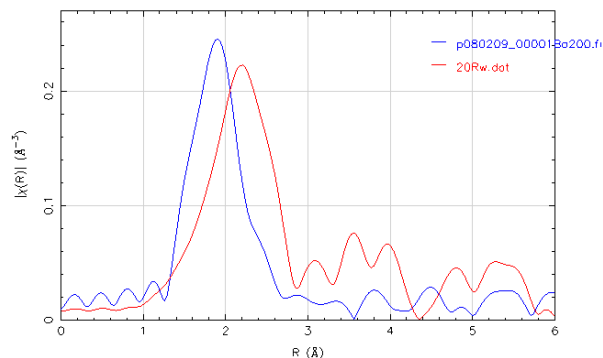


Abbildung 37: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 200 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ einer mittels 20.000 freier Random Walks erstellten Struktur (rot) an der Ba K-Kante

- Verdampfungs-Kondensations-Rechnungen

Über die Funktionen „Verdampfen“ und daran anschließendes „Kondensieren I“ lassen sich Modellierungen durchführen, bei denen – ähnlich wie bei den freien Random Walks mit fortgesetzter Modifikation – je nach Iterationsanzahl die Unordnung in der Struktur beeinflusst werden kann. Aufgrund des notwendigen Kriteriums, dass die Gesamtsumme aller Abstände zunehmen muss, bewegen sich Atome am Rand des modellierten Clusters allerdings mehr als Atome im Clusterinneren. Deshalb sind Modellierungen mittels dieses Verfahrens im vorliegenden Fall physikalisch nicht sinnvoll.

Abbildung 38 stellt die Ergebnisse einer solchen Reihe dennoch dar, da sich in dieser Entwicklung viele Trends zeigen, die bei der Modellierung amorpher Strukturen erwünscht sind.

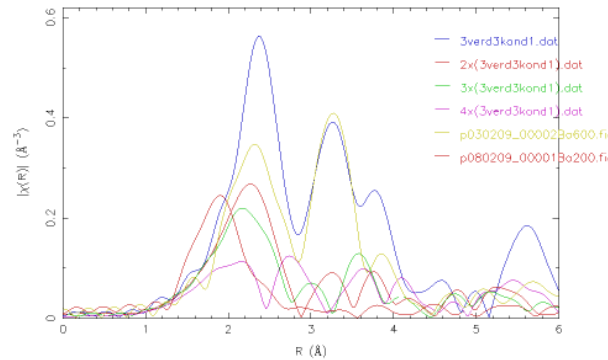


Abbildung 38: $G(r)_{\text{exp}}$ der Proben (O_2 , 600 °C) (gelb) und (O_2 , 200 °C) (rot) und $G(r)_{\text{theor}}$ von durch ein- bis vierfache Wiederholung von 3.000 Verdampfungs- und Kondensationsschritten erstellten Struktur an der Ba K-Kante

So fallen die Amplituden der RDF bei Atomabständen nach der ersten Koordinationssphäre stark ab. Zudem sinkt auch die Amplitude der ersten Schale, der O-Schale, und verschiebt sich wie experimentell beobachtet, zu kleineren Atomabständen.

- Kombination aus Verdampfung, Kondensation und Random Walks

Da bislang die Form der ersten Amplitude der experimentell ermittelten RDF amorpher Probenstrukturen noch nicht optimal beschrieben werden konnte, wurde versucht, ob eine Kombination aus den bisher verwendeten Methoden andere Tendenzen in den RDF der modellierten Strukturen hervorruft.

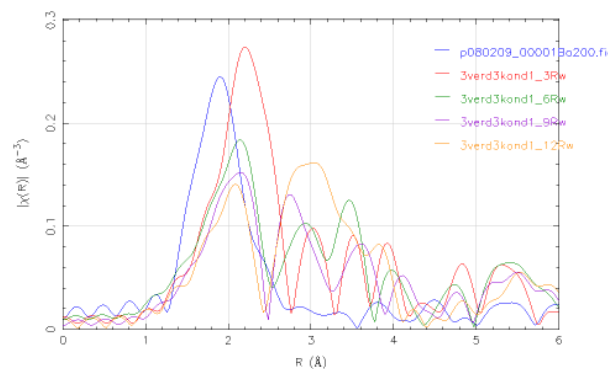


Abbildung 39: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 200 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ von durch die Kombination von 3.000 Verdampfungs- und Kondensations(I)schritten mit 3.000-12.000 freien Random Walks erstellten Strukturen an der Ba K-Kante

Die Kombination aus Verdampfen, Kondensieren I und freien Random Walks (s. Abbildung 39) führte zu unerwünschten Trends in den RDF. Wie bei den Verdampfungs-Kondensations(I)-Modellierungen ist bei diesen Modellierungen ebenfalls eine Abnahme der Amplitude in der ersten Koordinationssphäre zu beobachten, während allerdings die zweite Amplitude im Verhältnis zur ersten teilweise ansteigt. Dieses Verhalten lässt sich nicht mit dem Verhalten der experimentellen Verteilungsfunktionen der amorphen Strukturen vereinbaren.

- Streckungs-Kondensations-Verfahren

Eine physikalisch sinnvollere Alternative zum oben beschriebenen Verdampfen und Kondensieren I besteht im Strecken des ganzen Gitters um einen beliebigen Faktor und dem anschließenden Einsatz der Funktion „Kondensieren II“. Beim Strecken wird das Gitter homogen aufgeweitet; im Gegensatz zum Verdampfen sind die Atome im Inneren und am Rand des Clusters gleichermaßen von der Veränderung betroffen. Durch den „Kondensation II“-Algorithmus wird gewährleistet, dass die Atomabstände am Ende der Modellierung in der Nähe der voreingestellten Mindestabstände liegen. So wird vermieden, dass das System stärker ausgedehnt als im Anschluss wieder kondensiert wird. Nachteil dieses Algorithmus sind lange Rechenzeiten.

Da die radialen Verteilungsfunktionen der amorphen Proben an der Ba K-Kante auf einen längeren Ba-O-Abstand hindeuten als den geschätzten Wert $d(\text{Ba-O}) = 2,096 \text{ \AA}$, wurde im Folgenden der Mindestabstand für die Ba-O-Bindung optimiert.

- Optimierung des Ba-O-Abstands

Zunächst wurde zur Verkürzung der Rechenzeit der Einfluss der Variablen für den Schleifenabbruch auf den Verlauf der radialen Verteilungsfunktionen untersucht. Dazu wurden Rechnungen mit folgenden Parametern durchgeführt:

Mindestabstand Ba-O [$\text{\AA}$]	Variable für den Schleifenabbruch	Operation
2,096	15	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“
2,096	30	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“
2,096	50	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“
2,096	70	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“

Tabelle 6: Rechnungen zur Verkürzung der Rechenzeit

Bis auf kleine Unterschiede bei großen Bindungsabständen führte die Variation der Variablen für den Schleifenabbruch zu keiner signifikanten Veränderung der radialen Verteilungsfunktion. Die folgenden Rechnungen konnten also mit dem Wert 50 durchgeführt werden.

Im Folgenden wurden verschieden Mindestabstände für die Ba-O-Bindung eingesetzt.

Mindestabstand Ba-O [Å]	Variable für den Schleifenabbruch	Operation
2,50	50	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“
2,55	50	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“
2,60	50	„Strecken“ mit 1,05 ; „Kondensieren II“

Tabelle 7: Rechnungen zur Optimierung des amorphen Ba-O-Abstands

Die größte Übereinstimmung mit der Lage des ersten Peaks der amorphen Probe (O_2 , 200 °C) ergab sich für den Mindestabstand 2,50 Å.

- Streckungs-Kondensations-Verfahren mit optimiertem Ba-O-Abstand

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse von Streck-Kondensations-Rechnungen mit dem optimierten Ba-O-Abstand von 2,50 Å. Form und Größe der ersten Amplitude stimmen nicht mit der experimentell ermittelten überein. Die Amplitude des ersten Peaks der RDF ist bei diesen Strukturen sogar größer als beim kristallinen $BaZrO_3$ -Standard, d.h. in der ersten Koordinationsschale befinden sich mehr Atome als in der Perowskit-Struktur. Dieses Verhalten der RDF könnte sich dadurch erklären lassen, dass sich das System zu weit zusammengezogen hat und somit eine zu große Dichte in der Struktur entstanden ist.

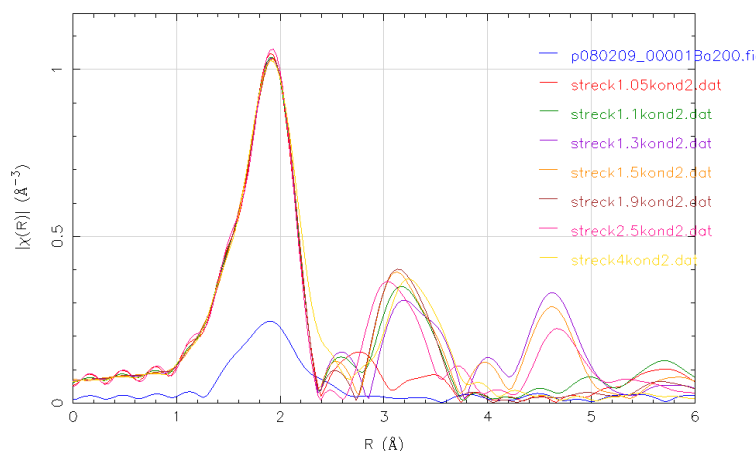


Abbildung 40: $G(r)_{\text{exp}}$ der Probe (O_2 , 200 °C) (blau) und $G(r)_{\text{theor}}$ mittels „Strecken“ mit einem Faktor von 1,5-4,0 und anschließend „Kondensieren II“ erstellter Strukturen an der Ba K-Kante

Die realen Abstandsverteilungen der modellierten Strukturen weisen bei dem Ba-O- und Zr-O-Mindestabstand jeweils einen scharf definierten Peak auf. Dies begründet die sehr hohe Amplitude des ersten Peaks in der theoretischen berechneten RDF (s. Abbildung 41). Darüber hinaus wird in den Histogrammen bei höheren Bindungslängen der Einfluss verschiedener Streckfaktoren deutlich. So sind bei der mit dem Faktor 1,05 gestreckten und über „Kondensieren II“ kontrahierten Struktur jenseits der beiden Peaks bei den Mindestabständen weitere Peaks zu erkennen. Diese sind breiter, weisen kleinere Amplituden auf und nehmen mit zunehmendem Streckfaktor ab. Bei der mit dem Faktor 4,0 gestreckten und über „Kondensieren II“ kontrahierten Struktur zeigt sich bei großen Bindungsabständen eine gleichmäßige Bindungslängenverteilung ohne klar erkennbare Peaks, sodass in den RDF bei größeren Abständen auch keine scharf definierten Peaks zu erwarten sind. Allerdings fallen die Amplituden der RDF bei höheren Koordinationsschalen auch für die größeren Streckfaktoren nicht genügend ab. Mittels dieser Methode ist es bislang nicht gelungen Strukturen zu modellieren, deren RDF nach der ersten Schale so rapide abfallen wie dies bei den experimentell ermittelten RDF der Fall ist.

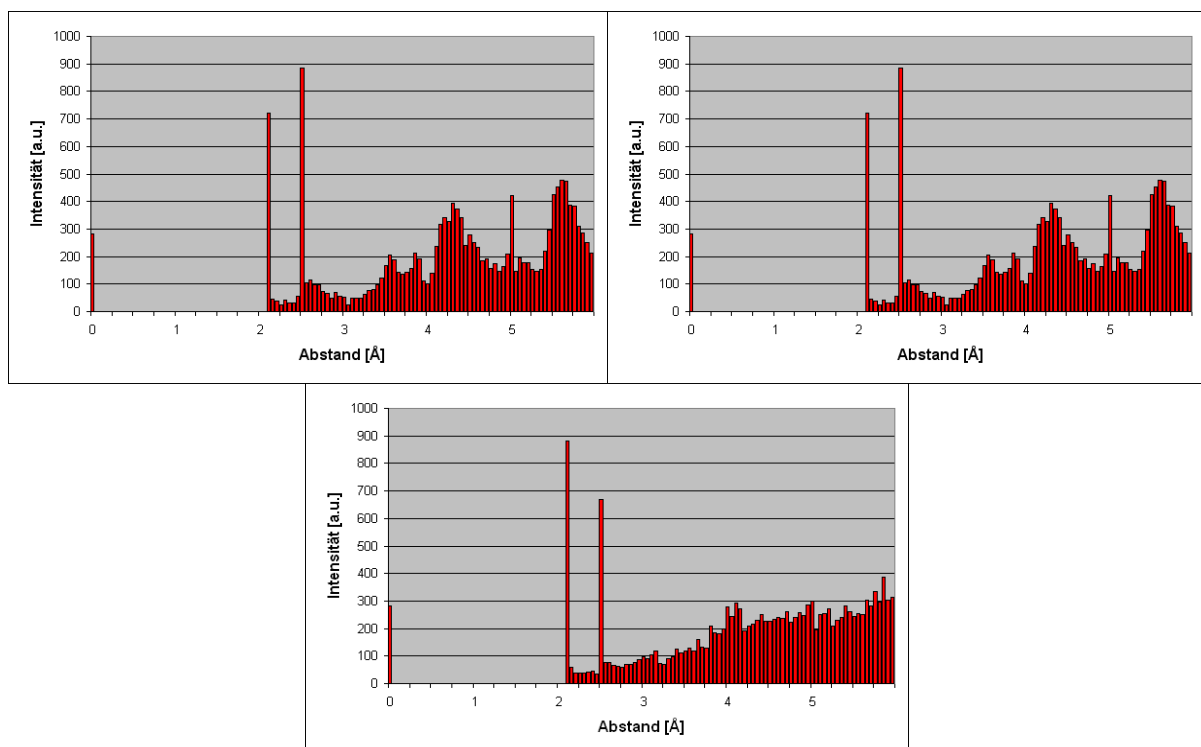


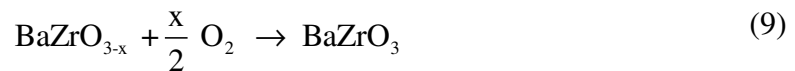
Abbildung 41: Bindungslängen-Histogramme von mittels Strecken mit dem Faktor 1,05 (oben links) 1,5 (oben recht) 4,0 (unten) und „Kondensieren II“ erstellten Strukturen

Trotz aller Unstimmigkeiten ist es mit dieser Modellierung gelungen, den Ba-O-Abstand in einer amorphen Struktur zu bestimmen. Er beträgt $d = 2,50 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer Verkürzung der Bindung um $0,4 \text{ \AA}$ gegenüber dem kristallinen Atomabstand.

5.5 Stabilitätsuntersuchungen

Für die an Luft ablaufende Reaktion der Proben, die bei Temperaturen $T \leq 300 \text{ °C}$ und unter Argonatmosphäre hergestellt wurden, lassen sich folgende Reaktionen postulieren:

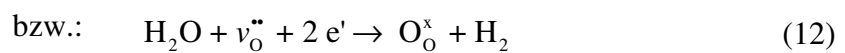
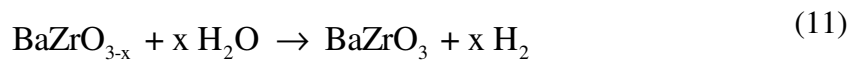
1) Aufgrund der Unterstöchiometrie der instabilen Schichten könnte Sauerstoffeinbau aus dem Luftsauerstoff erfolgen:



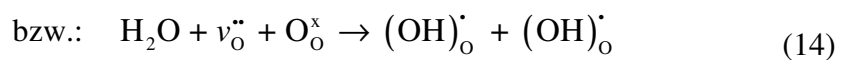
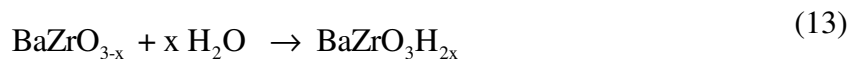
Unter Zuhilfenahme der Kröger-Vink-Notation würde sich der Mechanismus dann wie folgt schreiben lassen:



2) Alternativ zur direkten Reaktion mit dem Luftsauerstoff könnten die Schichten auch mit Wassermolekülen aus der Luftfeuchtigkeit reagieren. Dabei würde dann Sauerstoff in den Bulk eingebaut und Wasserstoff als Gas freigesetzt:

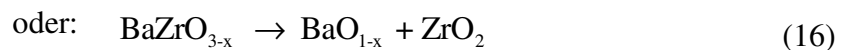


3) In Erwägung gezogen werden könnte darüber hinaus ein vollständiger Einbau von Wassermolekülen in den Bulk:



Diesem Mechanismus nach wird ein Wassermolekül in eine Sauerstoffleerstelle eingebaut, wobei ein Proton des Wassermoleküls auf ein Sauerstoffatom auf einer Sauerstoffposition übertragen wird.

4) Eine aufgrund der großen Stabilität von BaZrO_3 eher unwahrscheinliche Option wäre ein Zerfall der Schichten:



5.5.1 Auswertung der REM-Aufnahmen

As prepared

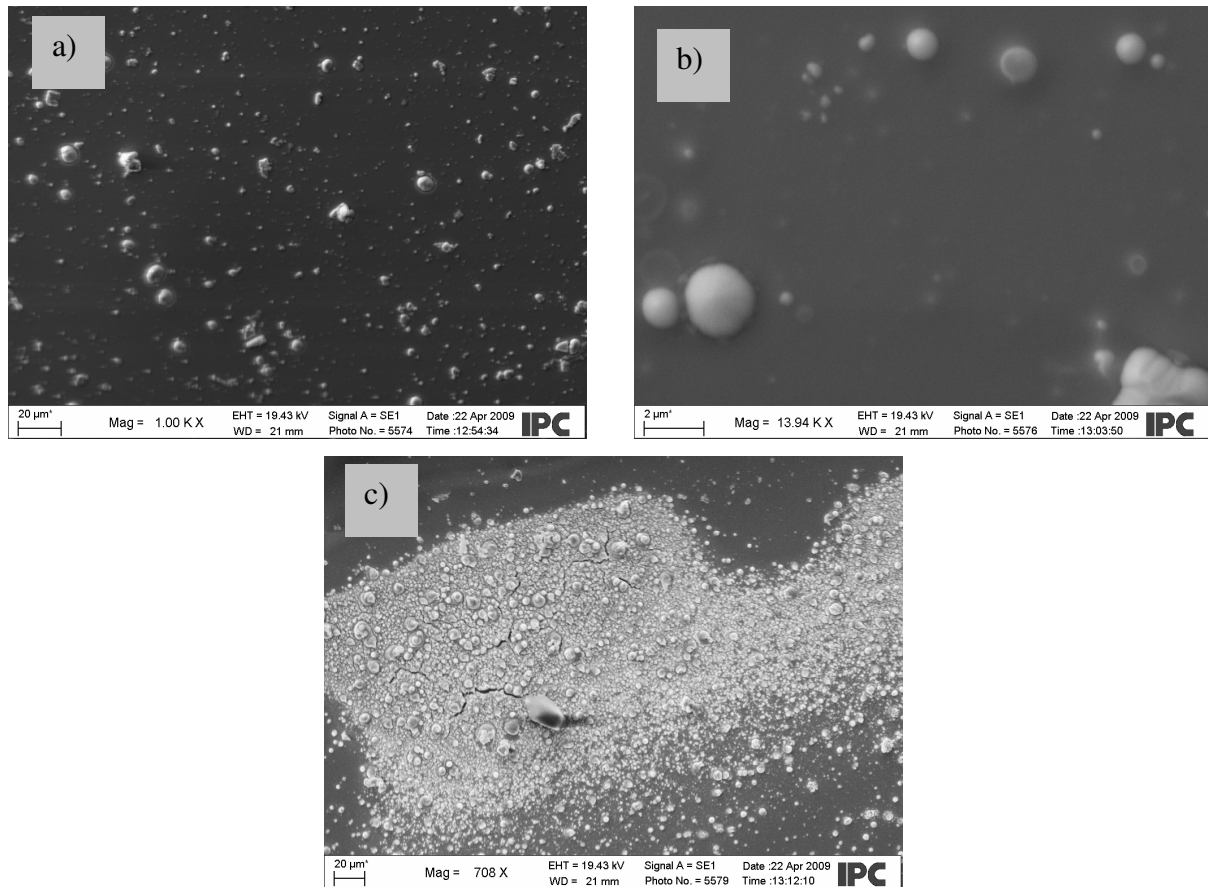


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der as prepared Probe a) im Probenzentrum b) + c) am Probenrand

Die REM-Aufnahmen der as prepared Probe (Ar, 20 °C) (s. Abbildung 42) zeigen, dass die Probe im Zentrum eine glatte Oberfläche aufweist, auf der sich kleine Partikel befinden. Betrachtet man die Randbereiche der Probe, finden sich durchgehende Strukturen mit sphärischen Komponenten von ca. 2 μm Durchmesser.

Während die zentralen Bereiche der Probe die as prepared Schicht zeigen, resultieren die Strukturen der Randbereiche aus einer beginnenden Luftreaktion. Diese war auch optisch in Form eines weißen Schimmers an den Probenkanten erkennbar.

Reaktionszeit: 120 min

Nach 120 Minuten Reaktionszeit an der Luft haben sich die Randbereiche der Probe drastisch verändert (s. Abbildung 43). Die zuvor beobachteten Strukturen haben sich über größere Flächen ausgebreitet und scheinen sich vom Probenuntergrund abzuheben. Es lässt sich ein Aufreißen der Oberfläche von zahlreichen Zentren aus beobachten.

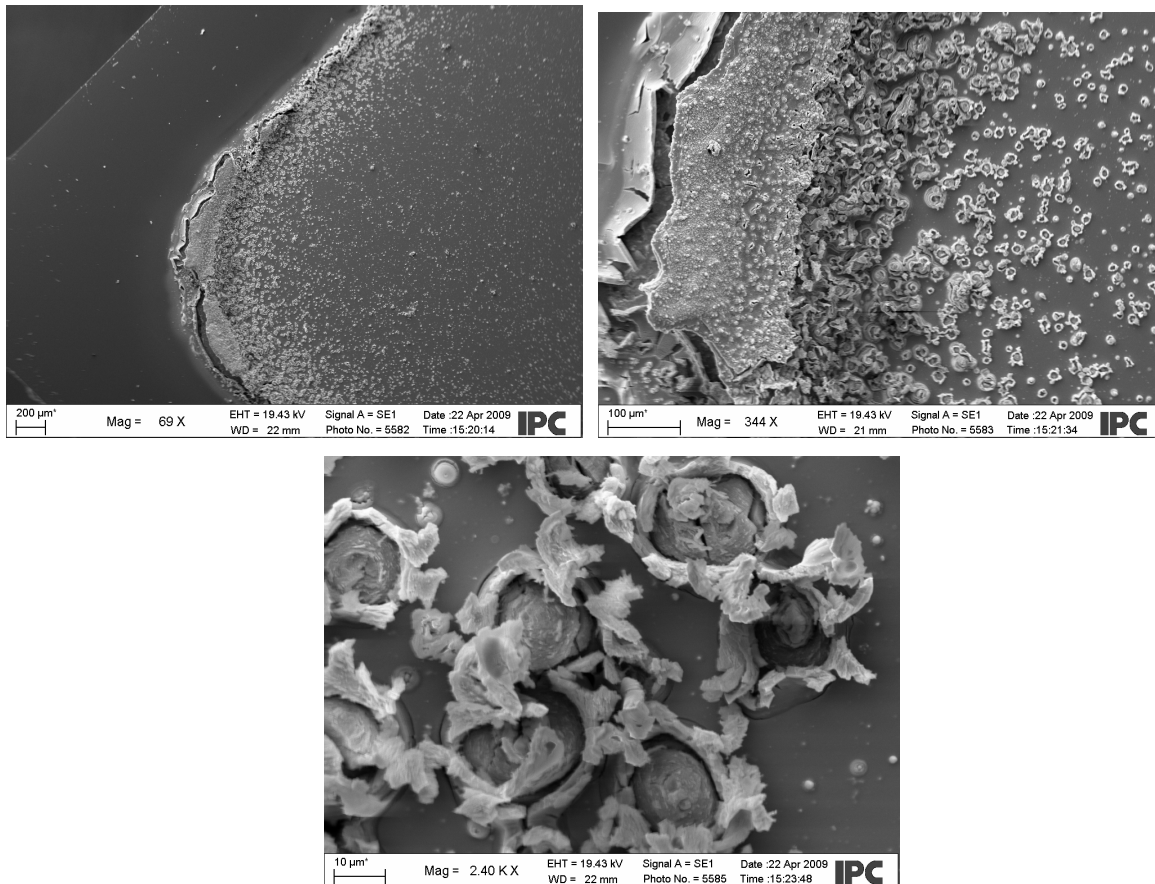
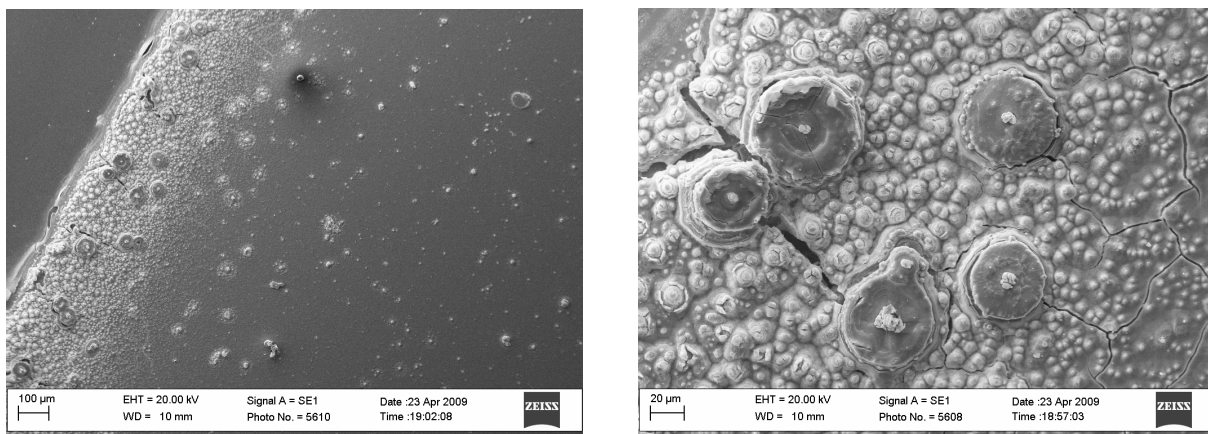


Abbildung: 43 REM-Aufnahmen der Probe nach 120 min Luftkontakt

Reaktionszeit: 360 min

Die Probe weist nach 360 Minuten Luftkontakt über die zuvor beobachteten durchgehenden Strukturen und Krater hinaus größere sphärische Gebilde mit einem Durchmesser von 30-50 µm auf (s. Abbildung 44). Ein näheres Betrachten der kleineren Strukturen zeigt deutlich den Prozess, in dem die Probenoberfläche aufplatzt und sich Material aus dem Probeninneren hinaus an die Oberfläche drängt.



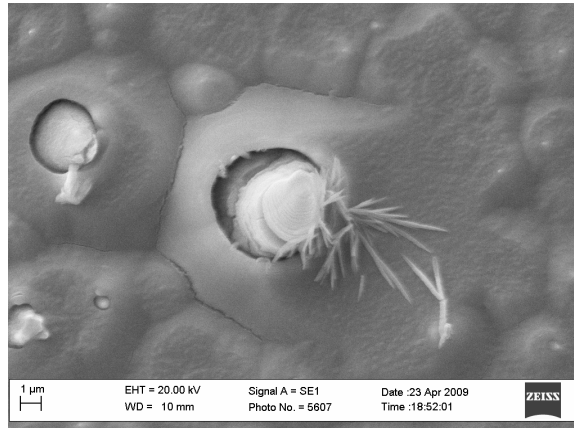


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Probe nach 360 min Luftkontakt

Reaktionszeit: 24 h

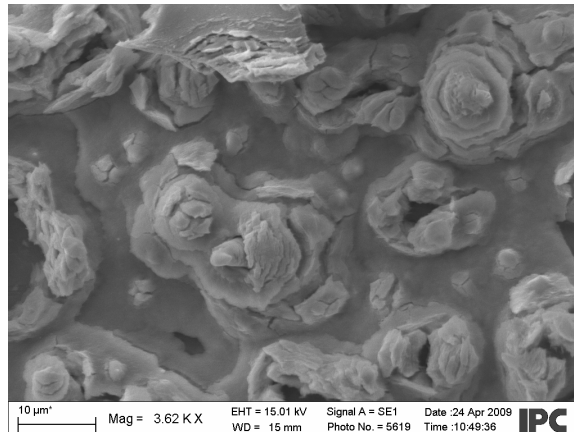
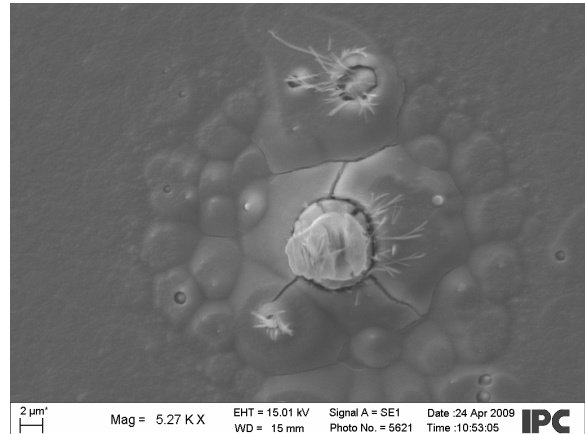
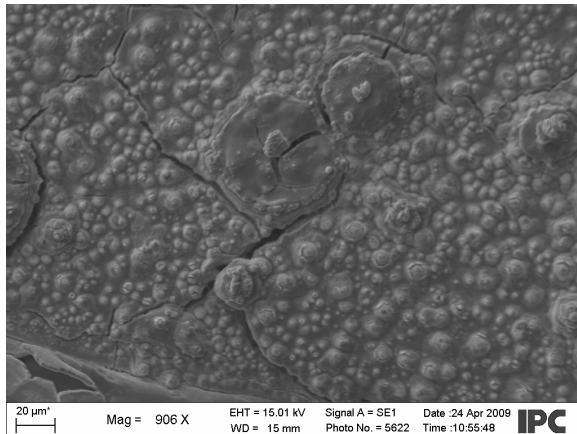


Abbildung 45: REM-Aufnahmen der Probe nach 24 h Luftkontakt

Eine Untersuchung der Probe nach 24 h Reaktionszeit weist alle bisher beobachteten Strukturmerkmale auf (s. Abbildung 45). Es hat sich lediglich die von den Strukturen bedeckte Fläche vergrößert.

5.5.2 Ergebnisse der Experimente zur Reaktivität

Bei der Durchleitung von Ar durch die PLD-Kammer blieb die bei 20 °C unter Ar synthetisierte Schicht unverändert. Auch bei der Durchleitung von O₂ und CO₂ fand keine Reaktion statt. Somit können die Reaktionswege via Reaktionsgleichungen (9), (10), (15) und (16) ausgeschlossen werden.

Demgegenüber reagierte eine as prepared Schicht, die über Nacht einem wassergesättigten Ar-Strom ausgesetzt wurde, vollständig zum weißen Produkt.

Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass die bei 20 °C unter Ar hergestellten Schichten mit der Luftfeuchtigkeit reagieren.

Durchgeleitetes Gas	Reaktion
Ar	Nein
O ₂	Nein
CO ₂	Nein
H ₂ O-gesättigtes Ar	Ja

Tabelle 8: Ergebnisse der Experimente zur Reaktivität

Zur Bestätigung dieser Befunde wurden je eine Probe in Paraffinöl und eine in flüssiges Wasser gelegt. Während die Probe im Paraffinöl ihre schwarze Färbung beibehielt, reagierte die Probe im Wasser heftig. Unter Gasentwicklung (s. Abbildung 46) lief die Probe rapide weiß an, bis schließlich Teile der Schicht abplatzten.

Beim Reaktionspartner der instabilen Schichten muss es sich folglich um Wasser handeln. Mit dem freiwerdenden Gas existiert darüber hinaus eine weitere Möglichkeit den genauen Ablauf der Reaktion zu untersuchen.



Abbildung 46: Reaktion einer luftempfindlichen Probe in Wasser

5.5.3 Resultat der Gaschromatographie

Da es sich bei den mit Wasser reagierenden Schichten um unterstöchiometrische BaZrO₃-Filme handelt, könnten die Sauerstoffatome des Wassers in den Bulk eingebaut werden (s. Gleichungen 11, 12) und die Wasserstoffatome der Wassermoleküle als Wasserstoffgas entweichen. Das bei der Reaktion entstehende Gas wurde deshalb näher untersucht.

Eine gaschromatische Untersuchung konnte zeigen, dass bei der Reaktion mit Wasser Wasserstoff freigesetzt wird. In Abbildung 47 c) ist das Luft-Referenzchromatogramm dargestellt, bei dem ein N₂- und O₂-Peak zu erkennen sind. In Abbildung 47 b) wird das Referenzchromatogramm von H₂ in Ar gezeigt. Neben dem H₂-Peak sind kleine Peaks von O₂

und N₂ aus der Luft zu sehen. Ar erscheint hingegen in dem Chromatogramm nicht, weil es als Trägergas nicht detektiert wird.

Die Peaks im Chromatogramm der Probe (Abbildung 47 a) lassen sich den Gasen O₂, N₂ und H₂ zuordnen. Die Lage der kleineren O₂- und N₂-Peaks (Verunreinigungen) ist identisch mit denen vom Luftchromatogramm und die Lage des intensitätsstärksten Peaks lässt sich eindeutig H₂ zuordnen.

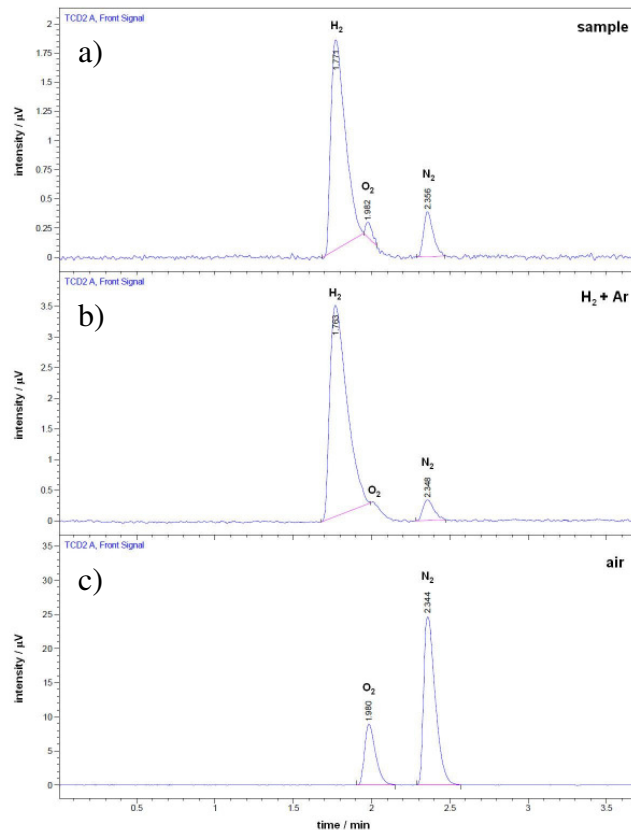
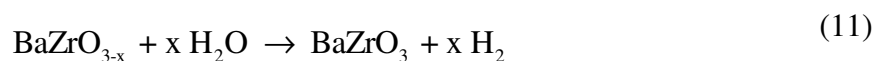


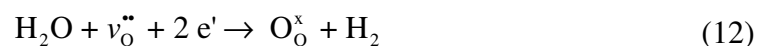
Abbildung 47: Gaschromatogramm a) des bei der Reaktion mit Wasser entstehenden Gases b) von Wasserstoff in Argon c) von Luft

Somit lässt sich schlussfolgern, dass die instabilen BaZrO₃-Schichten mit Luftfeuchtigkeit reagieren. Dabei wird O in das unterstöchiometrische Material eingebaut und der nicht eingebaute Wasserstoff in molekularer Form als Gas freigesetzt.

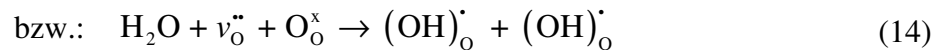
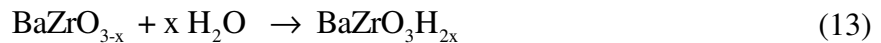
Diese Beobachtung lässt sich mit folgendem Mechanismus formulieren:



bzw. in der Kröger-Vink-Notation ausgedrückt:



Möglicherweise könnten parallel auch Wassermoleküle vollständig in die BaZrO₃-Filme eingebaut werden:



Dieser Mechanismus könnte mittels IR-Spektroskopie überprüft werden. Sollte diese Parallelreaktion stattfinden, müssten die eingebauten Protonen anhand der OH-Bande im IR-Spektrum zu identifizieren sein.

5.5.4 Lagerung und Transport

Es konnte gezeigt werden, dass sich die hochreaktiven PLD-Schichten unter Vakuum (z.B. in einem Exsikkator) stabil lagern und transportieren lassen.

5.5.5 Optimierung der PLD-Prozessparameter

Für die Optimierung der PLD-Prozessparameter zur Herstellung von amorphen, unterstöchiometrischen, an Luft stabilen BaZrO₃-Dünnschichten wurde eine konstante Substrattemperatur von T = 200 °C gewählt, da sich in vorausgegangen Experimenten gezeigt hatte, dass Schichten, die bei höheren Temperaturen (200-300 °C) präpariert wurden, langsamer reagieren als die bei Raumtemperatur hergestellten Filme.

Bei den Parametern, die für die Optimierung variiert wurden, handelt es sich um den Druck des Prozessgases Ar und den Abstand zwischen Target und Substrat.

Zunächst wurde bei dem zuvor eingestellten Druck p = 30 mTorr der Substratabstand von d = 40 mm auf d = 45 mm erhöht. Die resultierende Schicht war farblos.

Aufgrund der unter dem Abschnitt 5.3 erläuterten Untersuchungen zur Stöchiometrie der Schichten wurde bei den folgenden Synthesen davon ausgegangen, dass die Farblosigkeit von Proben ein Indiz dafür ist, dass sie stöchiometrisch sind, während eine schwarze Färbung auf unterstöchiometrische Proben schließen lässt.

Nach der Synthese einer farblosen Schicht bei d = 45 mm wurde deshalb anschließend versucht durch eine schrittweise Verringerung des Abstands zum ursprünglichen Abstand d = 40 mm wieder unterstöchiometrische Schichten zu synthetisieren. Erst wurde der Abstand d = 43 mm gewählt, was erneut zu einem farblosen Film führte. Erst bei d = 42 mm wurde eine Schicht hergestellt, die zur Hälfte schwarz, zur anderen Hälfte farblos war. Nach wenigen Minuten setzte die bekannte Reaktion ein und die Ränder des schwarzen Bereichs liefen weiß an.

Da sich allein durch den Abstand keine Stabilisierung erzielen ließ, wurde anschließend der Druck variiert. Bei $p = 60$ mTorr entstand bei dem „Standard“-abstand von $d = 40$ mm eine Probe, die sowohl einen schwarzen als auch einen farblosen Bereich aufwies. Die Luftreaktion des schwarzen Teils lief etwas schneller ab als bei $p = 30$ mTorr.

Zur Bestätigung des Trends wurde eine Probe bei $p = 90$ mTorr hergestellt. Da die Proben mit farblosen und schwarzen Bereichen mit steigendem Druck bei kleineren Substratabständen entstanden, wurde bei der 90 mTorr-Probe direkt der anlagenbedingte Minimalabstand von $d = 39$ mm gewählt. Auf der resultierenden Schicht fand sich ein großer farbloser Teil und nur ein sehr kleiner schwarzer, der noch schneller als der 60 mTorr-Film reagierte.

Höhere Synthesedrucke führen folglich nicht zu einer Stabilisierung der erzeugten Schichten und zu größeren farblosen Bereichen, d.h. eher stöchiometrischen Schichten. Deshalb wurde die Synthesereihe in Richtung kleiner Drücke fortgesetzt.

Der kleinste Druck, der sich mit der PLD-Anlage einstellen lässt, liegt bei $p = 3$ mTorr. Die erste bei niedrigem Druck synthetisierte Schicht, die bei $d = 40$ mm hergestellt wurde, zeigte sowohl einen schwarzen als auch einen farblosen Bereich. Dabei wirkte der Film optisch weniger homogen als die bisher synthetisierten Filme. Am Rand des schwarzen Bereichs begann zunächst die bekannte Luftreaktion. Sie stoppte jedoch ca. 4 mm vor Beginn des farblosen Bereichs.

Mit der Synthese dieser Schicht ist es also gelungen, neben Bereichen anderer Phasenzusammensetzungen einen kleinen vermeintlich amorphen, nicht-stöchiometrischen BaZrO_3 -Film herzustellen, der an Luft stabil ist.

6. Zusammenfassung

Die Auswertung der EXAFS-Daten zeigt, dass Proben, die bei 600°C hergestellt wurden, eine höhere Kristallinität aufweisen als die bei 500°C synthetisierten Schichten. Die bei $20\text{--}400^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Filme stellten sich als einander sehr ähnlich und amorph heraus.

Aus den EPMA-Analysen ergab sich, dass die Stöchiometrie der Schichten über die Wahl des Hintergrundgases beeinflusst werden kann. Die bei 600°C unter O_2 hergestellten Filme waren stöchiometrisch, während die unter O_2 bei Raumtemperatur hergestellten Schichten einen Sauerstoffüberschuss aufwiesen. Die Schichten, die unter Argonatmosphäre hergestellt wurden, waren bei einer Synthesetemperatur von 600°C stöchiometrisch und im Falle der RT-Synthese stark sauerstoffdefizient.

Somit wurde gezeigt, dass mit der Methode der PLD die Synthese von BaZrO₃-Dünnschichten unterschiedlicher Struktur und Stöchiometrie möglich ist. Da die Synthesen reproduzierbar sind, können Schichten mit definierten Eigenschaften hergestellt werden.

Die Struktur-Modellierungen und Anpassungen ergaben einzelne Strukturen, deren radiale Verteilungsfunktionen gut mit denen von amorphen Proben übereinstimmen. Darüber hinaus war es möglich den Ba-O-Abstand in amorphem Bariumzirkonat zu bestimmen. Er beträgt 2,50 Å. Bislang gelang es jedoch noch nicht eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Modellierungen zu erreichen.

Die Untersuchungen zur Stabilität der unter Ar hergestellten Proben erwiesen sich erfolgreich. Mittels der Durchleitung verschiedener Gase durch die PLD-Kammer konnte gezeigt werden, dass die Schichten mit Luftfeuchtigkeit reagieren. Bei der Reaktion mit Wasser wird ein Gas freigesetzt, das gaschromatographisch als H₂ identifiziert werden konnte. Die Experimente sind konsistent und verdeutlichen, dass es sich bei der an Luft ablaufenden Reaktion der instabilen Schichten um einen Einbau von O-Spezies aus der Luftfeuchtigkeit in den BaZrO_{3-x}-Bulk handelt. Dabei wird H₂ freigesetzt.

Durch eine Optimierung der PLD-Prozessparameter konnte schließlich bei kleinem Druck eine Schicht hergestellt werden, die verschiedene Phasen enthält. Darunter befindet sich eine vermutlich amorphe und understöchiometrische Phase, die an Luft stabil ist.

7. Ausblick

Bislang konnte bei der Modellierung von amorphen Strukturen keine ausreichende Reproduzierbarkeit der Rechnungen gewährleistet werden. Zu deren Optimierung könnten mehrere Rechnungen mit identischen Parametern durchgeführt werden, um anschließend über alle Ergebnisse zu mitteln.

Darüber hinaus könnte die Berücksichtigung verschiedener Debye-Waller-Faktoren (z.B. mittels des Programms ARTEMIS) bei der Berechnung der EXAFS-Schwingung die Amplitudenverhältnisse in den radialen Verteilungsfunktionen verbessern.

Bei der Klärung der an Luft ablaufenden Reaktion der instabilen BaZrO₃-Filme konnte ein Sauerstoffeinbau aus der Luftfeuchtigkeit nachgewiesen werden. Weiter zu untersuchen bleibt die Frage, ob parallel dazu auch Wasserstoff in den Probenbulk eingebaut wird. In diesem Fall müsste die OH-Bindung IR-spektroskopisch nachweisbar sein.

Bei der Optimierung der Synthese von amorphen, understöchiometrischen Filmen konnte bislang ein Teil einer Probe erfolgreich stabilisiert werden. Für weitere Untersuchungen wäre es attraktiv die stabilisierte Fläche auf eine ganze Probe auszudehnen und die Homogenität

der stabilisierten Schicht zu verbessern. Dazu könnten z.B. Parameter wie der Druck und die Temperatur weiter variiert werden.

8. Literaturverzeichnis:

- [1] B. Guillaume et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 3593–3604.
- [2] E. Riedel, *Allgemeine und anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [3] J. Shim, T. M. Gür, F. B. Prinz, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 253115- 253115.
- [4] R. W. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films*, Hoboken, Wiley, **2007**.
- [5] S. J. B. Reed, *Electron microprobe analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- [6] R. Theisen, *Quantitative electron microprobe analysis*, Springer Verlag, Berlin, **1965**.
- [7] *Taschenbuch der Physik*, Bertelsmann Lexikon Verlag GmbH, Gütersloh/München, **2000**.
- [8] P. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin **2003**.
- [9] http://zms.desy.de/forschung/beschleuniger/lichtquelle_doris_iii/index_ger.html.
- [10] *Physik-Lexikon*, Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim, **1995**.
- [11] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, Tutorial, **2004**, University of Chicago.
- [12] C. Gerthesen, *Physik*, Springer Verlag, Berlin **2001**.
- [13] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 3, 621-652.
- [14] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption - Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York, **1988**.
- [15] Leybold, *Handblätter Physik*, P6.3.2.3.
- [16] J. Brendt, *In situ XAS-Messungen am Ga₂O₃-GaN-Phasensystem*, Diplomarbeit, **2007**, RWTH Aachen.
- [17] M. Newville et al., *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14126-14131.
- [18] B. Ravel, M. Newville, *J. Synch. Rad.* **2005**, 12, 537-541.
- [19] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, **2001**.
- [20] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/c_cemo/index_eng.html.
- [21] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/c_cemo/experimental_station/xafs_experiment/standard_xafs_set_up/ionisation_chambers/index_eng.html ionis.
- [22] W. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3841.

9. Abkürzungsverzeichnis

DORIS	Double Ring Store
EPMA	Electron Probe Microanalysis
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT	Fouriertransformation
GC	Gaschromatographie
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
PLD	Pulsed Laser Deposition
RDF	Radial Distribution Function
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption
XRD	X-Ray Diffraction

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, Annalena Schriever, an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.