

**Untersuchung von  $\text{CeO}_x$ -,  $\text{PrO}_x$ - und  
 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Filmen auf Si(111)  
mittels  
hochenergetischer  
Röntgen-Photoelektronenspektroskopie**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
Dr. rer. nat.  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Bremen

von  
Aschkan Allahgholi  
aus Bremen

Januar 2013









---

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt, habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Hamburg, den

Aschkan Allahgholi



## Abstract

The intention of this work is to shed light on two much discussed topics in the study of rare earth oxides (REO) by hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES): (i) Due to the complex spectral shape of the Ce3d region, there have been many discussions on proper approaches to determine the concentration of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> species in CeO<sub>x</sub> over the last decades. (ii) Recently, the true electron structure of rare earth oxides gained new attention, since *ab initio* calculations showed the necessity of considering additional inter atomic charge transfer to Ce5d levels. Using HAXPES and resonant HAXPES, the question of the true electronic structure of rare earth oxides is approached from the experimental side. As a third topic, the obtained results for cerium oxide and praseodymium oxide are applied in order to investigate the plasma oxidized mixed oxide Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> grown on Si(111) during thermal reduction.



*Der Tischler hat das Privileg, am Ende des Tages auf seiner Arbeit  
zu sitzen.*

Tschakad Kalantar

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie</b>	<b>7</b>
2.1	HAXPES . . . . .	8
2.2	Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie . . . . .	10
2.3	Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	12
2.3.1	Der Hamiltonoperator . . . . .	12
2.3.2	Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktion . . . . .	13
2.3.3	Fermis goldene Regel . . . . .	14
2.3.4	Der Photoemissionsprozess . . . . .	16
2.3.5	Resonante HAXPES . . . . .	17
2.4	Quantitative Betrachtung von XPS-Spektren . . . . .	20
2.4.1	Linienform . . . . .	21
2.4.2	Plasmonen . . . . .	21
2.4.3	Der spektrale Hintergrund . . . . .	23
2.4.4	CTM-Theorie . . . . .	25
2.4.4.1	Ladungstransfereffekte . . . . .	25
2.4.4.2	Multiplett-Kopplungseffekte . . . . .	26
2.4.4.3	Das erweiterte Impurity Anderson Model (SIAM)	27
2.5	Interpretation von 3d-Spektren von Seltenerdoxiden . . . . .	28
2.5.1	Seltenerd-Sesquioxide . . . . .	29
2.5.2	Seltenerd-Dioxide . . . . .	31
2.6	Methoden der Tiefenprofilierung . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>35</b>
3.1	Strahlführung BW2 . . . . .	35
3.1.1	Energieauflösung und Strahlstabilität . . . . .	38
3.2	Strahlführung P09 . . . . .	40
3.3	Probenpräparation . . . . .	44

## INHALTSVERZEICHNIS

---

3.3.1	Siliziumsubstrat . . . . .	44
3.3.2	Glaskohlenstoff . . . . .	45
3.3.3	Ceroxid-Präparation . . . . .	46
3.3.4	Präparation von Praseodymoxid-Filmen . . . . .	47
3.3.5	Präparation der $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -Mischoxide . . . . .	48
3.3.6	Plasmaoxidation . . . . .	48
3.4	Unifit und Normierung von Spektren . . . . .	48
3.5	Anpassung der Fano-Profile . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Ceroxid</b>	<b>51</b>
4.1	Stand der Wissenschaft . . . . .	52
4.1.1	Bestimmung der Konzentration der Oxid-Phasen . . . . .	53
4.1.2	Ceroxid-Wachstum auf Si(111) . . . . .	58
4.1.3	Ziel dieses Kapitels . . . . .	62
4.2	Wachstum und Oxidation von $CeO_x/Si(111)$ . . . . .	63
4.2.1	Identifikation der O1s-Komponenten des $CeO_x$ . . . . .	63
4.2.2	Das $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ -Schichtsystem . . . . .	69
4.2.3	Ce3d-Superpositionsmethode . . . . .	74
4.2.4	Fehlerdiskussion . . . . .	78
4.3	Charakterisierung des $Ce3p_{3/2}$ und $Ce2p_{3/2}$ Spektrums . . . . .	79
4.4	Untersuchung des $CeO_2$ mittels resonanter HAXPES . . . . .	85
4.4.1	Untersuchung der $L_3$ -Absorptionskante des $CeO_2$ . . . . .	86
4.4.2	Plasmonenpositionen im Ce3d-Spektrum des $CeO_2$ . . . . .	93
4.4.3	Fehlerdiskussion . . . . .	96
4.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Praseodymoxid</b>	<b>103</b>
5.1	Stand der Wissenschaft: Praseodymoxid . . . . .	104
5.1.1	Ziel des Kapitels . . . . .	107
5.2	Charakterisierung des Pr3d-Spektrums des $PrO_2$ . . . . .	108
5.2.1	Pr3d-HAXPES . . . . .	108
5.2.2	Resonante HAXPES an $PrO_2$ . . . . .	111
5.2.3	Fehlerquellen bei der Auswertung . . . . .	114
5.3	Thermische Reduktion des $PrO_2$ . . . . .	115
5.4	Endzustände im Pr4d-Spektrum des $PrO_2$ . . . . .	119
5.4.1	Fehlerquellen . . . . .	127
5.5	Charakterisierung des $Pr2p_{3/2}$ -Spektrums . . . . .	128
5.6	Zusammenfassung . . . . .	131



## INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>6 Cer-Praseodym-Mischoxid</b>	<b>135</b>
6.1 Kontinuierliche Variation des Oxidationszustands . . . . .	138
6.2 Thermische Stabilität des Mischoxids . . . . .	144
6.3 Ergebnis und Ausblick . . . . .	146
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>149</b>
<b>A Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglänge</b>	<b>155</b>
<b>Referenzen</b>	<b>161</b>

## INHALTSVERZEICHNIS

---

# Kapitel 1

## Einleitung

Mit 130000 t wurden 2010 97 % der weltweit abgebauten seltenen Erden in China gefördert. Jedoch hat die Volksrepublik 2012 den Export auf ein jährliches Maximum von 20000 t gedrosselt [1]. Zwar lautet die offizielle Begründung, dass die Technologientwicklung chinesischer Unternehmen gestützt werden soll, allerdings wird von Seiten der USA und des WTO eine preispolitische Motivation für die geringen Exportmengen vermutet [2]. Da sowohl die Entwicklung, als auch die Produktion von Technologien, die auf seltenen Erden basieren, fast vollständig in den USA und in Europa erfolgt, sind wirtschaftspolitische Spannungen vorprogrammiert. Die Situation wird zusätzlich dadurch verschärft, dass weder in den USA noch in Europa seltene Erden gefördert werden; so waren z.B. im August 2011 bereits 92% der jährlichen maximalen Exportmenge Chinas verbraucht [1, 2]. Für innovationsstarke Länder wie Deutschland ist es deshalb wichtig, durch die Erforschung und Entwicklung potenzieller Anwendungen für seltene Erden und den damit verbundenen Patenten, den Anschluss an diesem wirtschaftlich, technologisch und politisch wichtigen Markt, nicht zu verlieren.

Das hohe politische und wirtschaftliche Interesse an Elementen der seltenen Erden ist durch ihre vielfältigen technologischen Verwendungsmöglichkeiten begründet. So gehören z.B. Samarium (Sm) und Neodym (Nd) aufgrund der hohen Zahl ungepaarter 4f-Elektronen zu den effektivsten Permanentmagneten. Sie kommen insbesondere in Elektromotoren, Windkraftanlagen und Undulatoren moderner Synchrotronstrahlungsquellen zum Einsatz. Lanthan (La) ist als  $\text{LaB}_6$  sehr gut für die Erzeugung freier Elektronen geeignet, dient aber auch als Legierungszusatz, um eine höhere Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Europium (Eu) wird hauptsächlich als Dotierung in Leuchtstoffmitteln in Computer- und Fernsehbildschirmen verwendet. So dient  $\text{Eu}^{2+}$  in Verbindung mit Strontiumchlorophosphat  $(\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+})$  als blauer Farbstoff und  $\text{Eu}^{3+}$ -dotiertes Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

## 1. EINLEITUNG

---

als roter Farbstoff. Dies ist gleichzeitig der Hauptverwendungszweck des Yttriums.

Die potenziellen Anwendungsgebiete der Oxide des Cer und Praseodym sind vielfältig. Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung von 0.3% für  $\text{CeO}_2$  und 0.7% für  $\text{PrO}_2$  werden Cer- und Praseodymoxid seit Jahren als potenzielle so genannte *high-k*-Dielektrika in der MOS-Technologie (*metal-oxide on silicon*) gehandelt und ihr Wachstum auf Silizium-Oberflächen dahingehend untersucht.

Durch den Valenzwechsel zwischen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  bzw.  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Pr}^{4+}$  sind Cer- und Praseodymoxid in der Lage, Reduktions- und Oxidationszyklen schnell und reversibel zu durchlaufen. So dient Ceroxid heutzutage in Abgaskatalysatoren nicht nur als katalytisch aktives Trägermaterial, sondern auch als Sauerstoffservoir. Ferner wird dem Cer- und Praseodymoxid aufgrund dieser Eigenschaft ein hohes Potenzial als Kathodenmaterial in modernen Li-Batterien zugesprochen [3].

Viel grundlegender ist die Bedeutung des Cer- und Praseodymoxids in der Photoelektronenspektroskopie. Hier dienen diese Systeme als Modelle, um ein tieferes Verständnis der elektronischen Konfiguration der Elemente der Lantanoidenreihe zu gewinnen, aus denen wiederum auf chemische und physikalische Eigenschaften für die Katalyse und Nanotechnologie geschlossen werden kann.

Die vorliegende Dissertation behandelt die spektroskopische Untersuchung des Cer- und Praseodymoxids und des  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Mischoxids mittels hochenergetischer Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES, *hard x-ray photoelectron spectroscopy*) und resonanter HAXPES.

Im Rahmen einer allgemeinen Motivation wird im Folgenden zunächst die Bedeutung dieser Oxid-Systeme für die Mikroelektronik und insbesondere für die heterogene Katalyse erörtert.

Anschließend folgt eine detaillierte quantenmechanische Betrachtung der Photoelektronenspektroskopie, bei der ein besonderes Augenmerk auf die theoretische Beschreibung von XPS-Spektren von Seltenerd-Oxiden gelegt werden soll.

Der Auswertungsteil dieser Arbeit besteht aus drei Abschnitten, die sich jeweils mit dem  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{PrO}_x$  und dem  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  befassen:

Die technologische Anwendung von Cer- und Praseodymoxid für Katalyse und Batterieentwicklung geht auf die Reduktions- und Oxidationseigenschaften zurück. Deshalb wird in Kapitel 4 das sukzessive Wachstum von Ceroxid auf Si(111) und der damit verbundene postulierte Phasenübergang des  $\text{Ce}^{3+}$  zum  $\text{Ce}^{4+}$  untersucht [4]. Dabei werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration aus XPS-Spektren vorgestellt. Eine Methode ist die gewichtete Superposition phasenreiner  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Spektren, die im Rahmen dieser

---

Arbeit zum ersten mal quantitativ getestet wird. Durch die Möglichkeit, die Phasenreinheit der beiden Oxide  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  zu verifizieren, wird anschließend zum ersten Mal das  $\text{Ce}2\text{p}_{3/2}$ -Spektrum des Ceroxids untersucht. Ferner wird die resonante HAXPES angewandt, um zunächst die Positionen der Absorptionskanten im  $\text{CeL}_3$ -Absorptionsspektrum des  $\text{CeO}_2$  zu identifizieren. Dadurch kann die resonante HAXPES im Weiteren genutzt werden, um die bisher in der Literatur nicht erwähnten Plasmonen des  $\text{CeO}_2$  zu identifizieren und ihre relativen Bindungsenergien zu bestimmen.

In Kapitel 5 wird die in Kapitel 4 vorgestellte Superspositionsmethode im Rahmen der thermischen Reduktion des  $\text{PrO}_2$  getestet. In dieser Arbeit wird die *erste* HAXPES-Untersuchung des Pr3d- und Pr4d-Spektrums des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$  vorgestellt: Im Fall des Pr3d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  werden im Rahmen dieser Arbeit zusätzliche bisher nicht diskutierte Strukturen beobachtet und mittels resonanter HAXPES charakterisiert. Ferner wird die resonante HAXPES angewandt, um das Pr4d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  zu charakterisieren und eine Nomenklatur der Strukturen im Pr4d-Spektrum einzuführen.

In Kapitel 6 werden die zuvor erhaltenen Ergebnisse der HAXPES-Untersuchung des Cer- und Praseodymoxid genutzt, um eine qualitative Untersuchung der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.3$ ) durchzuführen. Dabei werden insbesondere die zuvor charakterisierten 2p-Spektren des Cer- und Praseodymoxids genutzt, um im Rahmen einer winkelabhängigen Tiefenprofilierung die Verteilung der Cer- und Praseodymatome in Abhängigkeit von der Heiztemperatur zu untersuchen.

Am Ende eines jeden Auswertungsabschnitts werden die Ergebnisse des jeweiligen Abschnitts zusammengefasst. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit *kapitelübergreifend* zusammengefasst und potenziell weiterführende Experimente in Ausblick gestellt. Dabei werden zunächst die ausgearbeiteten Methoden zur Konzentrationsbestimmung und ihre Anwendung diskutiert. Anschließend werden die experimentellen Befunde zur elektronischen Struktur des  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$  in einen allgemeinen Zusammenhang mit der theoretischen Literatur gesetzt.

## Cer- und Praseodymoxid für die Mikroelektronik

Aufgrund der chemischen Kompatibilität und einfacher Herstellungsverfahren ist  $\text{SiO}_2$  noch heute das Gate-Oxide der Wahl, wenn es um die industrielle Produktion von Feldeffekttransistoren (FET) geht. Allerdings entstehen aufgrund der relativ niedrigen Permittivität von 3.9 ab  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken von weniger als 1.4 nm Tunnelströme, wodurch das Gate-Oxid seine isolierende Wirkung verliert

## 1. EINLEITUNG

---

und die Transistorleistung verringert wird. Deswegen wird im Zuge der Miniaturisierung mikroelektronischer Bauelemente verstärkt nach neuen Gate-Materialien geforscht, die eine höhere Permittivität als  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon = 3.9$ ) haben [5]. Als Beispiele für diese sogenannten *high-k*-Dielektrika seien  $\text{La}_2\text{O}_3$  (25-30),  $\text{SrTiO}_3$  (200)  $\text{HfO}_2$  (21) und  $\text{ZrO}_2$  (22) genannt [5].

Von den genannten Verbindungen wird  $\text{HfO}_2$  heutzutage bereits bei der Firma Intel als *high-k*-Material in der MOS-Technologie eingesetzt [6]. Der Vorteil der Verwendung von Hf liegt in der industriell einfachen Anwendbarkeit. Hf oxidiert zu  $\text{HfO}_2$ , indem  $\text{SiO}_x$  zu Si reduziert wird. Dadurch sind scharfe  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ -Grenzflächen bei gleichzeitiger Reduzierung des Produktionsaufwandes möglich. Neben der hohen Permittivität  $\epsilon$  muss auch eine sehr gute Gitteranpassung an technologisch relevante Siliziumoberflächen gewährleistet sein, um Oxid-Filme hoher Kristallinität wachsen zu können. Dabei liegt aufgrund ihrer hohen Permittivität und sehr guten Gitterfehlpassung ein besonderer Fokus auf den Oxiden des Cer und Praseodym [7].  $\text{CeO}_2$  besitzen eine Permittivität von 26 [7]. Für das Praseodymoxid wird eine Permittivität angenommen, die größer ist als  $\epsilon=25$  [8]. Die Permittivität von  $\text{PrO}_2$ , das nur durch Plasmaoxidation hergestellt werden kann, wurde bisher noch nicht bestimmt [9]. Für die Permittivität des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wird allerdings ein Wert von  $\epsilon_{\text{PrO}_2} = 30.8$  angegeben [10]. Für die Gitterfehlpassung relativ zum Si(111) ergibt sich für  $\text{CeO}_2$  ( $a=5.411 \text{ \AA}$ ) eine Gitterfehlpassung von 0.3% und für  $\text{PrO}_2$  ( $a=5.39 \text{ \AA}$ ) ein Wert von 0.7% [11, 12, 13]. Mit dem Ende des vergangenen Jahrtausends wurde insbesondere die Erforschung des Wachstums von Cer- und Praseodymoxid auf Silizium-Oberflächen forciert. Allerdings zeigte sich recht bald, dass die Erzeugung scharfer REO/Si-Grenzflächen (REO, *rare earth oxide*) aufgrund von Silikat- und  $\text{SiO}_2$ -Bildung nur bedingt möglich ist und zum momentanen Zeitpunkt für die industrielle Massenproduktion nicht in Frage kommt. Dabei liegt das wesentliche Problem in der hohen Reaktivität offener Bindungen auf der Si-Oberfläche. Ein in diesem Kontext relativ neuer Ansatz ist der Versuch, die freien Bindungen der Silizium-Oberfläche durch sogenannte *passivation-agents* zu sättigen. So konnten beispielsweise Flege *et al.* durch den viel versprechenden Ansatz der Chlor-Passivierung epitaktische  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Filme auf Si(111) mit minimalen Ce-Silikat- und  $\text{SiO}_2$ -Anteilen wachsen [14].

Trotz der sehr dynamischen und komplizierten chemischen Prozesse an der REO/Si(111)-Grenzfläche konnte durch die Bemühungen der vergangenen 15 Jahre sehr deutlich gezeigt werden, dass es möglich ist Ceroxid- und Praseodymoxid-Filme hoher Kristallinität auf Si(111) zu wachsen. Heute wird sich dies in der Katalyse-Forschung zunutze gemacht, um REO-Filme hoher Perfektion für Modellstudien zu konzipieren. Dadurch lassen sich definierte, glatte Oberflächen stu-

---

dieren, deren Komplexität ggf. durch Aufrauung oder Hinzugabe weiterer Komponenten erhöht werden kann.

## **Cer- und Praseodymoxid für die Katalyse**

Die heterogene Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie in der chemischen, pharmazeutischen und medizinischen Industrie. So laufen schätzungsweise 90% aller chemischen Produktionsprozesse katalysiert ab. Die meisten davon sind heterogen katalysiert, finden also auf der Oberfläche von Feststoffen statt.

Die Wahl einer bestimmten Substanz als Katalysator hängt stark vom Reaktionsprozess ab, in den eingegriffen werden soll. Beispielsweise sind Metalle besonders gute Katalysatoren für Reaktionen, in denen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe vorkommen. Andererseits eignen sich Übergangsmetalle, abgesehen von den Edelmetallen, nicht für die Oxidationskatalyse, da sie dazu tendieren, Sauerstoff durch Oxidation in ihre Gitterstruktur einzubauen. Hingegen eignen sich Edelmetalle wie Palladium, Platin und Silber sehr gut für die Oxidationskatalyse und werden insbesondere in Automobilen als Abgaskatalysatoren genutzt, bei denen Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff umgewandelt werden.

Neben den Edelmetallen bieten auch Metalloxide exzellente Grundlagen für die Oxidationskatalyse:

Neben der Effektivität ist die Effizienz ein entscheidender Faktor bei der Wahl eines Katalysators für einen bestimmten Reaktionsprozess. So ist bei der Oxidationskatalyse in vielen Fällen nicht nur eine hohe Reaktivität der Oxid-Oberfläche, sondern auch die Selektivität, Sauerstoff-Mobilität, Sauerstoff-Speichereigenschaften und die thermische Stabilität des Katalysators von hoher Wichtigkeit. So kann die Aktivität und die Ausbeute der katalytischen Reaktion durch nucleophile Additionsreaktionen des Gittersauerstoffs mit adsorbierten Kohlenwasserstoffen erhöht werden. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn der Sauerstoff auch durch Diffusion im Festkörper transportiert werden kann (Mars-van-Krevelen-Mechanismus).

Besonders dominant ist dieser Mechanismus beim Cer- und Praseodymoxid. Sie verfügen über die Eigenschaft schnell und reversibel zwischen Oxidationszuständen zu wechseln und so große Mengen Sauerstoff abzugeben oder aufzunehmen.

Als prominentestes Anwendungsbeispiel sei der o.g. Abgas-Katalysator genannt. Hier werden Edelmetalle wie z.B. Platin, Rhodium, Silber und Palladium dispersiv auf Ceroxid-Oberflächen deponiert. Dabei fungiert das Ceroxid nicht nur als Trägermaterial, sondern auch als Sauerstoffreservoir. Ferner zeigen Studien, dass

## 1. EINLEITUNG

---

Seltenerd-Oxide als sogenannte *Promotor* verstärkend auf die katalytischen Eigenschaften von Edelmetall-Katalysatoren wirken und gleichzeitig die thermische Stabilität erhöhen [15].

Ein großer und wichtiger Teilbereich der Katalyse-Forschung ist das Maßschneiden und die Optimierung katalytischer Eigenschaften. So lässt sich beispielsweise durch die Dotierung des tetravalenten  $\text{CeO}_2$  mit trivalenten Kationen sowohl die Sauerstoff-Mobilität, als auch die Reaktivität steigern [16]. Ähnliches lässt sich auch für das Praseodymoxid beobachten. Bei ambienten Bedingungen ist das  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  der höchste Oxidationszustand und beinhaltet damit einen  $\text{Pr}^{3+}$ -Anteil von mehr als 50%. Dadurch besitzt das Praseodymoxid die höchste Sauerstoffmobilität unter den Oxiden der Lantanoidenreihe [17].

Da Ceroxid in der Regel den tetravalenten  $\text{Ce}^{4+}$ -Zustand und Praseodymoxid den trivalenten  $\text{Pr}^{3+}$ -Zustand präferiert, beide Elemente jedoch ähnliche Gitterkonstanten haben, wird erwartet, dass durch simultanes Wachstum auf Si(111), sehr homogene  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Filme mit hoher Kristallinität erzeugt werden können. Durch die so erreichbare hohe kristalline Qualität der Oberfläche lassen sich Modellstudien durchführen, um die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften vom Konzentrationsparameter  $x$  zu untersuchen.

Es zeigt sich, dass die Fähigkeit einer Substanz, als Katalysator in einem speziellen Prozess zu agieren, stark von seiner chemischen Natur abhängt. In der heterogenen Katalyse liegt somit ein Schwerpunkt auf der Untersuchung der Oberflächen der gewählten Substanz. Da die spezifischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen sich allerdings in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Festkörpers widerspiegeln, ist ein grundlegendes Verständnis der Festkörpereigenschaften für das Verständnis der katalytischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche unerlässlich. In diesem Zusammenhang bietet die hochenergetische Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES, *hard x-ray photoelectron spectroscopy*) aufgrund der relativ hohen Informationstiefe gegenüber konventionellen XPS-Experimenten (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) die Möglichkeit das Volumensignal gegenüber dem Oberflächensignal deutlich höher zu gewichten und so Informationen über die elektronischen Zustände im Inneren des Festkörpers zu gewinnen. Ferner kann die höhere Informationstiefe dazu genutzt werden, das Verhalten des Sauerstoffs im Festkörper und an Substrat-Grenzflächen zu untersuchen.



# Kapitel 2

## Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) hat den photoelektrischen Effekt zur Grundlage, der zum ersten Mal von Einstein erklärt wurde und für den er 1922 den Physik-Nobelpreis erhielt.

In den 1960er Jahren wurde dieser Effekt genutzt, um mit der Photoelektronenspektroskopie (PES) eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Komposition und der elektronischen Struktur von Materie zu entwickeln. Für die Entwicklung des Elektronenspektrometers erhielt Kai Siegbahn 1981 den Nobelpreis [18].

Heute unterscheidet man, abhängig von der genutzten Anregungsenergie und Messgeometrie, verschiedene Teilgebiete der PES. So spricht man bei der Anwendung von Energien von weniger als 100 eV von der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (UPS, *ultra violet photoelectron spectroscopy*). Sie erlaubt hochaufgelöste Untersuchungen der Valenzbandregion und wird oft in einem winkelabhängigen Modus eingesetzt (ARUPS, *angle resolved UPS*), um durch die Energie-Impuls-Beziehung der Elektronen Zugang zur Valenzbandstruktur des Festkörpers zu erlangen [19].

Bei Anregungsenergien unterhalb von ca. 2200 eV spricht man von der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*). Dies ist heute eine Standardmethode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Materialien. Eine weiterführende Entwicklung, die in den vergangenen Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen hat, ist die Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES, *hard X-ray photoelectron spectroscopy*). Sie deckt den Energiebereich ab ca. 2200 eV ab.

Zwar existiert heute noch keine allgemein gültige Definition, wann XPS endet und HAXPES beginnt, dennoch ist eine Definition, die sich an Synchrotronstrahlungsquellen immer mehr durchsetzt, die Unterscheidung zwischen Röntgenstrahlung,

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

die durch Nutzung von Gitter-Monochromatoren (UPS, XPS) oder Si(111)-Monochromatoren (HAXPES) erzeugt wird.

Die zusätzliche Nutzung der Synchrotronstrahlung erlaubt schließlich die Erweiterung der Methode um die resonante harte Photoelektronenspektroskopie. Mit ihr ist es möglich Endzustände zu identifizieren und damit ein tieferes Verständnis der elektronischen Konfiguration des Systems zu gewinnen.

Das vorliegende Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst werden die wesentlichen Aspekte der hochenergetischen Photoelektronenspektroskopie erörtert und die für die Photoelektronenspektroskopie wichtigen Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie beschrieben. Anschließend folgt in Abschnitt 2.3 eine quantenmechanische Beschreibung der HAXPES und resonanten HAXPES. Dabei wird zunächst der Hamiltonoperator im Strahlungsfeld zusammen mit dem Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktion vorgestellt. Nach einer kurzen Diskussion von *Fermis goldener Regel* wird der Photoemissionsprozess quantenmechanisch dargestellt und ein Ausdruck für den Photoelektronenstrom und die Spektralfunktion gefunden. Zuletzt wird der Prozess der resonanten Photoelektronenspektroskopie erklärt.

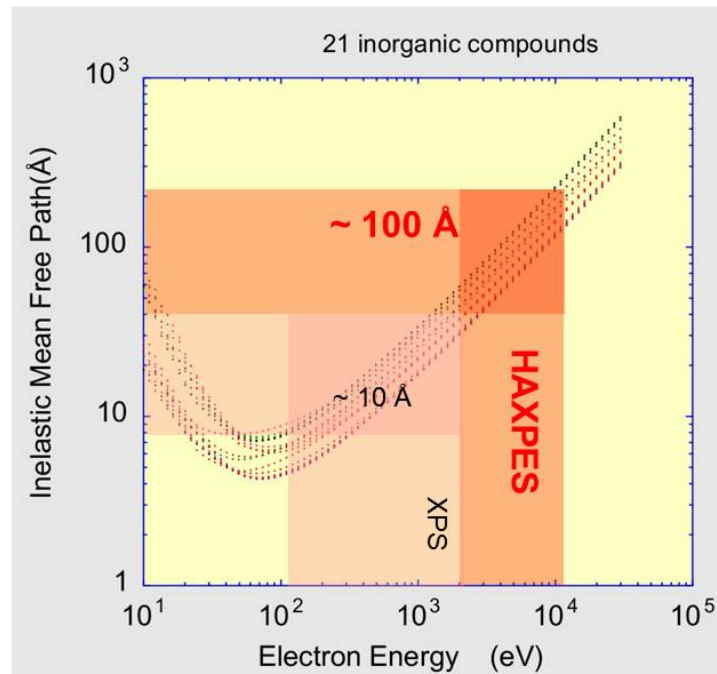
Neben den allgemein zu erwartenden Hauptlinien des normalen Photoemissionsprozesses sind oft zusätzliche Strukturen in Photoelektronenspektren zu beobachten. In Abschnitt 2.4 werden solche Strukturen auf ihren Ursprung hin diskutiert. Dabei werden zunächst die spektrale Form der Hauptlinie und der Einfluss von quantisierten (*Plasmonen*) und nicht-quantisierten Verluststrukturen des spektralen Untergrunds diskutiert.

Bei Elementen der Lantanoidenreihe sind in der Regel eine Vielzahl sogenannter Satelliten-Strukturen zu erwarten. Deswegen ist ein wesentlicher Teil dieses Abschnitts die Diskussion der Seltenerd-Oxid-Spektren auf Grundlage der Ladungstransfer- und Multiplet-Effekte im Rahmen der CTM-Theorie (*charge transfer multiplet theory*).

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden verschiedene Methoden zur Variation der Informationstiefe vorgestellt. Die Darstellung dieses Kapitels lehnt sich in weiten Teilen stark an die Darstellung von Akio Kotani und Frank de Groot an, enthält aber auch wesentliche Informationen aus anderen Quellen [20, 21, 22].

### 2.1 HAXPES

Abb. 2.1 zeigt die Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda$  (IMFP, *inelastic mean free path*) als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen auf einer doppelt logarithmischen Skala für verschiedene Elemente



**Abbildung 2.1:** Einfluss der kinetischen Energie der Elektronen auf ihre inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$ . Die Nutzung von HAXPES erhöht die IMFP um das Zehnfache [23, 24, 25].

(*universal curve*) nach Tanuma, Powell und Penn [23, 24, 25]. Die Kurve zeigt, dass die mittlere freie Weglänge ein Minimum bei einer kinetischen Energie von ca. 50 eV annimmt und für niedrigere und höhere Energien steigt. Der Grund für die Zunahme von  $\lambda$  mit sinkender kinetischer Energie liegt in der Wechselwirkung der ausgehenden Elektronen mit Phononen des Kristallgitters. Für kinetische Energien über 50 eV steigt die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  mit kinetischen Energie des Elektrons. Mit Anregungsenergien, die beim normalen XPS-Experiment verwendet werden, liegt  $\lambda$  im Bereich von einigen 10 Å. Durch Nutzung von Energien im Bereich harter Röntgenstrahlung kann die inelastische mittlere freie Weglänge um das Zehnfache erhöht werden. Somit liegt der wesentliche Vorteil der Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung bei der Untersuchung von Festkörpern in der erhöhten Informationstiefe. Dadurch eignet sich HAXPES sehr gut, um Festkörpereigenschaften bei geringem Einfluss der Oberflächenzustände

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

zu untersuchen aber auch, um die Grenzflächenchemie von Schichtsystemen zu analysieren. Aus Sicht der Präparation hat die HAXPES somit bei der Untersuchung von Festkörpern den Vorteil, weniger empfindlich auf Oberflächen zu sein, die u.U. verunreinigt sein können. Darüber hinaus erlaubt die Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung, kernnahe Niveaus hoher Bindungsenergie zu spektroskopieren, die zusätzliche Informationen zur elektronischen Struktur des Festkörpers liefern können.

### 2.2 Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie

Bei hinreichend hoher Photonenenergie  $\hbar\omega$  ist es möglich Elektronen aus einzelnen Atomorbitalen herauszulösen und ins Kontinuum anzuregen. Die gemessene Bindungsenergie der Elektronen, relativ zum Fermi-Niveau der Probe, ist gegeben durch:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi. \quad (2.1)$$

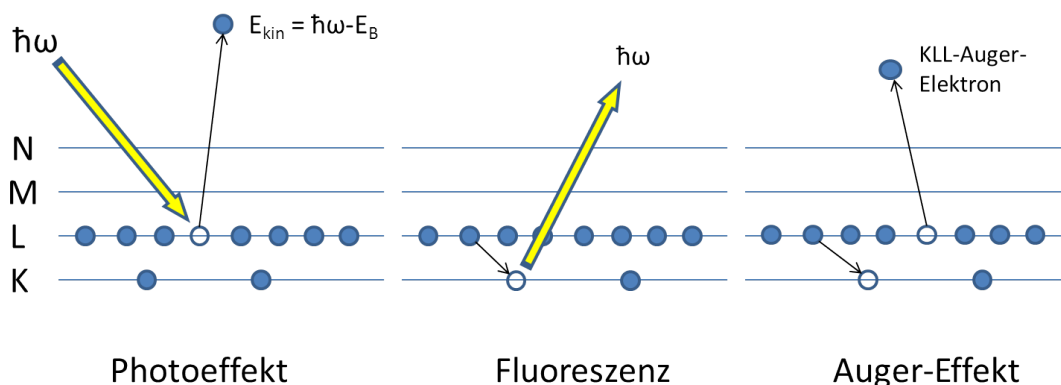
Dabei ist  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\omega$  die Frequenz der anregenden Photonen.  $E_{kin}$  ist die kinetische Energie des emittierten Elektrons und  $\Phi$  ist die Austrittsarbeit des Spektrometers.

Die durch die Emission des Photoelektrons entstehende positive Vakanz wird in der Regel innerhalb einiger Femtosekunden durch ein Elektron eines energetisch höher angesiedelten Niveaus desselben Atoms besetzt. Dabei wird zwischen dem strahlenden Fluoreszenzübergang und dem nicht-strahlenden Augerübergang unterschieden.

Beim strahlenden Übergang wird die Energiedifferenz zwischen dem Energieniveau der Vakanz und dem Energieniveau des rekombinierenden Elektrons als elektromagnetische Strahlung freigesetzt (*Fluoreszenz*), deren Energie unabhängig von der Anregungsenergie der einfallenden Photonen ist.

Im Fall des Augerprozesses wird die Rekombinationsenergie auf ein weiteres Elektron  $e_A$  übertragen, welches dann das Atom mit der kinetischen Energie  $E_{kin}^A$  verlässt und ebenfalls vom Spektrometer gemessen wird. Dabei ist  $E_{kin}^A$  nur von den Bindungsenergien der Elektronen abhängig, die am Auger-Prozess teilnehmen. Als Beispiel sei der KLL (1s2p2p) Augerprozess genannt: Das eintreffende Photon löst ein Elektron aus der K Schale heraus (1s-Elektron). Daraufhin relaxiert ein Elektron aus dem L-Orbital (2p Elektron) in die Vakanz im K-Orbital. Die freiwerdende Energie wird auf ein weiteres 2p-Elektron übertragen, das dann

## 2.2 Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Photoeffekts, der Fluoreszenz und des Auger-Prozesses (siehe Text).

mit der Energie  $E_{2p}-E_{1s}$  aus dem Atom emittiert wird. Die kinetische Energie eines emittierten KLL-Auger-Elektrons kann angenähert werden durch

$$E_{kin}^A = E_B^K - E_B^L - E_B^L. \quad (2.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit für den Auger-Prozess steigt, je dichter die involvierten Orbitale beieinander liegen. D.h., die Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Augerelektronen ist bei leichten Elementen höher als bei schweren.

Der Fluoreszenz- bzw. Auger-Prozess, durch den die Vakanz, die durch den Photoemissionsprozess entstanden ist, wieder gefüllt wird, führt zu neuen Vakanzan, die ebenfalls als Fluoreszenz- und Auger-Prozesse zerfallen. So bildet sich eine Zerfallskaskade.

Als Beispiel sei der Ni1s-XPS-Prozess genannt: Die Vakanz im 1s-Orbital wird z.B. durch ein Elektron des 2p-Orbitals gefüllt. Die freigesetzte Energie kann als  $K_\alpha$  Fluoreszenz emittiert werden. Die entstandene Vakanz im 2p-Orbital zerfällt dann in einem 2p3p3p (LMM) Auger-Prozess. Die entstehenden Vakanzan im 3p-Orbital werden dann wiederum durch einen 3p3d3d-Auger-Prozess gefüllt und die Vakanzan der 3d-Schale werden durch niederenergetische Relaxationsprozesse, wie z.B. Ladungstransfer aus der Umgebung, gefüllt [21].

Für das Verständnis dieser Arbeit sollte die einfache Diskussion des Fluoreszenz- und Auger-Prozesses an dieser Stelle ausreichen. Für eine eingehende theoretische Beschreibung dieser Prozesse sei auf die gängige Literatur verwiesen [20, 21].

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels stehen die theoretischen Aspekte der Photoelektronenspektroskopie im Mittelpunkt.

### 2.3 Quantenmechanische Beschreibung

Zunächst werden in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 der Hamiltonoperator für das Elektron im Strahlungsfeld aufgestellt und die Grundlagen zur Beschreibung der Wellenfunktion dargestellt. Die ersten beiden Abschnitte zur Grundlage, wird dann in Abschnitt 2.3.3 *Fermis goldene Regel* eingeführt und ein Ausdruck für den Übergangoperator  $T$  gefunden. In Abschnitt 2.3.4 wird Fermis goldene Regel benutzt, um den Photoemissionsprozess im Rahmen der Ein-Elektron-Näherung quantenmechanisch darzustellen. In Abschnitt 2.3.5 wird dann die resonante Photoelektronenspektroskopie vorgestellt, mit der es möglich ist, einzelne Endzustandsbeiträge in XPS-Spektren zu identifizieren.

#### 2.3.1 Der Hamiltonoperator

Wenn Photonen mit Elektronen wechselwirken, die an ein Atom mit dem Zentralpotenzial  $V(\mathbf{r})$  gebunden sind, lässt sich der Hamiltonoperator  $H$  aufstellen als

$$H = H_{rad} + H_{atom} + H_{ww}. \quad (2.3)$$

Elektromagnetische Wellen sind Oszillationsvorgänge des elektromagnetischen Feldes. Deshalb ergibt sich für den Hamiltonoperator des (nicht wechselwirkenden) Strahlungsfeldes in der zweiten Quantisierung

$$H_{rad} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}}(n_{\mathbf{k}\lambda} + 1/2). \quad (2.4)$$

Dabei gilt für den Besetzungszahloperator  $n_{\mathbf{k}\lambda}$

$$n_{\mathbf{k}\lambda} = b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (2.5)$$

Der Erzeugungsoperator  $b_{\mathbf{k}\lambda}^+$  erzeugt ein Photon mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und der Polarisation  $\lambda$ . Analog vernichtet der Vernichtungsoperator  $b_{\mathbf{k}\lambda}$  ein Photon.

Der Hamiltonoperator der gebundenen Elektronen  $i$  ist gegeben durch

$$H_{atom} = \sum_i \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.6)$$

Aus der Störungstheorie ergibt sich für den Wechselwirkungsterm  $H_{ww}$  zusammen mit der Coulomb-Eichung  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  für die erste Ordnung:

$$H_{ww} = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e}{2mc} \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

## 2.3 Quantenmechanische Beschreibung

---

Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung des Vektorpotenzials  $\mathbf{A}$  mit dem Impulsoperator  $\mathbf{p}$ . Bei diesem Prozess wird ein Photon erzeugt oder vernichtet. Der zweite Term beschreibt den Einfluss der magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}$  auf den Elektronenspin  $\boldsymbol{\sigma}$ . Der Term zweiter Ordnung, der sich aus der Störungsrechnung ergibt, lautet:

$$H_{ww(2)} = \frac{e}{2mc^2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2. \quad (2.8)$$

Dieser Term bewirkt die Vernichtung oder Erzeugung von zwei Photonen bzw. die Vernichtung eines Photons bei gleichzeitiger Erzeugung eines Photons und dient der theoretischen Beschreibung von Photonenstreuung und Photonenemissionsprozessen [20, 26].

### 2.3.2 Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktion

Im Grundzustand  $i$  wird die Wellenfunktion eines am Atom gebundenen Elektrons beschrieben durch

$$\Phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t) = e^{-itE_n/\hbar} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.9)$$

Die radiale Wellenfunktion  $R_{nl}(r)$  ist gegeben durch

$$R_{nl}(r) = - \left[ \frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3} \right]^{1/2}, (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (2.10)$$

mit

$$\kappa = \frac{Z}{na}. \quad (2.11)$$

Dabei sind  $E_n$  die Energie-Eigenwerte der Bindungszustände des Coulomb-Potenzials mit der *Hauptquantenzahl*  $n$ .  $l$  ist die *Drehimpulsquantenzahl* und  $m$  ist die *magnetische Quantenzahl*.  $Z$  entspricht der Kernladung und  $a$  ( $= 0.529 \times 10^{-8}$  cm) ist der *Bohrsche Atomradius*.

Die *Kugelflächenfunktionen*  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ , die die Winkelverteilung der Wellenfunktion enthalten, werden beschrieben durch

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} P_{l|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \times \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}, \quad (2.12)$$

mit den *assozierten Legendre-Funktionen*

$$P_{lm}(\cos(\vartheta)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sin^m \vartheta \frac{d^{l+m}(\sin^{2l} \vartheta)}{d \cos^{l+m} \vartheta}. \quad (2.13)$$

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

Die **N-Teilchen-Wellenfunktion** ergibt sich dann aus der *Slater-Determinante*

$$\chi_{i,R}(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \Phi_{100 \dots 1} \dots \Phi_{nlm}(N) \quad (2.14)$$

Der Faktor  $1/\sqrt{N!}$  dient der Normierung der Wellenfunktion.  $P$  ist der Permutationsoperator mit  $(-1)^P = \pm 1$  und verhindert die Mehrfachbesetzung von Zuständen (*Pauli-Prinzip*).

### 2.3.3 Fermis goldene Regel

Die Wahrscheinlichkeit  $W_{fi}$ , dass ein gebundenes Elektron aus seinem Anfangszustand  $i$  mit der Wellenfunktion  $\chi_i$  in einen Endzustand  $f$  mit der Wellenfunktion  $\chi_f$  übergeht, ist gegeben durch *Fermis Goldene Regel*:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \chi_f | T | \chi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.15)$$

Die Deltafunktion berücksichtigt die Energieerhaltung und sagt aus, dass der Übergang nur stattfinden kann, wenn die Energie des Endzustands gleich der Summe der Anregungsenergie und der Energie des Anfangszustands ist. Die Übergangsrate ergibt sich aus dem Quadrat des Matrixelements. Der Übergangoperator  $T$  ist durch die *Lippmann-Schwinger-Gleichung* gegeben:

$$T = H_{ww} + H_{ww} \frac{1}{E_i - H + i\Gamma/2} T. \quad (2.16)$$

Diese Gleichung wird iterativ gelöst. Im Fall der Röntgenabsorptions- (XAS), Röntgenemissions- (XES) und Photoemissionsspektroskopie wechselwirkt das Elektron mit nur einem Photon und es ergibt sich  $T_1 = H_{ww}$ .

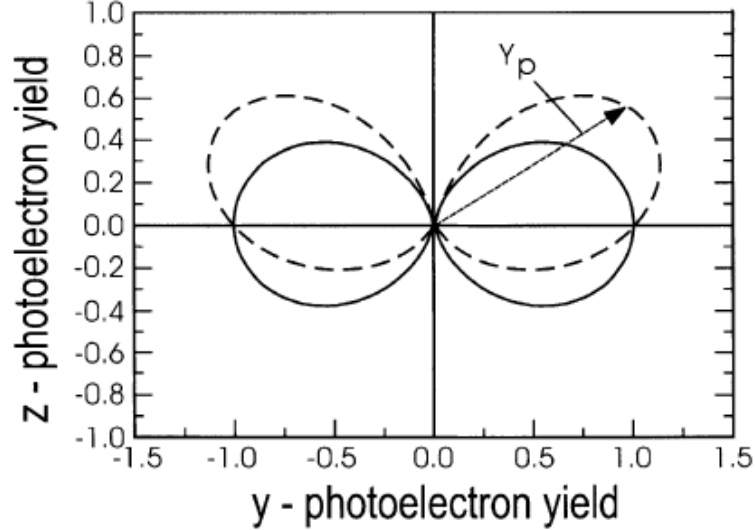
Mit Gleichung 2.7 und der quantenmechanischen Formulierung des Vektorpotenzials  $\mathbf{A}$  in der zweiten Quantisierung

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} (b_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad (2.17)$$

wobei  $A_0 = \sqrt{2\pi\hbar c^2/V_s\omega_k}$  mit  $\omega_k = c|\mathbf{k}|$  ist, ergibt sich für den Übergangoperator  $T$ :

$$T = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{e}{mc} A_0 \left[ b_{\mathbf{k}\lambda} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{\hbar}{2} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right]. \quad (2.18)$$





**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Emissionskeule von Photoelektronen. Die durchgehende Linie stellt die Emissionscharakteristik in der Dipol-Näherung dar. Der Quadrupolterm führt zu einer Verbiegung dieser Emissionskeule (gestrichelt dargestellt).  $Y_p$  ist die Amplitude der Elektronenausbeute für eine bestimmte Detektionsrichtung (aus [27]).

Der erste Term in der Klammer beschreibt den elektromagnetischen Einfluss, der zweite die Spinwechselwirkung. Da die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Photon keinen Einfluss auf die Endzustände der Photoemission hat, kann sie in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden. Der erste Term kann dann als Taylor-Reihe entwickelt werden und es ergibt sich:

$$T = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{mc} A_0 [(\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{p}) + i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]. \quad (2.19)$$

Der erste Term ist der Dipol-Übergangsoperator, der zweite ist der Quadrupol-Übergangsoperator. In erster Näherung wird der Quadrupolterm bei Energien unterhalb von 10 keV vernachlässigt, weil dann  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  um einen Faktor  $10^2$  kleiner ist als der Dipolterm. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit für einen Quadrupolübergang um einen Faktor  $10^4$  kleiner und somit i.A. vernachlässigbar.

Allerdings diskutiert Cooper *et al.* [28] auf Grundlage theoretischer Rechnungen die Notwendigkeit zusätzlicher Multipol-Korrekturen zur Dipol-Näherung für die Emissionscharakteristik von Photoelektronen bei Anregungsenergien von weniger als 10 keV.

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

Experimentell wurde der Einfluss der Multipol-Korrekturen von Schreiber *et al.* [27] im Rahmen von XSW-Experimenten (XSW, *X-ray standing waves*) gezeigt. Der Einfluss des zusätzlichen Quadrupolterms auf die Emissionscharakteristik der Photoelektronen ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Für eine ausführliche Darstellung der Multipol-Effekte wird auf die Dissertation von Sebastian Thieß verwiesen [29].

Für die Auswertung der für diese Arbeit aquirierten Daten spielt der Einfluss von Quadrupoleffekten (bzw. Multipoleffekten) eine untergeordnete Rolle, da der Winkel zwischen Polarisationsrichtung des Synchrotronstrahls und Analytatorachse nicht variiert wird.

### 2.3.4 Der Photoemissionsprozess

In der quantenmechanischen Betrachtung der Photoelektronenemission wird ein Elektron von einer elektromagnetischen Welle mit dem Vektorpotenzial  $\mathbf{A}$  und Skalarpotenzial  $\Phi$  aus einem Anfangszustand  $i$  (*initial state*) in einen Endzustand  $f$  (*final state*) angeregt. Um das Übergangsmatrixelement aus Gleichung 2.15 berechnen zu können, wird das N-Elektronensystem aus der Perspektive des zu emittierenden Elektrons betrachtet. So lässt sich die Wellenfunktion  $\chi_i$  des Anfangszustands als Produktzustand aus der Wellenfunktion  $\Phi_k$  des gebundenen Elektrons und aus der Wellenfunktion  $\chi_{i,R}^k(N-1)$  des restlichen (R) N-Elektronen-Systems beschreiben:

$$\chi_i(N) = C\Phi_{i,k}\chi_{i,R}^k(N-1). \quad (2.20)$$

Analog lässt sich der Endzustand als Produktzustand zwischen der Wellenfunktion  $\Phi_{f,E_{kin}}$  des freien Elektrons und der Endzustandswellenfunktion  $\chi_{f,R}^k(N-1)$  des restlichen N-Elektronen-Systems ausdrücken:

$$\chi_f(N) = C\Phi_{f,E_{kin}}\chi_{f,R}^k(N-1). \quad (2.21)$$

Durch den Produktansatz ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung 2.15

$$\langle \chi_f | T | \chi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | T | \Phi_{i,k} \rangle \langle \chi_{f,R}^k(N-1) | \chi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (2.22)$$

Das Matrixelement besteht somit aus einer Ein-Elektron-Matrix und einem  $(N-1)$ -Elektronen-Überlappintegral. Um das Überlappintegral zu lösen, wird angenommen, dass sich das System aus  $(N-1)$ -Elektronen vor und nach dem Emissionsprozess nicht ändert (*frozen orbital approximation*). Dann gilt:

$$\langle \chi_{f,R}^k(N-1) | \chi_{i,R}^k(N-1) \rangle = 1. \quad (2.23)$$

## 2.3 Quantenmechanische Beschreibung

---

Damit ist das Ergebnis der Messung gerade die Hartree-Fock-Orbitalenergie (*Koopmans' Energie*)

$$E_{B,k} \cong -\epsilon_k. \quad (2.24)$$

Allerdings wird in den meisten Fällen, wie auch im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Selteneroxide, das *angeregte* Endzustandssystem versuchen seine Energie durch *Relaxationsprozesse* zu minimieren. Unter der Annahme, dass die Emission eines Photoelektrons das System in  $s$  unterschiedlichen Anregungszuständen  $\chi_{f,s}^k(N-1)$  mit Energieeigenwerten  $E_s(N-1)$  zurück lässt, muss das Übergangsmatrixelement als Summe aller möglichen Endzustände berechnet werden:

$$\langle \chi_f | T | \chi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | T | \Phi_{i,k} \rangle \sum_s c_s, \quad (2.25)$$

mit

$$c_s = \langle \chi_{f,s}^k(N-1) | \chi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (2.26)$$

Damit ist  $|c_s|^2$  die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Restsystem nach Entfernen eines Elektrons aus dem Orbital  $\Phi_k$  in einem angeregten  $(N-1)$ -Elektronenzustand  $s$  befindet. Für stark korrelierte Elektronensysteme sind viele Werte von  $c_s$  ungleich Null. Folglich sind im XPS Spektrum für  $s = k$  die Hauptlinie und für alle weiteren Werte von  $c_s$  zusätzliche Strukturen (*Satelliten*) zu erwarten.

Aus *Fermis goldener Regel* (Gl. 2.15), zusammen mit Gl. 2.25 folgt für den detektierten Photoelektronenstrom:

$$I = \sum_{f,i,k} |\langle \Phi_{f,E_{kin}} | T | \Phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \times \delta(E_{f,kin} + E_s(N-1) - E_0(N) - \hbar\omega), \quad (2.27)$$

wobei

$$\sum_s |c_s|^2 = A = \sum_s |\langle \chi_{f,s}^k(N-1) | \chi_{i,R}^k(N-1) \rangle|^2 \quad (2.28)$$

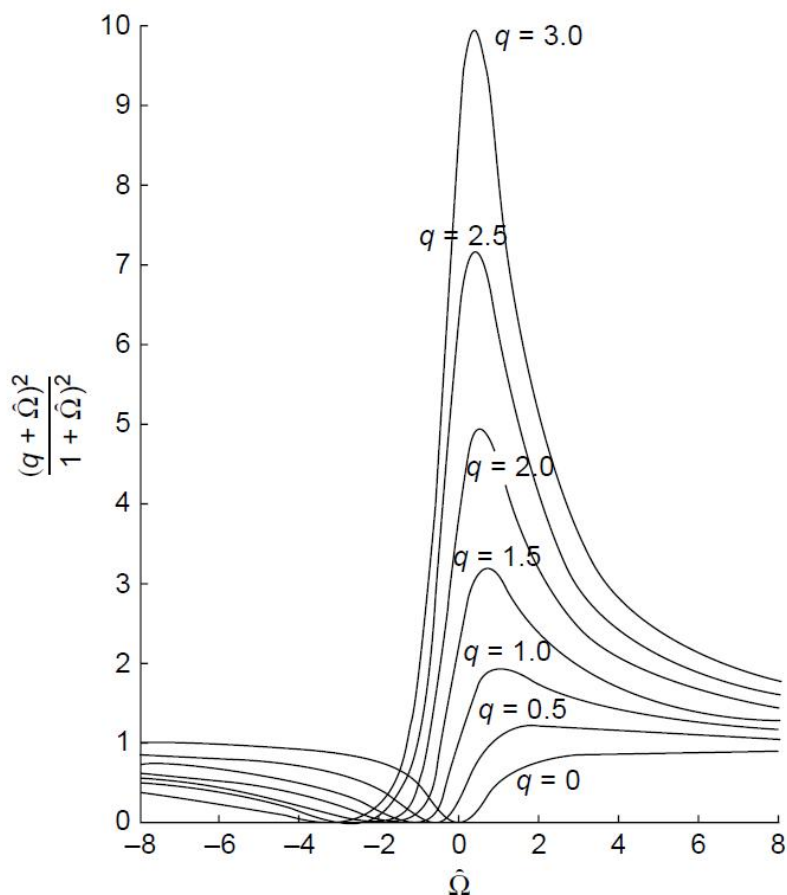
als *Spektralfunktion* bezeichnet wird. Allgemein ist die Energieverteilung der Photoelektronen ein Abbild der Zustandsdichte  $N(E)$  der gebundenen Elektronen. Im Fall stark korrelierter Elektronensysteme muss zur theoretischen Beschreibung von Vielteilcheneffekten die Zustandsdichte  $N(E)$  durch die Spektralfunktion  $A$  ersetzt werden.

### 2.3.5 Resonante HAXPES

Die resonante Verstärkung (bzw. Schwächung) des Photoemissionsquerschnittes in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie im Bereich von Absorptionskanten wurde als erstes von Length *et al.* [30] und von Allen *et al.* [31] an

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---



**Abbildung 2.4:** Spektrale Form der Fano-Resonanz für verschiedene Werte des q-Parameters (aus [20]).

Elementen der Seltenen Erden beobachtet.

Die resonante Verstärkung (bzw. Schwächung) entsteht durch die Interferenz des direkten Photoemissionsprozesses mit dem Auger-Zerfall des resonant angeregten Zustands, der im selben Endzustand wie der direkte Photoemissionsprozess endet.

Als Beispiel sei das 3d-Spektrum eines Übergangsmetalls mit einer  $3d^n$  Konfiguration angeführt. Wenn die Photonenenergie im Bereich der 3p-Absorptionskante liegt, erfolgt ein resonanter elektronischer Übergang vom 3p- in das 3d-Orbital. Es entsteht ein  $3p^5 3d^{n+1}$  Zwischenzustand. Der angeregte Zustand zerfällt dann in einem sogenannten *Super-Coster-Kronig-Prozess* (3p3d3d-Auger-Übergang) in den  $3p^6 3d^{n-1}$  Endzustand. Dies ist derselbe Endzustand wie der des nicht resonanten 3d-Photomissionsprozesses. Durch die Interferenz des Endzustands des

## 2.3 Quantenmechanische Beschreibung

---

nicht resonanten Photoemissionsprozesses (1. Ordnung) und des resonanten Prozesses (2. Ordnung) entsteht eine starke Intensitätsvariation einzelner Peaks im 3d Spektrum. Diese Intensitätsvariation ist photonenergieabhängig und folgt der sogenannten Fano-Funktion in Abb. 2.4 [32]. Quantenmechanisch besteht der gesamte Hamiltonoperator  $H_{tot}$  aus den Komponenten  $H$  für das Materialsystem,  $V_R$  für den strahlenden Übergang und dem Augerübergang  $V_A$ :

$$H_{tot} = H + V_R + V_A. \quad (2.29)$$

Sei  $|g\rangle$  mit der Energie  $E_g$  der Grundzustand (z.B. ein  $3d^n$  Zustand),  $|\alpha\rangle$  mit der Energie  $E_\alpha$  der angeregte Zustand  $3p^5 3d^{n+1}$  und  $|\epsilon\beta\rangle$  mit der Energie  $E_{\epsilon\beta}$  der Endzustand  $3d^{n-1}$ , dann lässt sich der Hamiltonoperator  $H$  schreiben als

$$H = |g\rangle E_g \langle g| + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle \alpha| + \sum_{\epsilon,\beta} |\beta\rangle E_{\beta} \langle \beta|. \quad (2.30)$$

Dabei ist  $|\epsilon\beta\rangle = |\epsilon\rangle |\beta\rangle$  der Produktzustand zwischen dem Zustand  $|\epsilon\rangle$  des Photoelektrons und dem Endzustand  $|\beta\rangle$  des restlichen  $(N - 1)$ -Elektronensystems. Für den Energieeigenwert gilt dann entsprechend  $E_{\epsilon\beta} = E_{\epsilon} + E_{\beta}$ .

Eingesetzt in Fermi's goldene Regel (Gl. 2.15), zusammen mit der umformulierten Lippmann-Schwinger-Gleichung (Gl. 2.16)

$$T = V_R + V_A \left( \frac{1}{z - H - V_A} \right) T \quad (2.31)$$

ergibt sich

$$W_{fi} = (E_B, \omega) = \sum_{\beta} |\langle \epsilon\beta | V_R | g \rangle|^2 f(q, \Omega) \times \frac{\Gamma/\pi}{(E_B - E_{\beta} + E_g)^2 + \Gamma_{\beta}^2}, \quad (2.32)$$

mit der *Fano-Funktion*

$$f(q, \Omega) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1} \quad (2.33)$$

mit

$$\Gamma = \pi \sum_{\epsilon\beta} |\langle \alpha | V_A | \epsilon\beta \rangle|^2 \Delta(\hbar\Omega + E_g - E_{\epsilon\beta}), \quad (2.34)$$

wobei

$$\Delta = P \sum_{\epsilon,\beta} \frac{\langle \alpha | V_A | \epsilon\beta \rangle \langle \epsilon\beta | V_A | \alpha \rangle}{\hbar\omega + E_g - E_{\epsilon\beta}} \quad (2.35)$$

und

$$\Omega = (\hbar\omega + E_g - E_{\alpha} - \Delta)/\Gamma. \quad (2.36)$$

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

Dabei ist  $P$  der Hauptwert und  $q$  ist ein Asymmetrie-Parameter, definiert durch,

$$q = \frac{A}{B} \quad (2.37)$$

mit

$$A = \langle \alpha | V_R | g \rangle + P \sum_{\epsilon, \beta} \frac{\langle \alpha | V_A | \epsilon \beta \rangle \langle \epsilon \beta | V_R | g \rangle}{\hbar \omega + E_g - E_{\epsilon \beta}} \quad (2.38)$$

und

$$B = \pi \sum_{\epsilon, \beta} \langle \alpha | V_A | \epsilon \beta \rangle \langle \epsilon \beta | V_R | g \rangle \delta(\hbar \omega + E_g - E_{\epsilon \beta}) \quad (2.39)$$

Die vollständige Herleitung der spektralen Funktion für den resonanten Fall findet sich im Buch von Akio Kotani und Frank de Groot [20]. Vernachlässigt man den Faktor  $(\Omega + q)^2/(\Omega^2 + 1)$  reduziert sich Gleichung 2.32 auf die spektrale Funktion des normalen Photoemissionsprozesses 2.15. D.h., die Fano-Funktion  $(\Omega + q)^2/(\Omega^2 + 1)$  repräsentiert die resonante Verstärkung, wobei  $\Omega$  die auf die Absorptionskante normierte Photonenenergie ist. In Abb. 2.4 ist der Resonanzfaktor als Funktion der normierten Photonenenergie für verschiedene Werte von  $q$  aufgetragen.

### 2.4 Quantitative Betrachtung von XPS-Spektren

Im Folgenden sollen kurz einige für die Auswertung von Photoelektronen-Spektren wesentliche Aspekte beleuchtet werden. Zunächst wird die allgemein zu erwartende Linienform eines Photoelektronen-Spektrums vorgestellt. Neben der Photolinie sind in den meisten Fällen zusätzliche Strukturen in einem Photoelektronen-Spektrum zu erkennen. Diese können Plasmonen, Ladungstransfer- und/oder Multiplett-Strukturen zugeordnet werden. Diese Strukturen nehmen im Rahmen dieser Arbeit eine wichtige Rolle ein, weswegen ihr theoretischer Hintergrund in diesem Abschnitt kurz skizziert werden soll. In Abschnitt 2.4.2 wird die Entstehung von Plasmonen und ihre Auswirkung auf die Form von XPS-Spektren diskutiert. Die inter-atomaren Ladungstransfer-Prozesse und intra-atomaren Multiplett-Kopplungen werden in Abschnitt 2.4.4 im Rahmen der CTM-Theorie (*Charge transfer multiplet theory*) und auf Grundlage von Abschnitt 2.3 erläutert und mit Hilfe des *Single Impurity Anderson Modells* (SIAM) quantenmechanisch beschrieben. Quantenmechanische Rechnungen auf Grundlage des SIA-Modells erlauben in Abschnitt 2.5 die Interpretation der Seltenerd-Sesquioxide und -Dioxide.

### 2.4.1 Linienform

Durch die Lebensdauererweiterung eines Ein-Loch-Endzustandes lässt sich eine Photolinie im Elektronenspektrum  $S_e = S_e(E_{kin})$  durch die Lorentzfunktion darstellen:

$$S_e(E_{kin}) = \frac{\Gamma_L}{4(E_{kin} - E_{kin,0})^2 + \Gamma_L^2}. \quad (2.40)$$

Dabei ist  $\Gamma_L$  die Halbwertsbreite und  $E_{kin,0}$  die Position des Maximums auf der Skala kinetischer Elektronenenergien.

Durch die instrumentelle Auflösung (*Antwortfunktion*), aber auch aufgrund von Kopplungen mit Phononen und durch eine gestörte Kristallstruktur, durch die es eine Vielzahl geringer chemischer Verschiebungen gibt, muss die Lorentzfunktion mit einer Gaußfunktion gefaltet werden. Die so erhaltene Voigt-Funktion lässt sich beschreiben durch

$$S_e(E_{kin}) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\Gamma_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_{kin}^2)}{\Gamma_L^2/2\Gamma_G^2 + \left(\frac{E_{kin}-E_{kin,0}}{\sqrt{2}\Gamma_G} - E_{kin}\right)^2} dE. \quad (2.41)$$

Dabei ist A die Fläche unter der Photoemissionslinie.

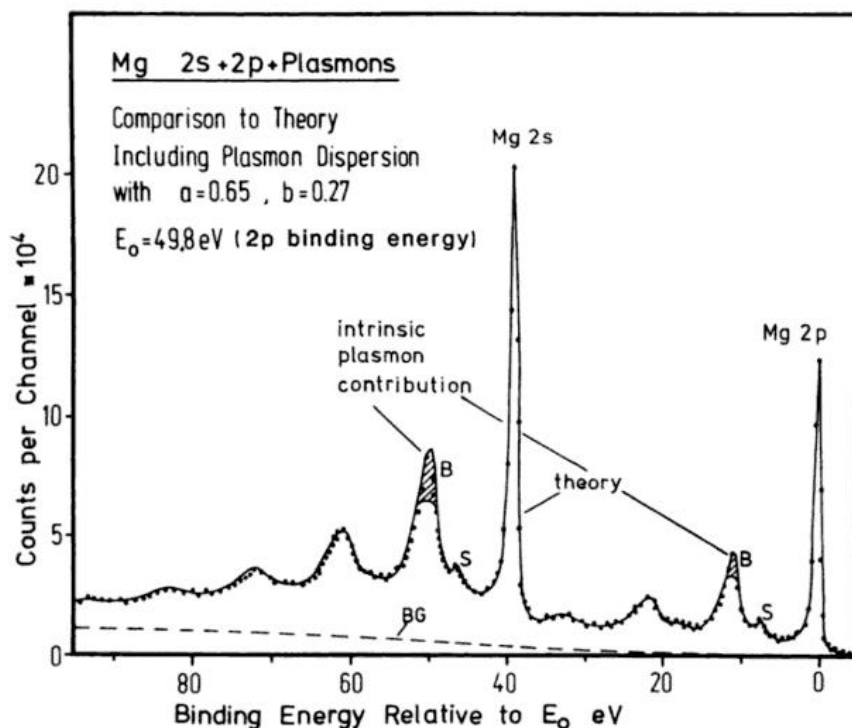
### 2.4.2 Plasmonen

Bei der Absorption eines Photons mit der Energie  $\hbar\omega$  wird ein Photoelektron mit der Energie  $E_{kin}$  emittiert und eine Vakanz mit positivem Potenzial zurückgelassen. Dieses positive Potenzial kann zu quantisierten Anregungen der Leitungselektronen mit der Energie  $\hbar\omega_p$  führen. Der entsprechende Energiesatz für die Emission eines Photoelektrons aus dem *Atom* lautet dann

$$\hbar\omega = E_{kin} + \hbar\omega_p. \quad (2.42)$$

D.h. im Vergleich zu dem Fall, in dem keine Schwingung der Leitungselektronen angeregt wird, besitzt das Photoelektron eine geringere kinetische Energie und erscheint im XPS-Spektrum bei höheren Bindungsenergien. Die so angeregten Schwingungen werden *intrinsische Plasmonen* genannt, weil sie eine intrinsische Eigenschaft des Photoemissionsprozesses darstellen. Hingegen werden *extrinsische Plasmonen* erzeugt, wenn das durch den Festkörper propagierende Photoelektron durch Streuung mit seiner Umgebung wechselwirkt. Es sei angemerkt, dass die durch den Festkörper propagierenden Photoelektronen auch nicht-quantisierte energetische Verluste erfahren können. Diese leisten einen Beitrag zum spektralen Untergrund, der im Allgemeinen durch Shirley- oder Tougaard-Routinen berücksichtigt wird. Diese werden in Abschnitt 2.4.3 vorgestellt. Des

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE



**Abbildung 2.5:**  $2p_{1/2^-}$ ,  $2p_{3/2^-}$  und  $2s$ -Spektrum des Magnesiums. Die  $Mg2p$ - und  $Mg2s$ -Photolinien werden von einer Reihe von (B) Festkörperplasmonen und (S) Oberflächenplasmonen begleitet. Die durchgezogene Linie entspricht der theoretischen Anpassung unter Annahme extrinsischer Plasmonen. Eine bessere Anpassung gelingt durch zusätzliche Berücksichtigung intrinsischer Plasmonen (schraffierte Flächen) (aus [21]).

Weiteren können beim Austritt des Photoelektrons aus der Festkörper-Oberfläche ins Vakuum *Oberflächenplasmonen* erzeugt werden.

Da die Energie von *intrinsischen*- und *extrinsischen* Plasmonen im Allgemeinen gleich ist, erweist sich ihre Unterscheidung in der Regel als schwierig, insbesondere weil u.U. zusätzliche Interferenzeffekte der Plasmonen berücksichtigt werden müssen [26].

Abb. 2.5 zeigt die  $2s$ - und  $2p$ -Spektren des Magnesiums (Mg) zusammen mit ihren jeweiligen Plasmonen. Durch einen Vergleich mit theoretischen Rechnungen können intrinsische Plasmonen identifiziert werden.

Zur experimentellen Identifikation *intrinsischer* Plasmonen kann zusätzlich zum XPS-Spektrum ein Valenzband-Spektrum aufgenommen werden. Das positive Potenzial einer Vakanz im Valenzband (*valence band hole*) ist in der Regel stärker



## 2.4 Quantitative Betrachtung von XPS-Spektren

---

delokalisiert, als das Potenzial einer kernnahen Vakanz (*core hole*), wodurch die Kopplung mit den Leitungsband-Elektronen schwächer ist. Daher sollten intrinsische Plasmonen im Valenzband schwächer ausgeprägt sein als extrinsische Plasmonen. So wurde z.B. für Al gezeigt, dass der intrinsische Anteil von Plasmonen kernnaher Niveaus 25% beträgt [33].

Die Spektroskopie von Plasmonen (EELS, *electron energy loss spectroscopy*) ist ein umfangreiches Themengebiet. Für eine weitergehende Diskussion wird daher auf die entsprechende Literatur verwiesen [34].

### 2.4.3 Der spektrale Hintergrund

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, gibt es neben den quantisierten Energieverlusten auch nicht-quantisierte Energieverluste der emittierten Photoelektronen. Diese erzeugen einen Intensitätsbeitrag zum Hintergrund des Spektrums. Um XPS quantitativ einsetzen zu können, ist es unabdingbar, das Hauptspektrum vom Sekundärspektrum (Untergrund) separieren zu können. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze, die im Folgenden kurz aufgezeigt werden sollen.

Die *Shirley-Näherung* nimmt an, dass der Streuquerschnitt der ausgehenden Photoelektronen konstant und somit energieunabhängig ist. Dann ist die Form des spektralen Untergrunds gegeben durch

$$B(E) = A \int_{E' > E} dE' [P(E') - P_0]. \quad (2.43)$$

Dabei ist  $P_0$  die Intensität kurz vor dem Peak, auf Seiten niedriger Bindungsenergie.  $P(E')$  ist die Zahl der absolut gemessenen Photonen und  $A$  ein Anpassungsparameter.

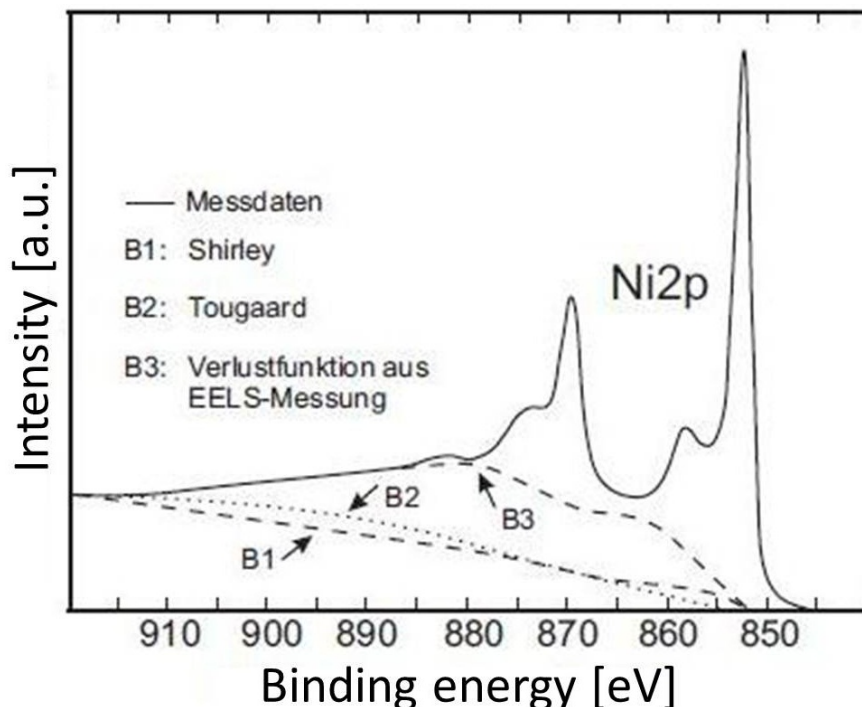
Zur Implementierung des Shirley-Untergrundabzugs in entsprechende Routinen wurde  $B(E)$  von Proctor und Sherwood umformuliert zu

$$B(E) = \frac{(a - b)Q(E)}{P(E) + Q(E)} + b. \quad (2.44)$$

Dabei sind  $a$  die gemittelte Intensität am Startpunkt (hohe Bindungsenergie) und  $b$  die gemittelte Intensität am Endpunkt (niedrige Bindungsenergie).  $P(E)$  und  $Q(E)$  sind die Flächen auf der rechten und linken Seite an einer beliebigen Position  $E$ . Die Gleichung wird iterativ angepasst bis  $|P(E) - Q(E)|$  minimal wird.

Die *Tougaard-Näherung* hingegen stellt eine realistischere Methode zur Unter-

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE



**Abbildung 2.6:** Berücksichtigung des spektralen Untergrunds des Ni2p-Spektrums durch die Shirley-Näherung (B1), die Tougaard-Näherung (B2) und durch die durch EELS bestimmte Verlustfunktion (B3). Die beste Übereinstimmung erhält man für die exakt bestimmte Verlustfunktion (B3) (aus [21]).

grundkorrektur dar. Mit der *Verlustfunktion*,

$$L = B_1 \frac{E' - E}{(C + (E' - E)^2)^2} \quad (2.45)$$

ergibt sich nach Untergrundabzug für das Spektrum  $F(E)$

$$F(E) = j(E) - B_1 \int_E^{E_{max}} \frac{E' - E}{(C + (E' - E)^2)^2} j(E') dE'. \quad (2.46)$$

Dabei ist  $j(E)$  das experimentell gemessene Spektrum. Der zweite Term ist der Intensitätsbeitrag des Untergrunds zum Gesamtspektrum [35]. Die Tougaard-Näherung beruht auf EELS-Experimenten an einer Vielzahl von Übergangsmetallen und Edelgasen. Durch diese konnte für die Konstante  $C$  der Wert  $1643 \text{ eV}^2$  bestimmt werden.  $B_1$  ist ein materialabhängiger Parameter und wird dem Experiment angepasst.

## 2.4 Quantitative Betrachtung von XPS-Spektren

---

Eine Möglichkeit, den experimentellen Untergrund exakt zu bestimmen ist, die Verlustfunktion  $L$  durch EELS-Experimente direkt zu bestimmen. Abb. 2.6 zeigt einen Vergleich der drei Untergrundkorrekturen für das Ni2p-Spektrum [21].

### 2.4.4 CTM-Theorie

In der Theorie der Photoelektronenspektroskopie stark korrelierter Elektronensysteme, wie das der Seltenen Erden und Übergangsmetalle, versagt das bisher dargestellte Bild der *frozen orbital approximation* (s. Abschnitt 2.3.4) und Vielteilcheneffekte müssen mitberücksichtigt werden. Diese werden in der Regel in Ladungstransfereffekte (*charge-transfer effects*) und intra-atomare Multiplett-Kopplungseffekte (*intra-atomic multiplet coupling effect*) unterteilt. In der Ladungstransfer-Multiplett-Theorie (CTM, *charge transfer multiplet theory*) werden beide Effekte quantenmechanisch berücksichtigt, indem das sogenannte *single impurity Anderson model* (SIAM) eingeführt wird. Im Folgenden sollen die quantenmechanischen Grundlagen dieses Modells kurz am Beispiel eines Seltenerd-Oxids skizziert werden. Eine ausführliche Herleitung und Diskussion ist in den Referenzen [20, 21, 22] zu finden.

#### 2.4.4.1 Ladungstransfereffekte

Um Ladungstransfereffekte (*charge transfer effects*) quantenmechanisch zu erfassen, muss zunächst die *Spektralfunktion*  $A$  aus Gleichung 2.28 in eine integrale Form umformuliert werden, so dass der Endzustand des (N-1)-Elektronensystems zeitabhängig ist:

$$A(E) = \sum_s |\langle i | f_s \rangle|, \quad (2.47)$$

mit

$$|f_s(t)\rangle = \exp(-i/\hbar)(H - E_0)t |i\rangle. \quad (2.48)$$

Die *dynamische Antwort* des (N-1)-Elektronensystems auf die positive Vakanz nach dem Photoemissionsprozess ist dann  $g(t) = \langle i | f(t) \rangle$  und die *Spektralfunktion*  $A(E)$  ist die Fourier-Transformation der dynamischen Antwort  $g(t)$ :

$$A(E) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} dt \exp \left[ i \left( \frac{E - E_B}{\hbar} \right) t \right] g(t). \quad (2.49)$$

Die mathematische Form der dynamischen Antwort  $g(t)$  ist somit vom jeweiligen zur Anwendung kommenden Vielteilcheneffekt abhängig. Eine entsprechende Auflistung ist in [20, 36] zu finden. Als Beispiel sei der Fall aufgeführt, in dem die

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

positive Vakanz durch Leitungselektronen abgeschirmt wird, wie es in Metallen üblich ist. Dann ergibt sich mit  $g(t) = 1/t^\alpha$  für die Spektralfunktion  $A(E)$ ,

$$A(E) = \frac{1}{(E - E_B)^{1-\alpha}} \quad (2.50)$$

und damit die typische asymmetrische Linienform von metallischen XPS Spektren (*Dôniach-Sunjic*).

### 2.4.4.2 Multipllett-Kopplungseffekte

Im Fall einer  $2p^2$ -Konfiguration kann das erste Elektron einen von sechs möglichen Quantenzuständen einnehmen. Das zweite Elektron hat aufgrund des Pauli-Prinzips nur fünf Zustände zur Auswahl. Insgesamt ergeben sich somit 30 mögliche Konfigurationen. Damit Kombinationen nicht doppelt gezählt werden, muss dieser Wert durch zwei geteilt werden. Beispielsweise kann die positive Vakanz, die beim Photoemissionsprozess eines s-Elektrons ( $1s, 2s$ ) entsteht, mit 15 verschiedenen  $2p$ -Konfigurationen wechselwirken (*Termes*) [20]. Für ein  $4f^2$ -Element gäbe es somit  $14 \times 13/2 = 91$  mögliche Konfigurationen. Allgemein gilt für die Zahl  $C$  der möglichen Konfigurationen in einem  $4f^n$ -System:

$$C = \frac{14!}{(14-n)!n!} \quad (2.51)$$

und für eine  $3d^9 4f^n$  Konfiguration gilt

$$C = 10 \times \frac{14!}{(14-n)!n!} \quad (2.52)$$

Für die  $3d^9 4f^2$ -Endzustandskonfiguration der Ce3d-Photoemission des  $CeO_2$  ergeben sich somit 910 mögliche Kopplungen zwischen der Vakanz im 3d-Orbital und den beiden Elektronen des 4f-Orbitals. Für die  $3d^9 4f^1$ -Endzustandskonfiguration ergeben sich 140 und für die  $3d^9 4f^0$ -Konfiguration 10 möglichen Kombinationen. Für die  $3d^9 4f^3$  Endzustandskonfiguration des  $Pr^{4+}$  gibt es 3640 mögliche Kopplungen.

Für ein XPS-Spektrum folgt daraus, dass neben den Hauptlinien und Satelliten, hervorgerufen durch Ladungstransfereffekte, eine Vielzahl zusätzlicher Intensitätsbeiträge zu berücksichtigen sind, wie insbesondere im  $Pr_2O_3$ -Spektrum in Abb. 2.7 zu erkennen ist.

### 2.4.4.3 Das erweiterte Impurity Anderson Model (SIAM)

Das *single impurity Anderson model* (SIAM) wurde 1961 von Anderson [37] vorgeschlagen, um das magnetische Moment eines sogenannten *impurity-Atoms* eines 3d-Übergangsmetalls in einem nicht-magnetischen metallischen Festkörper zu beschreiben. Um XPS-Spektren von Seltenen Erden und ihrer Verbindungen zu berechnen, kombinierten Kotani und Toyozawa dieses Model mit einem kernnahen Elektronenzustand, der im Endzustand des Photoemissionsprozesses eine Vakanz mit positivem Potenzial hervorruft [38].

Für ein System aus einem O2p-Valenzband und 4f- und 3d- (bzw. 4d-) Zuständen eines Seltenerd-Atoms, lautet der Hamilton-Operator im Rahmen der CTM-Theorie

$$H = H_1 + H_2. \quad (2.53)$$

Dabei ist  $H_1$  der von Kotani und Toyozawa erweiterte Hamilton-Operator des SIAM, ohne Berücksichtigung von Multiplett-Effekten,

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum_{k,\nu} \epsilon_k b_{k\nu}^+ b_{k\nu} + \epsilon_f \sum_{\nu} b_{f\nu}^+ b_{f\nu} + V/\sqrt{N} \sum_{k,\nu} (b_{f\nu}^+ b_{k\nu} + b_{k\nu}^+ b_{f\nu}) \\ & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} b_{f\nu}^+ b_{f\nu} b_{f\nu'}^+ b_{f\nu'} + \epsilon \sum_{d\xi} b_{d\xi}^+ b_{d\xi} - U_{fc} \sum_{\nu,\xi} b_{f\nu}^+ b_{f\nu} (1 - b_{d\xi}^+ b_{d\xi}). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Der erste Term representiert das Leitungsband, der zweite die  $m$ -fach entarteten 4f-Niveaus. Der dritte Term entspricht der Hybridisierung zwischen den 4f-Niveaus und dem Leitungsband und der vierte Term ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen. Der fünfte Term ist die Energie des kernnahen Elektrons (*core electron*) und der letzte Term spiegelt die Wirkung der attraktiven kernnahen Vakanz nach dem Photoemissionsprozess auf die 4f-Niveaus wieder. Die letzten beiden Terme sind die bereits o.g., von Kotani und Toyozawa [38] vorgeschlagenen Terme. Der Term  $H_2$  berücksichtigt den Einfluss der Multiplett-Kopplung zwischen den 4f-Elektronen und der 3d- (bzw. 4d-) Vakanz

$$\begin{aligned} H_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4} g_{ff}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) b_{f\nu_1}^+ b_{f\nu_2}^+ b_{f\nu_3} b_{f\nu_4} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\nu_1, \nu_2, \xi_1, \xi_2} g_{fd}(\nu_1, \xi_1, \xi_2, \nu_2) b_{f\nu_1}^+ b_{d\xi_1}^+ b_{d\xi_2} b_{d\nu_2} \\ & + \sum_{\xi_1, \xi_2} \alpha_{\xi_1 \xi_2} b_{d\xi_1}^+ b_{d\xi_2} + \sum_{\nu_1, \nu_2} \beta_{\nu_1, \nu_2} b_{f\nu_1}^+ b_{f\nu_2}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

$\epsilon_k$ ,  $\epsilon_f$  und  $\epsilon_d$  sind die Energien des Valenzbandes, des 4f-Zustandes und des 3d- (bzw. 4d-) Zustandes.  $b_{k\nu}^+$ ,  $b_{f\nu}^+$  und  $b_{d\xi}^+$  sind die entsprechenden Elektronen-

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

Erzeugungsoperatoren. Der Index  $k$  bezieht sich auf das Energieniveau im Valenzband.  $\nu$  und  $\xi$  sind Indizes der 4f- und 3d-Zustände und beinhalten sowohl den Spin als auch die anderen Quantenzahlen. Da Multipllett-Kopplungseffekte bei der Beschreibung von XPS-Spektren eine untergeordnete Rolle spielen, werden sie bei der quantenmechanischen Beschreibung vernachlässigt und im SIAM werden nur Ladungstransfereffekte berücksichtigt.  $\nu$  läuft von 1 bis  $N_f$ , wobei  $N_f$  der Entartung der 4f-Elektronen entspricht ( $N_f = 14$  für Lanthanoide).  $V$  ist die Hybridisierungsenergie zwischen 4f-Zuständen des Metalls und dem O2p-Valenzband.  $U_{ff}$  und  $-U_{fc}$  sind die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen untereinander und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen und der positiven Vakanz im 3d- (bzw. 4d-) Orbital.

Beim Hamilton-Operator  $H_2$  wird die Multipllett-Kopplung durch Slater-Integrale beschrieben. Dabei steht der erste Term für die Wechselwirkung der 4f-Elektronen und der zweite Term für die Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit der Vakanz im 3d-Orbital (4d-Orbital). Die Terme mit  $\alpha_{\xi_1\xi_2}$  und  $\beta_{\nu_1\nu_2}$  sind die Spin-Orbit-Wechselwirkungen der 3d-Zustände (4d-Zustände) und der 4f-Zustände [20, 22]. Für die **numerische Berechnung** der zu simulierenden Spektren wird zunächst die Energie des Valenzbandes  $\epsilon_k$  ausgedrückt durch

$$\epsilon_k = \epsilon_v - \frac{W}{2} + \frac{W}{N} \left(k - \frac{1}{2}\right). \quad (2.56)$$

Dabei ist  $\epsilon_v$  das Zentrum und  $W$  die Breite des Valenzbandes. Ferner werden die Parameter  $\Delta$  ( $= \epsilon_f - \epsilon_v + nU_{ff}$ ),  $\Delta_f$  ( $= \Delta - U_{fc}$ ),  $V$ ,  $U_{ff}$ ,  $W$  und  $\Gamma$  so *angepasst, dass sich das simulierte Spektrum dem experimentellen anpasst*. Dabei sind  $\Delta$  und  $\Delta_f$  die Ladungstransfer-Energie im Anfangszustand und Endzustand, also die Energiedifferenz zwischen der  $4f^{m+1}\underline{v}$  und der  $4f^m$ -Konfiguration.  $\Gamma$  ist die spektrale Verbreiterung, entsprechend der Lebensdauer der Vakanz und der experimentellen Auflösung. Über  $V$  lässt sich die effektive Hybridisierungsenergie  $V_{eff} = \sqrt{14 - nV}$  bestimmen, wobei  $14 - n$  die Zahl der unbesetzten f-Zustände darstellt.

Eine ausführliche Beschreibung der Rechnung, zusammen mit den Lösungen der Slater-Integrale für die Multipllett-Anteile und den bestimmten Parametern für verschiedene Seltenerd-Oxide ist in Ref. [22] zu finden.

### 2.5 Interpretation von 3d-Spektren von Seltenerd-oxiden

Im letzten Abschnitt wurden die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie vorgestellt. Dabei wurde insbesondere die quantenmechanische

## 2.5 Interpretation von 3d-Spektren von Seltenerdoxiden

---

Behandlung der CTM-Theorie durch das SIAM (*single impurity anderson model*) hervorgehoben. Dieses Modell wurde von A. Kotani und H. Ogasawara *et al.* [22, 39] angewandt, um 3d-Spektren der Seltenerd-Sesquioxide und -Dioxide zu simulieren und experimentelle Spektren zu erklären.

### 2.5.1 Seltenerd-Sesquioxide

Abb. 2.7 zeigt die Ergebnisse der SIAM-Rechnungen für die Sesquioxide  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Die Rechnungen zeigen eine hohe Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Spektren. Der Vergleich zwischen SIAM-Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Multipllett-Kopplung  $H_2$  in Gl. 2.53 zeigen, dass die Struktur der Spektren hauptsächlich durch Ladungstransfereffekte beeinflusst wird. Werden nur Ladungstransfereffekte berücksichtigt, ergeben sich, bis auf den statistisch bedingten Intensitätsunterschied, identische spektrale Formen für die  $3d_{3/2}$ - und  $3d_{5/2}$ -Zustände.

Allerdings führen die Multipllett-Kopplungen im Allgemeinen zu Verbreiterungen der Ladungstransfer-Peaks. Jedoch zeigt sich z.B. im Fall des Pr3d-Spektrums des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , dass sich durch den Einfluss der Multipllett-Kopplungen Unterschiede in der spektralen Form der  $3d_{3/2}$ - und  $3d_{5/2}$ -Zustände, ergeben. Im Folgenden wird am Beispiel des Pr3d-Spektrums des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (Abb. 2.7 c) in Abb. 2.8 der Ladungstransfer-Prozess und dessen Einfluss auf die Endzustandskonfiguration veranschaulicht.

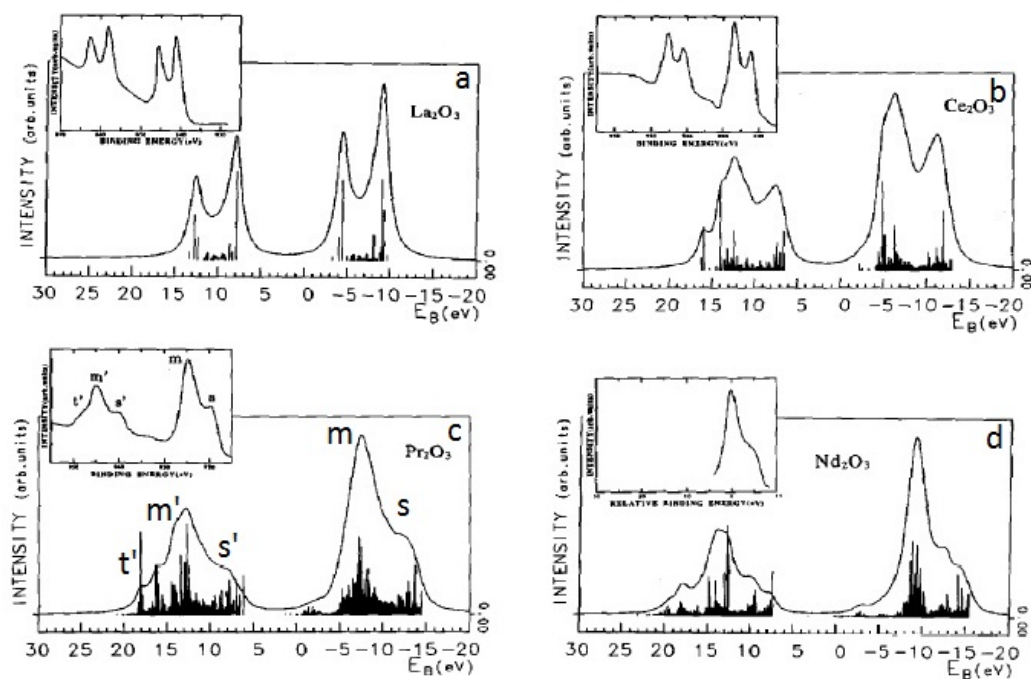
Im Grundzustand liegt das  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in einer  $3d^{10}4f^2$ -Konfiguration vor. Beim 3d-Photoemissionsprozess entsteht eine positive Vakanz (+) im Pr3d-Orbital. Durch das positive Potenzial  $U_{fc}$  wird der  $|4f^2\rangle$ -Zustand abgesenkt. Dieses 4f-Niveau kann dann entweder aufgrund der Hybridisierungsenergie  $V_{eff}$  mit einem Elektron aus dem O2p-Valenzband besetzt werden (*screened*), oder leer bleiben, bis das Photoelektron das Atom verlassen hat (*unscreened*). Im ersten Fall schirmt das zusätzliche Elektron das positive Potenzial (+) der 3d-Vakanz ab und das emittierte Photoelektron erhält eine höhere kinetische Energie, wodurch es auf der Bindungsenergie-Skala des Pr3d-Spektrums bei niedrigeren Bindungsenergien erscheint. Demnach gehört der Peak  $s(s')$  in Abb. 2.7 c zum  $3d^9 4f^3 \underline{L}$ -Endzustand<sup>1</sup> und der Peak  $m(m')$  zum  $3d^9 4f^2$ -Endzustand. Die Aufspaltung des Spektrums in die Peaks  $m(m')$  und  $s(s')$  kann also auf Ladungstransfereffekte durch die Pr4f-O2p-Hybridisierung zurückgeführt werden.

Abb. 2.7 c weist einen weiteren Intensitätsbeitrag  $t'$  im Pr3d $_{3/2}$ -Spektrum auf, der zu einem Unterschied zwischen der spektralen Form der Pr3d $_{3/2}$ - und Pr3d $_{5/2}$ -Region führt. Der zusätzliche Intensitätsbeitrag  $t'$  wird durch die Berücksichtigung

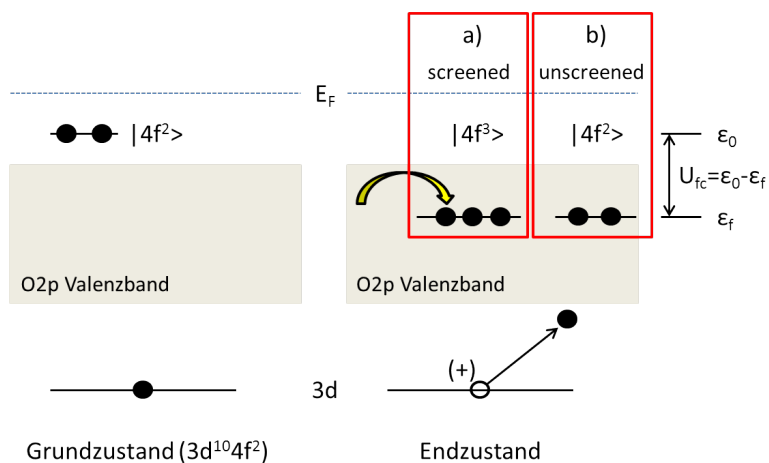
---

<sup>1</sup> $\underline{L}$  bezeichnet ein Loch im O2p-Valenzband

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE



**Abbildung 2.7:** Theoretische Ergebnisse für die 3d-XPS-Spektren von a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und d)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Die experimentellen Ergebnisse sind in den Insets gezeigt (aus [22]).



**Abbildung 2.8:** Durch das attraktive Potenzial (+) wird die Energie des  $4f^2$ -Niveaus um den Betrag  $U_{fc}$  abgesenkt. a) Das Niveau wird durch ein weiteres Elektron aus dem O2p-Valenzband besetzt. b) Das Niveau bleibt zweifach besetzt.



## 2.5 Interpretation von 3d-Spektren von Seltenerdoxiden

---

des Multiplett-Terms  $H_2$  gut erklärt.

Ähnlich ist auch die spektrale Form des  $Ce_2O_3$  zu erklären, mit dem Unterschied, dass sich die Multiplett-Kopplungen hier weniger bemerkbar machen als beim  $Pr_2O_3$ .

### 2.5.2 Seltenerd-Dioxide

Von den 15 Lanthanoiden bilden nur die drei Elemente Cer, Praseodym und Terbium neben dem Sesquioxid eine Dioxidphase aus [22]. Da von den Dioxiden nur  $CeO_2$  und  $PrO_2$  Gegenstand dieser Arbeit sind, werden im weiteren nur die 3d- und 4d-Spektren dieser Seltenerd-Oxide diskutiert. Sowohl  $CeO_2$  als auch  $PrO_2$  weisen ein 3d-Spektrum mit drei Peaks auf. Erste theoretische Untersuchungen wurden von Fujimori [40], Willoud *et al.* [41] und Kotani *et al.* [42] durchgeführt, wobei alle Ergebnisse gut übereinstimmen. Durch Anwendung des SIAM zeigen die Rechnungen, dass  $CeO_2$  eine Mischung der Grundzustandskonfigurationen  $3d^{10}4f^0$  und  $3d^{10}4f^1$  besitzt (*mixed-valent state*):

$$|i\rangle = a |3d^{10}4f^n\rangle + b |3d^{10}4f^{n+1}L\rangle, \quad (2.57)$$

mit  $n = 1$  für  $CeO_2$  ( $n = 2$  für  $PrO_2$  und  $n = 7$  für  $TbO_2$ ). Für  $a$  und  $b$  gilt allgemein  $|a|^2 \approx |b|^2$  [22].

Im Endzustand des 3d-Photoemissionsprozesses wird ein 4f-Zustand durch das positive Potenzial der 3d-Vakanz unter das Fermi-Niveau gezogen. Wie schon für die Sesquioxide gezeigt, kann der leere 4f-Zustand durch ein Elektron aus dem O2p-Valenzband gefüllt werden, oder leer bleiben. Es ergeben sich die Endzustände,

$$|f_1\rangle = |3d^9 4f^n\rangle, \quad (2.58)$$

$$|f_2\rangle = c |3d^9 4f^{n+1}L\rangle + d |3d^9 4f^{n+2}L^2\rangle, \quad (2.59)$$

$$|f_3\rangle = d |3d^9 4f^{n+1}L\rangle - c |3d^9 4f^{n+2}L^2\rangle \quad (2.60)$$

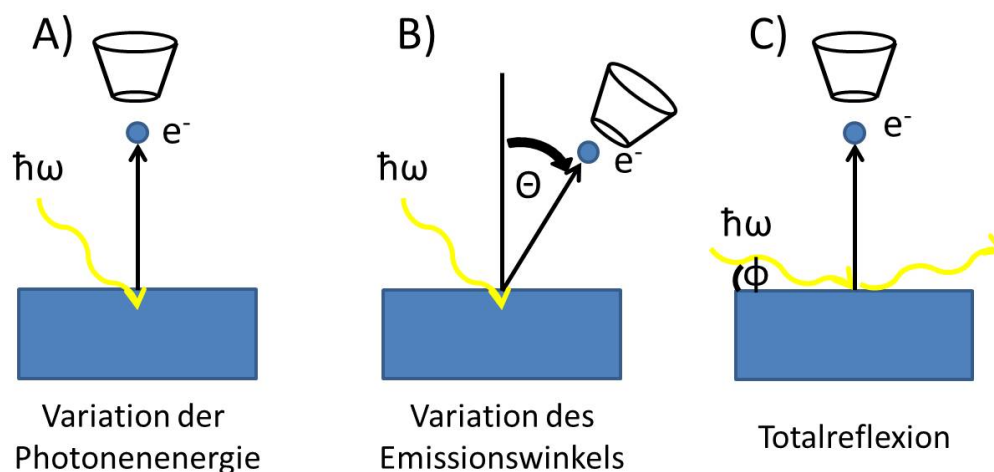
und somit drei Signale im 3d-Spektrum mit den Intensitäten  $|a|^2$ ,  $|bc|^2$  und  $|bd|^2$  mit  $|c|^2 \approx |d|^2$ . D.h. im Endzustand tritt eine starke Mischung der Endzustände  $3d^9 4f^{n+1}\underline{L}$  und  $3d^9 4f^{n+2}\underline{L}^2$  auf.

Für  $CeO_2$  ( $n=0$ ) lauten die Endzustände in sinkender Bindungsenergiereihenfolge  $3d^9 4f^0$ ,  $3d^9 4f^1\underline{L}$  und  $3d^9 4f^2\underline{L}^2$ .

Für  $PrO_2$  ( $n=1$ ) ergeben sich die Endzustände  $3d^9 4f^1$ ,  $3d^9 4f^2\underline{L}$  und  $3d^9 4f^3\underline{L}^2$ .

### 2.6 Methoden der Tiefenprofilierung

Eine große Stärke der Photoelektronenspektroskopie ist die Möglichkeit tiefenabhängige Informationen über die chemische Komposition von Schichtsystemen zu gewinnen. Zur Tiefenprofilierung mittels XPS gibt es insgesamt drei verschiedene Möglichkeiten, die in Abb. 2.9 zusammengestellt sind. Bei der Methode A wird die Anregungsenergie und damit die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  variiert. Dabei bleibt der Emissionswinkel der Photoelektronen konstant. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Position der Probe, relativ zum Analysator nicht geändert werden muss. Allerdings muss beim Vergleich der verschiedenen Spektren auf die Energieabhängigkeit der Photoionisationsquerschnitte und Spektrometer-Transmission geachtet werden, die in der Regel nicht linear sind. Üblicherweise wird zur Tiefenprofilierung die Methode B angewandt. Aufgrund fester Anregungsenergie besitzen die Elektronen im Festkörper eine feste inelastische mittlere freie Weglänge. Bei normaler Emission kann somit eine maximale Tiefenempfindlichkeit  $d$  erreicht werden. Durch Variation des Winkels  $\Theta$  skaliert die Informationstiefe mit  $d \cos \Theta$ . Allerdings zeigen aktuelle Studien, dass die Tiefeninformation stark durch Effekte der Photoelektronenbeugung (PED, *Photoelectron diffraction*) beeinflusst wird. So wird das Photoelektronensignal entlang atomarer Ketten verstärkt (*Kikuchi-Bänder*). Der Einfluss der PED auf Emis-



**Abbildung 2.9:** Die Variation der Tiefenempfindlichkeit während der XPS-Messung kann durch (A) die Variation der Anregungsenergie und (B) die Variation des Emissionswinkels, erreicht werden. In Totalreflexion (C) kann die höchste Oberflächenempfindlichkeit erreicht werden.

## 2.6 Methoden der Tiefenprofilierung

---

sionswinkelabhängige Experimente wird derzeit von Andre Gloskovskyy an der Strahlführung P09 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA 3 untersucht.

Bei der dritten Methode C wird ausgenutzt, dass der Festkörper für Röntgenstrahlung einen kleineren Brechungsindex als das Vakuum hat. Dadurch kann bei streifendem Einfall unterhalb eines kritischen Winkels  $\Phi_c$  Totalreflektion erreicht werden. Durch die Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahls wird ein stehendes Wellenfeld erzeugt, das im Rahmen von TER-XSW-Experimenten (*total external reflection-x-ray standing waves*) zur strukturellen Aufklärung von Oberflächenadsorbaten verwendet werden kann. Da in Totalreflektion, bis auf einen evaneszenten Anteil, keine Strahlung in den Festkörper eindringt, kann durch Methode C die höchste Oberflächensensitivität erreicht werden. Allerdings bedingt diese Methode in der Regel Oberflächen mit geringen mittleren Rauigkeiten  $\sigma$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die winkelabhängige Tiefenprofilierung (Methode B) verwendet. Sie wird genutzt um in Abschnitt 4.2.2 die vertikale Phasenseparation zu untersuchen, die während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) entsteht. Ferner wird die winkelabhängige Tiefenprofilierung in Abschnitt 6.2 zur Untersuchung der Homogenität der Cer- und Praseodym-Verteilung während der thermischen Reduktion des Sauerstoff-plasmierten  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Mischoxids verwendet.

## 2. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

---

# Kapitel 3

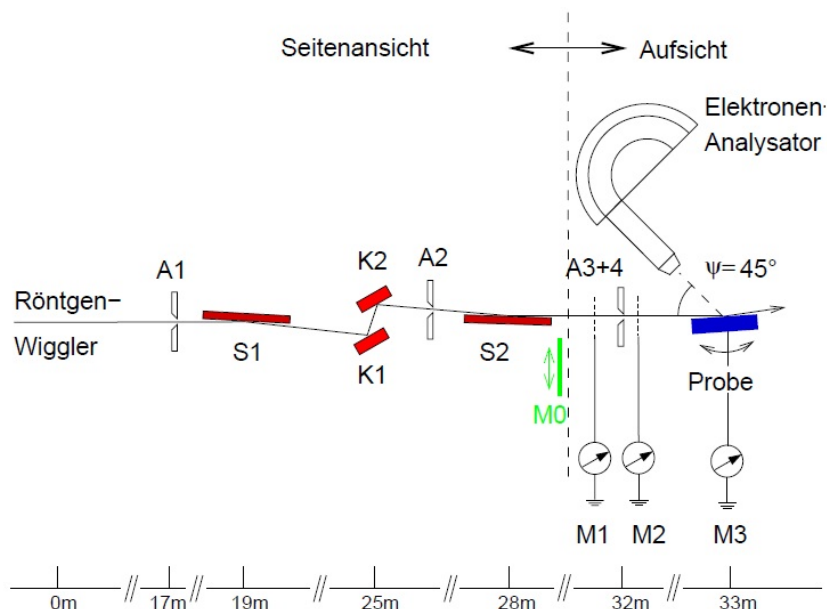
## Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Voraussetzungen dieser Arbeit erörtert. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Daten wurden an den Strahlführungen BW2 (DORIS III) oder P09 (PETRA III) aquiriert. Im Folgenden werden diese beiden Anlagen vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen Voraussetzungen und Parameter der Probenpräparationen diskutiert.

### 3.1 Strahlführung BW2

Die Strahlführung BW2 befindet sich am DORIS III Ring des Hamburger Synchrotron Labors am Deutschen Elektronensynchrotron (Hasylab/DESY). Die Synchrotronstrahlungsquelle des BW2 ist ein 56-poliger Wiggler mit einer maximalen Feldstärke von 1.15 T. Bei einem Polschuhabstand von 5.5 cm, wie er bei Experimenten der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie üblich ist, liegt die Feldstärke bei 0.69 T. Die optische Anordnung des Photoemissionsexperiments ist in Abb. 3.1 skizziert. Im Betrieb der hochenergetischen Photoemission wird die Strahlung zweifach gespiegelt. Die Au-beschichteten Spiegel (S1, S2) mit einstellbarer tangentialer Krümmung werden unter streifendem Winkel von 6 mrad eingesetzt, womit über externe Totalreflexion Strahlung bis 10 keV reflektiert, Strahlung höherer Energie stark absorbiert wird (höhere harmonische). Dadurch wird die Wärmebelastung des ersten Monochromatorkristalls K1 reduziert. Mit der Krümmung des ersten Spiegels (S1) kann die Vertikaldivergenz des Strahlungsbündels reduziert werden; mit der Krümmung des zweiten Spiegels (S2) wird eine vertikale Fokussierung mit Fokusebene am Probenort vorgenommen [43]. Zwischen den beiden Spiegeln liegt der Si(111)-Doppelkristallmonochromator (K1, K2). Der erste Monochromator K1 hat eine integrierte Wasserkühlung, um der

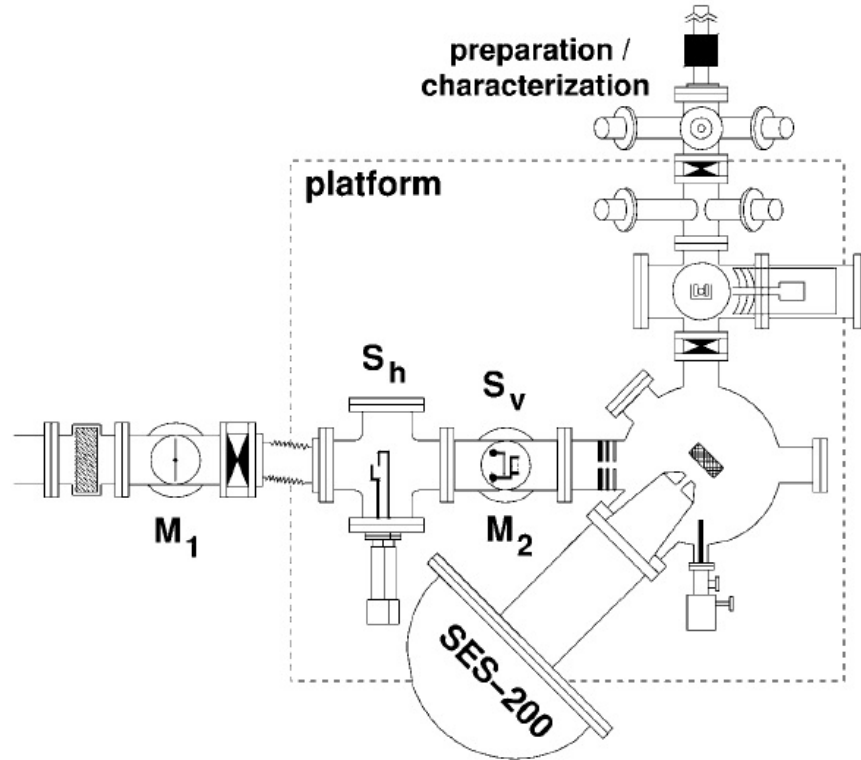
### 3. EXPERIMENTELLES



**Abbildung 3.1:** Optische Anordnung der Strahlführung BW2 des DORIS III/DESY (aus [44]).

Wärmelast der einfallenden Strahlung entgegenzuwirken. Der zweite Kristall K2 hat eine sagittale Biegevorrichtung, die genutzt wird, um den Synchrotronstrahl am Ort der Probe horizontal zu fokussieren. Zur Kollimation der Strahlung sind mehrere Spaltsysteme A1-A4 in der Strahlführung eingebaut. Gleichzeitig können die Spalten genutzt werden, um die Primärintensität zu regulieren. Aufgrund der relativ starken Divergenz des Strahls, kann das Spaltsystem auch genutzt werden, um eine verbesserte Energieauflösung zu erreichen - allerdings nur zu lasten der Primärintensität. An den Positionen M1 und M2 befinden sich Cu-Netze mit denen die Primärintensität gemessen werden kann. Der Monitor M3 erdet die Probe und misst gleichzeitig über ein zwischen-geschaltetes Pico-Amperemeter (*Keithley*) den Probenstrom, der bei Absorptionsexperimenten genutzt wird um sogenannte TEY-Spektren (TEY, *total electron yield*) aufzunehmen. Dieser wird beispielsweise bei Absorptionsexperimenten als Maß für die Photoabsorption genutzt [43].

Abb. 3.2 zeigt die schematische Darstellung der experimentellen XPS-Anordnung. Die Photoelektronen werden mittels eines hemisphärischen Elektronenanalysators (SCIENTA SES-200) gemessen, der in einem Winkel von  $45^\circ$ , relativ zur Polarisationsrichtung des Strahls, an die UHV Kammer des Experiments ange-



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der UHV-Kammer des HAXPES-Experiments an der Strahlführung BW2 am DORIS III/DESY (aus [45]).

bracht ist. Dabei beträgt der Akzeptanzwinkel relativ zur Analysatorachse  $\pm 6^\circ$ . Der Analysator kann Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von 4.5 keV detektieren. Für höhere kinetische Energien ist es möglich über den Anschluss M3 in Abb. 3.1 ein positives Potenzial von bis zu 2.0 kV an die Probe anzulegen. Damit wird ein retardierendes Feld zwischen Probe und Analysator angelegt. Dieses Verfahren findet im Rahmen dieser Arbeit bei der resonanten Photoelektronenspektroskopie des 3d-Spektrums des  $\text{CeO}_2$  ( $E_{kin} \approx 4850$  eV) und des 4d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  ( $E_{kin} \approx 5844$  eV) Anwendung.

Zwar ist die Pass-Energie prinzipiell variabel, wird aber bei 75 eV fixiert, weil die Transmission des Spektrometers auf diesen Wert optimiert wurde. Die Pass-Energie ist die Energie, auf die die Photoelektronen beim Eintritt in das Linsensystem des Analysators abgebremst werden. So werden bei einem Scan alle Elektronen auf die Pass-Energie abgebremst, bevor sie in das energiedispersive Element (Halbkugel) des Spektrometers eintreten. Weil das Sichtfenster des Detektors 10% der Pass-Energie beträgt, lässt sich die Analysatorauflösung durch

### 3. EXPERIMENTELLES

---

Verringerung der Pass-Energie verbessern, da der Detektor aufgrund des kleineren Sichtfensters unempfindlicher gegenüber Abweichungen der Elektronen-Energie von der Pass-Energie  $E_p$  wird. Aufgrund des kleineren Detektorfensters geht dies allerdings zu Lasten der gemessenen Intensität.

Das Signal der Elektronen, wird von einer Vielkanalplatte (MCP, *multi-channel plate*) verstärkt und auf einen Fluoreszenzschirm beschleunigt. Das Fluoreszenzsignal wird dann von einer CCD-Kamera (*charge-coupled device*) aufgenommen und als Signal zum Messplatzrechner geschickt [45]. Der Analysator erlaubt Energie- und  $\mathbf{k}$ -Dispersive Messungen.

Die Präparationskammer des UHV-Systems am BW2 wird durch eine Ionen-Getter-Pumpe mit einer Pumpleistung von 300 l/s bei einem Basisdruck von  $8.0 \times 10^{-10}$  mbar gehalten. Die Kammer bietet insgesamt neun Anschlüsse für Verdampfer, Quartzwaage, Sputter-Anlage und eine LEED-Optik zur Oberflächenanalyse. Die Probe wird mit einem Magnettransfer vor den Anschlüssen positioniert und mit einem xy-Tisch ausgerichtet. Der Magnettransfer ist mit einer erdfreien Gabel mit Stromzuführungen ausgestattet, so dass eine Probe - abhängig vom genutzten Probenhalter - direkt und indirekt geheizt werden kann. Alle Ceroxid-Proben, die für die Diskussion in Kapitel 4 untersucht wurden, wurden in dieser Kammer präpariert. Eine detaillierte Diskussion der Präparation ist in Abschnitt 3.3.3 zu finden.

#### 3.1.1 Energieauflösung und Strahlstabilität

Allgemein ist die Gesamtauflösung  $\Delta E$  eines XPS-Experiments abhängig vom Bandpass der Synchrotronstrahlung  $\Delta E_\gamma$  und vom Energie-Auflösungsvermögen des Analysators  $\delta E(E_p)$ , das, wie bereits erwähnt, von der Pass-Energie  $E_p$  abhängt. Es gilt:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_\gamma)^2 + (\delta E(E_p))^2}. \quad (3.1)$$

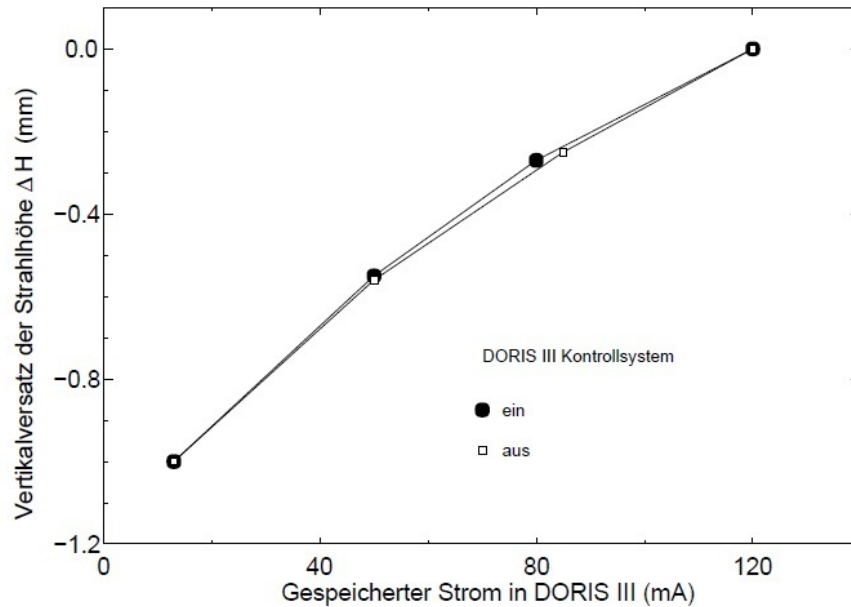
Für metallische Fermikanten muss zusätzlich die thermische Energieverbreiterung  $k_B T$  berücksichtigt werden. Die Analysatorauflösung lässt sich berechnen durch

$$\Delta E(E_p) \approx 1.5 \times 10^{-3} s E_p. \quad (3.2)$$

Mit einer Eintrittsspaltgröße  $s$  von 0.8 mm und einer Pass-Energie  $E_p$  von 75 eV, wie sie am BW2 standardmäßig verwendet wird, ergibt sich eine Analysatorauflösung von  $\Delta E(E_p) = 0.1$  eV. Die relative Energieauflösung  $\Delta E_\gamma$  des Röntgenstrahls beträgt für die Si(111)-Reflektion

$$\Delta E_\gamma \approx 1.5 \times 10^{-4} E_\gamma, \quad (3.3)$$





**Abbildung 3.3:** Abhängigkeit der Strahlhöhe vom DORIS III Ringstrom (aus [44]).

wobei  $E_\gamma$  die Photonenenergie ist [43]. Damit beträgt die Gesamtauflösung  $\Delta E$  nach Gl. 3.1, 0.46 eV. Für 8000 eV ergibt sich ein Wert von 1.30 eV.

Der DORIS III Ring wird alle sechs Stunden mit Positronen neu befüllt. Zwischen zwei Befüllungen fällt der Ringstrom abhängig vom Restgas-Druck im Ring ab. Dadurch ändert sich die Wärmelast und somit auch die Gitterkonstante des ersten Si(111)-Monochromators. Aufgrund der Bragg-Bedingung hat dies eine gleichzeitige Änderung der Anregungsenergie am Ort der Probe zur Folge. Um die Stabilität der Energie zu gewährleisten, muss der Winkel des zweiten Monochromatorkristalls K2 nachgefahren werden, um die Reflektionskurven beider Monochromatorkristalle zur Deckung zu bringen. Aus geometrischen Gründen muss gleichzeitig die Tischhöhe (Probe und Analysatorachse) nachgeregelt werden. Abb. 3.3 zeigt die Änderung der Strahlhöhe in Abhängigkeit vom Ringstrom.

Während des Experiments werden sowohl Energieauflösung als auch die Energielage durch die Messung des 4f-Spektrums einer Au-Probe, die in direktem Kontakt zu der zu untersuchenden Probe steht, bestimmt. Die Energielage wird auf die Position des Au4f<sub>7/2</sub>-Peaks bei 84 eV normiert. Die Energieauflösung ergibt sich durch die Anpassung durch ein *Voigt-Profil* (Faltung zwischen Gauß- und

### 3. EXPERIMENTELLES

Lorentzkurve). Mit der für Au4f bekannten Lorentzbreite von 0.32 eV [46, 47], ergibt sich bei einer Anregungsenergie von 3000 eV eine Gaußbreite von 0.55 eV. Dieser Wert entspricht der experimentellen Auflösung, die in dieser Arbeit verwendet wird. Da die Anregungsenergie von 8000 eV zu hoch ist, um ein Au4f-Spektrum aufzunehmen, wird für die Experimente bei dieser Energie die abgeschätzte Auflösung von 1.30 eV angenommen.

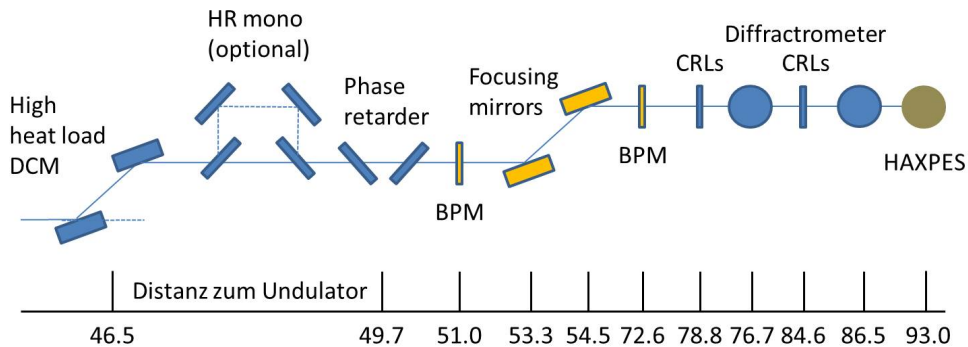
### 3.2 Strahlführung P09

Der PETRA III Ring am DESY in Hamburg ist eine Synchrotronstrahlungsquelle dritter Generation. Der Speicherring hat einen Umfang von 2.3 km und beherbergt derzeit insgesamt 14 Strahlführungen.

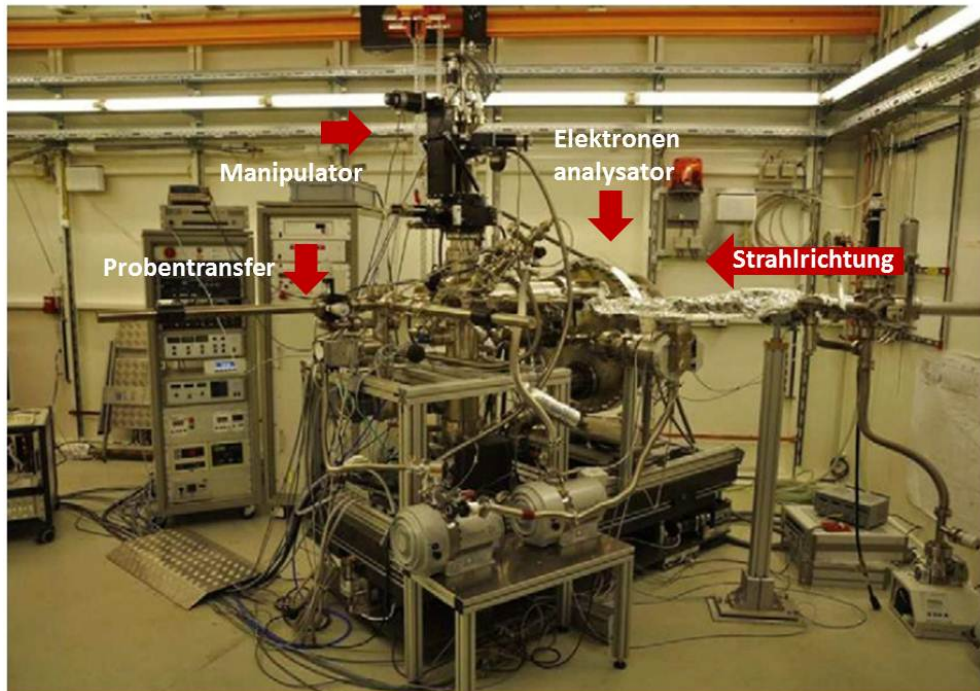
Die Ringenergie beträgt 6 GeV bei einer horizontalen Strahlemittanz von 1 nrad. Die Injektion erfolgt in einem Top-Up Modus und der Ringstrom beträgt im Normalbetrieb 100 mA.

An der Strahlführung P09 sind derzeit in hintereinander angelegten Hütten zwei Experimente untergebracht und teilen sich einen Undulator. Der P09-Undulator hat eine Länge von 2 m und eine Periodenlänge  $\lambda_U = 31.4$  mm mit  $B_0 = 0.91$  T. Bei einer Photonenenergie von 8 keV liegen die Quell-Dimensionen theoretisch bei  $140.8 \mu\text{m} \times 5.2 \mu\text{m}$  (H  $\times$  V) und die Divergenz beträgt  $9.4 \times 6.4 \mu\text{rad}^2$  (H  $\times$  V). Durch den minimalen Polschuhabstand ist die Strahlenergie nach unten auf 2.7 keV limitiert. Die maximale Strahlenergie beträgt ca. 12 keV [48].

Abb. 3.4 zeigt eine schematische Darstellung der optischen Komponenten der Strahlführung P09 zusammen mit dem Abstand zur Strahlquelle. Bei 46.5 m



**Abbildung 3.4:** Optische Anordnung der Strahlführung P09 am PETRA III/DESY.



**Abbildung 3.5:** Foto der UHV-Kammer des HAXPES-Experiments am P09 am PETRA III/DESY. (aus [49]).

trifft der Strahl zunächst auf den Doppel-Kristall-Monochromator (DCM). Hier kann zwischen einem Si(111)- und Si(311)-Kristallpaar gewählt werden. Aufgrund des maximal einstellbaren Winkels des Monochromators von  $46.7^\circ$ , liegt die minimal einstellbare Energie mit dem Si(311)-Monochromator bei 5200 eV [48]. Hinter dem DCM soll sich in Zukunft die Option bieten, die Auflösung durch die Nutzung von Si(333)- oder Si(444)-Post-Monochromatoren zu verbessern. Bei 49.7 m befindet sich ein Doppel-Phasenschieber mit dem es möglich ist, die Polarisation der Synchrotronstrahlung zu ändern. Der Phasenschieber besteht aus zwei separaten Goniometern der Firma Huber. Jedes Goniometer kann individuell im Strahl positioniert werden, wobei jeder mit einem Satz aus drei Diamanten verschiedener Dicke besetzt ist, deren Winkel hochaufgelöst geändert werden kann. Die Phasenschieber können in einem Energiebereich zwischen 3.5 keV und 8.0 keV eingesetzt werden. Kontrolliert wird die Lage des Strahls und dessen E-Vektor mit sogenannten *Quad beam position monitors* (QBPM). Bei 52.3 m und 54.4 m befinden sich zwei Ein-Meter lange Quarz-Spiegel zur Fokussierung und Filterung der höheren Harmonischen [48].

### 3. EXPERIMENTELLES

---

Das HAXPES-Experiment ist in der letzten Hütte untergebracht und teilt sich die Strahlführung mit zwei weiteren Experimenten für resonante Röntgenstreuung und -beugung. Die UHV Kammer des HAXPES-Experiments befindet sich 94 m von der Strahlungsquelle entfernt. Ein Foto der HAXPES-UHV-Kammer ist in Abb. 3.5 zu sehen.

Der hemisphärische Elektronenanalysator (Specs Phoibos 225 HV) erlaubt die Detektion von Photoelektronen mit einer Energie von bis zu 15 keV mit einem Delayline-Detektor (DLD) und einem 4-Kanal-Mott-Spin-Detektor.

In der Analysekammer befindet sich ein vollmotorisierter Omicron 5-Achsen-Manipulator. Er erlaubt das Kühlen mit flüssigem Helium (LHe) und das Heizen von Proben auf 150 °C.

Die gesamte UHV-Apparatur kann mit Hilfe von Luftkissen bewegt werden. So kann der Analysator in einem Winkel von 45° oder 90° relativ zur Strahlachse positioniert werden [49].

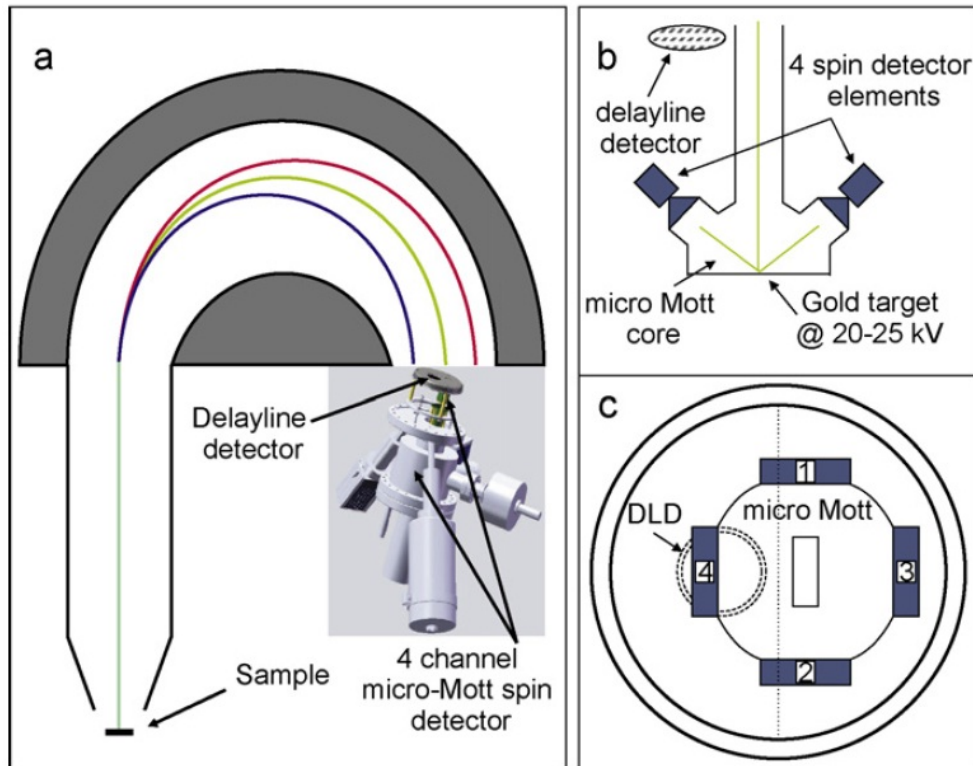
#### Delayline- und Spin-Detektor

Am Ausgang des Analysators sind zwei Spalte: Der eine führt zum DLD und der andere zum Micro-Mott-Detektor. So können beide Detektoren parallel verwendet werden. Eine schematische Darstellung wird in Abb. 3.6 a gezeigt. Da der Micro-Mott-Detektor im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielt, wird im Folgenden nur der Delayline-Detektor vorgestellt.

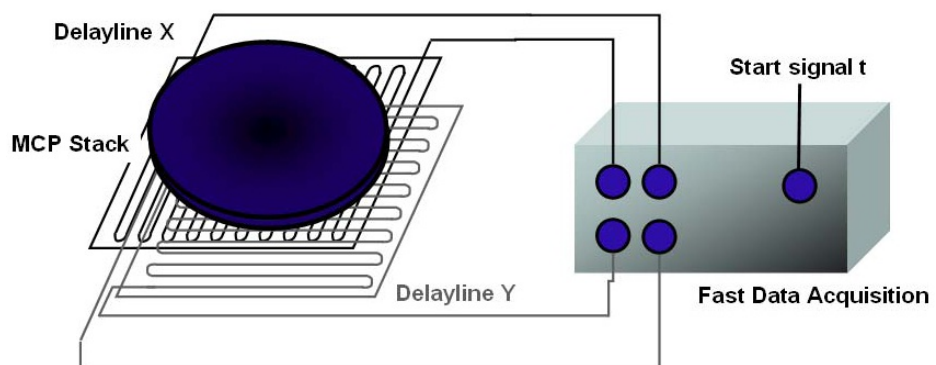
Der Delayline-Detektor (DLD) besteht aus einem MCP-Array (*micro-channel plate*) zur Signalverstärkung (Faktor  $10^7$ ) und zwei geschlängelten DLD-Anoden, die sich mit einem Versatz von 90° zueinander, hinter dem MCP-Array befinden. Eine schematische Darstellung der Anordnung ist in Abb. 3.7 abgebildet.

Trifft ein Elektron auf das MCP-Array (Abb. 3.7), wird eine Elektronenkaskade in Gang gesetzt, sodass hinter dem letzten MCP eine Elektronenwolke das Array verlässt. Durch das positive Potenzial zwischen der DLD-Anode und dem letzten MCP propagiert die Elektronenwolke zur DLD-Anode und induziert dort einen elektrischen Puls. Dieser wird dann innerhalb einer charakteristischen Zeit zu beiden Enden der DLD-Anode geleitet. Da diese Zeit von der Position abhängt, an der der Puls erzeugt wurde, lässt sich die Detektion des Photoelektrons nach Zeit und Ort auf der MCP auflösen.

Im Gegensatz zur CCD detektiert der Delayline-Detektor einzelne Elektronen und arbeitet daher linear im Bereich zwischen einem Elektron pro Sekunde und  $3.0 \times 10^6$  Elektronen/s [50].



**Abbildung 3.6:** (a) Schematische Anordnung des Delayline-Detektors (DL) und des Micro-Mott-Detektors. (b-c) Schematischer Aufbau des Micro-Mott-Detektors (aus [49]).



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung der Anordnung des Delayline-Detektors (DL) (aus [50]).

### 3.3 Probenpräparation

Bevor die Präparation der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben beschrieben wird, werden im Folgenden zunächst die für das Wachstum genutzten Substrate vorgestellt.

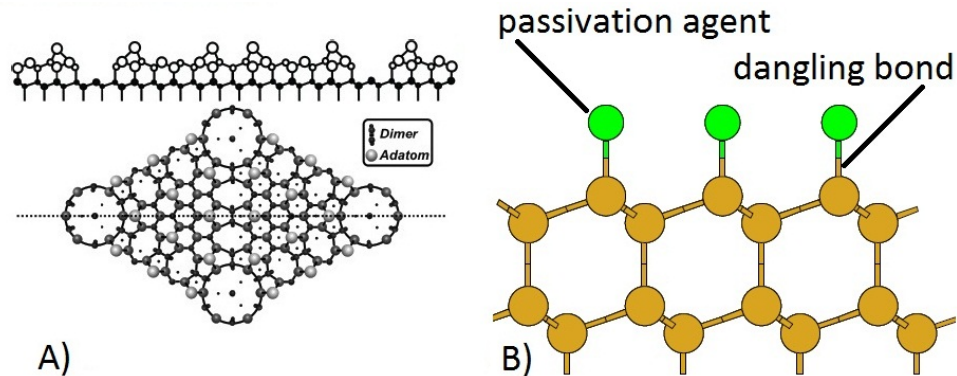
#### 3.3.1 Siliziumsubstrat

Nicht nur durch seine elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften, sondern auch wegen der Möglichkeit, insbesondere die Oberfläche relativ leicht und kontrolliert oxidieren zu können, ist Silizium das vielleicht wichtigste Element im Bereich der mikroelektronischen und mikromechanischen Technologien. Silizium tritt in der Natur ausschließlich als Oxid auf. Zur Gewinnung elementaren Siliziums, wird Siliziumdioxid mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen bei Temperaturen von 2000 °C zu Silizium reduziert. Kristallines Silizium, wie es für die Experimente dieser Arbeit und in der Mikrotechnologie verwendet wird, wird dann nach dem *Czochralski-Verfahren* gewonnen. Zunächst wird Silizium in einem Tiegel bei einer Temperatur von 1400°C geschmolzen. Dann wird ein sogenannter Impfkristall in das geschmolzene Silizium eingetaucht. Dieser gibt die Wachstumsrichtung des Siliziumkristalls vor. Durch stetiges Ziehen lagern sich Atom für Atom Siliziumschichten an den Impfkristall an und der Einkristall entsteht. Dadurch ist dieses Verfahren auch als *Tiegelziehen* bekannt [51]. Zur Verbesserung der kristallinen Qualität wird der sogenannte *Dash-Prozess* in das Czochralski-Verfahren eingebunden. Dabei wird der Impfkristall kurz nach Beginn des Tiegelziehens einmal ruckartig gezogen. Dadurch werden z.B. Gitterversetzungen des Impfkristalls nicht auf den wachsenden Kristall übertragen [51, 52]. Der gewachsene Einkristall kann später je nach geforderter kristalliner Orientierung zersägt werden.

Die für diese Arbeit verwendeten Si(111)-Wafer sind Bor-dotiert und haben eine durchschnittliche Größe von vier Zoll.

Aufgrund einer hohen Zahl freier Oberflächenbindungen (*dangling bonds*) bildet die Si(111)-Oberfläche bei Temperaturen von weniger als 830°C eine (7×7)-Rekonstruktion aus um seine Oberflächenenergie zu minimieren. Abb. 3.8 A zeigt eine schematische Anordnung der Oberflächenatome nach dem von Takayanagi *et al.* vorgeschlagenen *Dimer Adatom Stacking-Modell* (DAS) [53]. Abb. 3.8 B zeigt eine Seitenansicht der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche zusammen mit den o.g. *dangling bonds*, die eine erhöhte Reaktivität gegenüber adsorbierten Atomen aufweisen. So wirken sie als zusätzlicher Kanal bei der Oxidation des Siliziums. Wie ebenfalls in Abb. 3.8 B gezeigt, können die offenen Bindungen





**Abbildung 3.8:** A) *Dimer Adatom Stacking*-Modell (DAS) in Seiten- und Oberansicht [53]. B) Seitenansicht der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche. Durch *passivation agents* lassen sich die freien Bindungen (*dangling bonds*) sättigen [54].

durch sogenannte *passivation agents* gesättigt werden. Dadurch kann die Reaktivität der Si(111)-Oberfläche signifikant reduziert werden, wie z.B. Grenzflächenuntersuchungen während des Ceroxid-Wachstums auf Wasserstoff- und Chlor-passivierten Si(111)-(1×1)-Oberflächen zeigen [4, 14].

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ceroxid-Wachstumsexperimenten auf Si(111) werden unpassivierte Oberflächen verwendet.

### 3.3.2 Glaskohlenstoff

Glaskohlenstoff (*glassy carbon*) ist ein Werkstoff aus Kohlenstoff, der glasartige und keramische Eigenschaften mit denen des Graphits vereint. Durch die fullerenartige Mikrostruktur hat Glaskohlenstoff eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften. Beispielsweise ist es unter Schutzgas oder Vakuum bis zu einer Temperatur von 3000°C (strukturell und chemisch)beständig. Ferner nimmt im Gegensatz zu anderen glasartigen Werkstoffen die Festigkeit mit steigender Temperatur zu. Bei 2700°C ist Glaskohlenstoff doppelt so fest wie bei Raumtemperatur. Glaskohlenstoff eignet es sich sehr gut für Anwendungen in der Analytik, Halbleiter- und Reinstofftechnik. Durch die zusätzliche sehr gute elektrische Leitfähigkeit, ist Glaskohlenstoff als Substrat prädestiniert, da es das direkte Heizen der Probe erlaubt. Das gilt besonders für Proben, die für die Photoelektronenspektroskopie vorgesehen sind. Denn durch die geringe Ordnungszahl des Kohlenstoff, leistet der Glaskohlenstoff bei HAXPES-Experimenten keinen signifikanten Intensitätsbeitrag zum Untergrund.

### 3. EXPERIMENTELLES

---

#### 3.3.3 Ceroxid-Präparation

Die Präparation der Ceroxid-Proben erfolgte in der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Präparationskammer der BW2 Strahlführung am DORIS III Ring.

Die in dieser Arbeit untersuchten Ceroxid-Filme wurden auf Si(111)-Wafern und auf Glaskohlenstoff-Wafern (*glassy carbon*) gewachsen. Für das Wachstum auf Si(111) wurde zunächst ein Si(111)-Wafer im Format 5 mm × 11 mm bei 700 °C im UHV für 24 Stunden ausgegast und anschließend kurzzeitig auf 1150 °C geflashed, um die native SiO<sub>x</sub> Deckschicht zu entfernen. Die Reinheit des Siliziumsubstrats wurde anschließend mittels XPS bestätigt.

Da Glaskohlenstoff inert an Luft ist, wurden die 5 mm × 11 mm großen Waferstücke vor dem Einschleusen ins Ultra-Hochvakuum für 10 min im Ultraschallbad gereinigt und im Vakuum kurzzeitig auf eine Temperatur von 800 °C erwärmt, um Kontaminationen zu entfernen. Auch hier wurde die Reinheit der Oberfläche durch die Abwesenheit von O1s- und C1s-XPS-Spektren verifiziert.

Für die Deposition von Ceroxid wurde metallisches Cer bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von 3 × 10<sup>-7</sup> mbar aus einem Molybdän-Tiegel bei einer mittleren Leistung von 80 W verdampft. Dabei wurden Aufdampfraten von 1 nm/min erreicht. Vor der Deposition wurde die Verdampfungsrate mittels Quarzwaage über einen Zeitraum von 15 min geprüft. Um die Schichtdicke der gewachsenen Ceroxid-Filme abschätzen zu können, wurde eine Referenzprobe definierter Depositionszeit hergestellt, dessen Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie (XRR, *x-ray reflectometry*) bestimmt wurde.

Die Deposition von Cer mittels Elektronenstrahlverdampfung stellt eine experimentelle Herausforderung dar, denn um ausreichende Verdampfungsraten zu erhalten, muss am Ort des Tiegels ein Dampfdruck von ca. 10<sup>-6</sup> mbar herrschen. Dafür wird mindestens eine Temperatur von 1150 °C benötigt. Bei solchen Temperaturen tritt eine starke Legierung des metallischen Cers mit dem Molybdän-Tiegel ein [55]. Im Dauerbetrieb kann es deshalb bereits nach einigen Tagen, abhängig von der Verdampferleistung, zur Beschädigung des Tiegels und damit zum Kurzschluss des Verdampfers kommen. Um diesen Prozess zu verzögern wurden für die Messzeiten nicht die kommerziell erhältlichen Mo-Tiegel verwendet, sondern spezielle dickwandige Mo-Tiegel hergestellt.

Ein zusätzliches Problem der Präparationskammer des BW2 ist, dass der Verdampfer in einem Winkel von 48°, relativ zum Lot, angeflanscht werden muss. Da Cer dazu neigt, das Tiegelmateriale zu benetzen und aus dem Tiegel zu kriechen, kann es bereits nach einigen Stunden Betriebszeit zum Kurzschluss kommen. Dieses Problem tritt auch bei der Verwendung von kleinen Cer-Mengen auf. Da der Ausbau, die Reparatur und das anschließende Ausheizen der Präparationskammer bis zu 46 Std. dauern kann, wurde ein System gebaut, mit dem es möglich ist, den



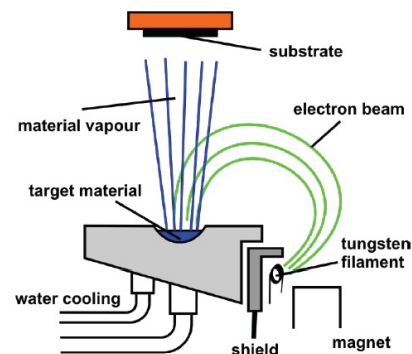
Verdampfer auszubauen, ohne das Vakuum in der Präparationskammer zu brechen. Dabei sitzt der Verdampfer auf einem z-Trieb, der über ein CF40-Ventil mit der Präparationskammer verbunden ist. Muss der Verdampfer gewechselt oder repariert werden, kann er über den z-Trieb aus der Kammer transferiert und nach Schließen des Ventils abgebaut werden.

#### 3.3.4 Präparation von Praseodymoxid-Filmen

Die  $\text{PrO}_x$ - und  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_y$ -Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden, wurden am IHP in Frankfurt/Oder präpariert. Dafür wurden zunächst Bor dotierte Si(111)-Wafer mit einer Größe von vier Zoll nasschemisch gereinigt. Im ersten Reinigungsschritt wird die native Oxidschicht durch Ätzen mit Flusssäure (HF) entfernt. Im nächsten Schritt wird der Wafer 30 min lang in einer 40%-igen Ammoniumfluoridlösung ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) gelagert. Anschließend wird das Ammoniumfluorid unter fließendem  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt. Die Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{F}$  führt zu atomar glatten Si(111) Oberflächen [56, 57, 58]. Diese Prozedur führt zur Sättigung von freien Oberflächenbindungen der Si(111)-Oberfläche durch Wasserstoffatome. Dadurch wird die Neu-Oxidation der Oberfläche gehemmt.

Im Anschluss an das Reinigungsverfahren wird der Si(111)-Wafer in eine Ultra-Hochvakuumkammer mit einem Basisdruck von  $3 \times 10^{-10}$  mbar eingeschleust. Heizen der Probe bei  $700^\circ\text{C}$  für 5 min entfernt die Wasserstoffpassierung und führt zu einer Si(111)-(7 $\times$ 7) Rekonstruktion hoher Qualität.

Im Fall der Praseodymoxidproben wird das Praseodymoxid bei einer Rate von 3 nm/min deponiert. Dabei beträgt die Substrattemperatur während der Deposition  $625^\circ\text{C}$ . Die in dieser Arbeit untersuchten  $\text{PrO}_x$ -Proben haben eine Schichtdicke von 11 nm. *In situ* RHEED-Experimente zeigen, dass die  $\text{PrO}_x$  Schicht als hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3(0001)$  wächst. Für den Phasenübergang zum verspannungsfreien cub- $\text{Pr}_2\text{O}_3(111)$  wird der präparierte Wafer unter Stickstofffluss ( $\text{N}_2$ ) für 5 min auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt [60].



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung des am IHP genutzten Elektronenstrahlverdampfers [59]

### 3. EXPERIMENTELLES

---

Zur homogenen Bedampfung von großen Wafern werden am IHP Elektronenstrahlverdampfer nach dem in Abb.3.9 gezeigten Prinzip verwendet. Diese gewährleisten hohe Aufdampfraten bei gleichzeitig verbesserten Wartungsbedingungen. Für die Deposition von Praseodymoxid wird als Targetmaterial  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  hoher Reinheit verwendet. Aufgrund der hohen Temperaturen während des Verdampfens wird dieses zunächst zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert. In der Gasphase ist der Hauptbestandteil dann  $\text{PrO}$  [59].

#### 3.3.5 Präparation der $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Mischoxide

Zunächst wird die Oberfläche des Si(111)-Substrats, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, gereinigt. Die simultane Deposition erfolgt aus zwei, jeweils mit Cer- und Praseodymoxid gefüllten Verdampfern. Zunächst wird der Shutter des  $\text{PrO}_x$ -Verdampfers für 20 s geöffnet, um eine  $\text{PrO}_x$ -Pufferschicht auf der Si(111)-Oberfläche zu wachsen. Damit lassen sich Reaktionen zwischen  $\text{CeO}_2$  und der Siliziumoberfläche vermeiden und planare Si-Grenzflächen realisieren [57].

Anschließend wurde zusätzlich der Shutter des Ceroxid-Verdampfers zur gleichzeitigen Cer- und Praseodymoxid-Deposition geöffnet. Die Herstellung verschiedener Stöchiometrien wird durch die Variation der jeweiligen Verdampferleistung realisiert und durch XPS kontrolliert [57]. In dieser Arbeit wird die  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Mischoxidprobe mit der Probennummer M1937 untersucht.

#### 3.3.6 Plasmaoxidation

Die Plasmaoxidation der Praseodymoxid- und Mischoxid-Proben erfolgte an der UHV-Anlage der AG Bäumeier an der Universität Bremen. Die Präparation wurde von Andreas Schäfer und Sebastian Lamberti durchgeführt. Für die Plasmaoxidation wird kapazitiv gekoppeltes Radiofrequenz-Plasma mit einer Frequenz von 13.56 Mhz generiert. Die Sauerstoffplasmabehandlung der hier untersuchten Proben wurde bei einem Sauerstoffdruck von 9 mbar und einer Leistung von 30 W für 30 min durchgeführt. Weitere Informationen sind in [59] und den darin enthaltenen Referenzen zu finden.

### 3.4 Unifit und Normierung von Spektren

Zur Anpassung der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurde das Programm UNIFIT 2013 verwendet [61]. Das Programm ist für die umfassende Untersuchung von XPS- und XAS-Daten ausgelegt.

Die vorliegende UNIFIT-Version wurde speziell für die Bedürfnisse dieser Dissertation zugeschnitten und erlaubt es gleichzeitig bis zu 30 (statt 15) *Voigt-Profile* (Faltung zwischen Lorentz- und Gaußkurve) zur Anpassung eines Spektrums zu nutzen.

Bei der Aufnahme von Spektren wird in der Regel sowohl der Ringstrom  $I_R$  als auch die Anzahl der Messwiederholungen  $S$  (*Sweeps*) notiert. Um relative Intensitätsunterschiede zwischen einzelnen Spektren zu ermitteln, wird jedes Spektrum  $C$  durch die Anzahl der Sweeps  $S$  geteilt und mit dem Ringstrom  $I_R$  multipliziert:  $C_{norm} = \frac{C}{S} \times I_R$ .

Da es sich bei Seltenerd-Oxiden in der Regel um Isolatoren handelt, muss berücksichtigt werden, dass sich die untersuchten Schichten während des Photoemissions-experiments aufladen könnten. In diesem Fall ist die Energie-Normierung auf eine externe Gold-Referenz nicht mehr verlässlich. Alternativ wird im Fall des  $CeO_x$  die Position des  $u'''$ -Peaks im Ce3d-Spektrum und im Fall des  $PrO_x$  die Position des  $z'$ -Peaks im Pr3d-Spektrum als Referenzpunkt herangezogen (Beide Peaks werden in den folgenden Kapiteln eingeführt).

Bei resonanten Photoelektronendaten ist zu beachten, dass nicht nur einzelne Peaks, sondern auch das gesamte Spektrum samt Untergrund in Form des Absorptionsspektrums (Hier:  $L_3$ -Absorptionskante) resoniert. Es ist deshalb zweckdienlich, die experimentell gewonnenen Fanoprofile auf das Absorptionsspektrum zu normieren.

## 3.5 Anpassung der Fano-Profile

Die experimentellen Fano-Profile bzw. CIS-Spektren (CIS, *constant initial state*) wurden mit der Fano-Funktion

$$f(q) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1} \quad (3.4)$$

aus Gl. 2.33 angepasst. Die zugrundeliegende Matlabroutine *fminsearch* ist im Web zu finden<sup>1</sup>. *fminsearch* sucht das Minimum einer skalaren Funktion ( $f(q)$ ) mit einer oder mehreren Variablen ( $q$ ), wobei der Startwert  $q_0$  als Eingabeparameter abgeschätzt werden muss.

---

<sup>1</sup>[www.mathworks.de](http://www.mathworks.de)

### 3. EXPERIMENTELLES

---

# Kapitel 4

## Ceroxid

Insbesondere seitdem  $\text{CeO}_2$  als Sauerstoff-Reservoir in Automobil-Katalysatoren eingesetzt wird, erfahren Oxidations- und Reduktionsexperimente an Ceroxid ein großes Interesse. In diesem Kontext ist die genaue Bestimmung der Konzentration von Oxidphasen unerlässlich. Wie in der folgenden Literaturzusammenfassung beschrieben wird, existieren seit Jahren Anstrengungen, eine geeignete Methode zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration in Cer-Mischoxiden zu bestimmen. Seit einiger Zeit ist durch das hohe Potenzial des Ceroxids für die Batterie-Industrie das Interesse an Bestimmungsmethoden der Oxid-Phasen-Konzentration neu entflammt. Daher ist die grundlegende Idee dieses Kapitels, verschiedene Methoden zur Bestimmung der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen im Ceroxid aus XPS-Spektren zu zeigen.

Zunächst wird in Abschnitt 4.1 eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Literatur zur Spektroskopie an Ceroxid vorgestellt. Dabei soll in erster Linie die Problematik der Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration im Ceroxid herausgearbeitet werden.

In Abschnitt 4.2 wird das sukzessive Wachstum von Ceroxid auf Si(111) untersucht. Ziel ist es, den bereits in der Literatur postulierten Phasenübergang des Ceroxids vom  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zum  $\text{CeO}_2$  während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) [4] zu nutzen, um die einzelnen Komponenten des O1s-Spektrums selbst-konsistent zu identifizieren und zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang werden Nachoxidationsexperimente diskutiert, um die Bindungsenergieposition der Silikat ( $\text{CeSi}_x\text{O}_y$ ) und  $\text{SiO}_2$  Komponente zu verifizieren.

Ferner werden die erhaltenen Ergebnisse dann genutzt, um in Kombination mit winkelabhängigen XPS-Messungen und TEM-Aufnahmen eine Aussage über die Sauerstoffmobilität im Ceroxid und an der Silizium-Grenzfläche zu treffen und den von Hirschauer *et al.* [4] postulierten Phasenübergang von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$

## 4. CEROXID

---

während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) zu erklären.

In Abschnitt 4.2.3 wird dann die Superposition von Ce3d-Spektren der reinen Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CeO<sub>2</sub>-Phasen als Methode zur Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen vorgestellt. Nachdem die Ergebnisse der Superpositionsmethode mit jenen der O1s-Analyse verglichen wurden, wird die Superpositionsmethode genutzt, um die Abhängigkeit der  $u'''$ -Intensität des Ce3d-Spektrums des CeO<sub>2</sub> von der Ce<sup>4+</sup>-Konzentration zu untersuchen.

Wie in Abschnitt 2.5 diskutiert, weisen Photoelektronenspektren von d-Zuständen aufgrund der Kopplung der während der Photoemission entstandenen Vakanz im d-Orbital mit den Elektronen der 4f-Schale stark ausgeprägte Ladungstransfer-Satelliten auf. Wie in Abschnitt 2.4.4 und 2.5 gezeigt, führen diese, zusammen mit den auftretenden Multiplett-Strukturen, im Fall des CeO<sub>2</sub> zu einer relativ komplizierten Form des Ce3d-Spektrums, die eine Auswertung - und damit die Konzentrationsbestimmung - erschwert. Die Charakterisierung der O1s- und Ce3d-Spektren zur Grundlage, werden in Abschnitt 4.3 die Ce2p-Spektren der Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CeO<sub>2</sub> Phasen vorgestellt und charakterisiert, um zu prüfen, ob diese Region besser für eine Konzentrationsbestimmung geeignet ist. Da es zum derzeitigen Kenntnisstand bisher keine Untersuchung des Ce2p-Spektrums des Ceroxids gegeben hat, wird in diesem Kontext das Ce2p-Spektrum des CeO<sub>2</sub> mit dem in der Literatur bereits theoretisch und experimentell untersuchten Ce3p-Spektrum verglichen und die wesentlichen Unterschiede herausgearbeitet.

Wie im Laufe dieses Kapitels gezeigt wird, liegt eine wesentliche Schwierigkeit bei der Anpassung von Ce3d-Spektren des CeO<sub>2</sub> darin, dass das Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub> Intensitätsbeiträge von Plasmonen beinhaltet, die in der Literatur bisher keine Berücksichtigung gefunden haben.

Daher wird in Abschnitt 4.4 die resonante HAXPES genutzt, um die Energiepositionen der einzelnen Plasmonen im Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub> zu bestimmen. Dafür müssen jedoch zunächst die Endzustände des Ce3d-Spektrums der Struktur des L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrums zugeordnet werden. Dies geschieht in Anlehnung an Experimente von Le Fèvre *et al.*, die die resonante HAXPES nutzten, um die Absorptionskanten im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum des CeRh<sub>3</sub> zu identifizieren [62].

Im letzten Teil 4.5 werden die Ergebnisse dieses Kapitels unter Berücksichtigung der Literatur zusammengefasst und diskutiert.

### 4.1 Stand der Wissenschaft

Im Folgenden soll die für dieses Kapitel relevante Literatur zusammengefasst werden, um die wesentlichen Ziele dieses Kapitels zu formulieren. Zunächst werden

die gängigen Verfahren zur Bestimmung der  $Ce^{3+}$ - und  $Ce^{4+}$ -Konzentrationen aus dem Ce3d-Spektrum des Ceroxids und die damit verbundenen Problematiken belichtet. Anschließend werden die bisherigen XPS-Untersuchungen zum Ceroxid-Wachstum auf Si(111) vorgestellt.

### 4.1.1 Bestimmung der Konzentration der Oxid-Phasen

Die erste ausführliche spektroskopische Untersuchung des Ceroxids erfolgte 1998 durch Mullins *et al.* [63]. Dabei wurden drei verschiedene Ceroxid-Proben untersucht. Ein  $CeO_2$ -Einkristall nach Oxidation und Ar-Sputtern und eine Ce-Folie. Abb. 4.1 zeigt einen Vergleich der beiden Oxide  $Ce_2O_3$  mit der Oxidationsstufe 3+ und  $CeO_2$  mit der Oxidationsstufe 4+. Die Nomenklatur der Peaks erfolgt nach der Konvention von Burroughs *et al.* [64]. Dabei beziehen sich  $v$  und  $u$  auf die Spin-Orbit-aufgespaltenen Anteile  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$ , wobei die Spin-Orbit-Aufspaltung 16.5 eV beträgt. Nach den Ergebnissen der SIAM-Rechnungen aus Abschnitt 2.5, sind die Komponenten  $v$ ,  $v''$  und  $v'''$  ( $u$ ,  $u''$  und  $u'''$ ) des  $Ce^{4+}$  Spektrums aus Abb. 4.1 A den drei Endzustandskonfigurationen  $3d^9 4f^2$ ,  $3d^9 4f^1$  und  $3d^9 4f^0$  zuzuordnen. Die Komponenten  $v_0$  und  $v'$  ( $u_0$  und  $u'$ ) aus Abb. 4.1 B gehören zu den Endzustandskonfigurationen  $3d^9 4f^1$  und  $3d^9 4f^0$ . In Abschnitt 2.5.1 wurde gezeigt, dass der zusätzliche Peak  $v_0$  bzw  $u_0$  dadurch zustande kommt, dass die attraktive Vakanz im 3d-Orbital, die während des Photoemissionsprozesses entsteht, ein unbesetztes 4f-Niveau unterhalb der Fermi-Kante zieht, das dann mit einem Elektron aus dem O2p-Valenzband besetzt werden kann.

Aufgrund der charakteristischen Form der Ce3d-Spektren der beiden Oxidphasen, ist die Auswertung des Ce3d-Spektrums eine beliebte Methode zur Bestimmung der  $Ce^{3+}$ - und  $Ce^{4+}$ -Konzentrationen in Cer-Mischoxiden. Bei der von Romeo *et al.* vorgeschlagenen Methode zur Konzentrationsbestimmung werden zunächst die Intensitätsbeiträge der einzelnen Komponenten des  $Ce^{3+}$ -Spektrums und des  $Ce^{4+}$ -Spektrums

$$I(Ce^{3+}) = I(v_0) + I(v') + I(u_0) + I(u') \quad (4.1)$$

und

$$I(Ce^{4+}) = I(v) + I(v'') + I(v''') + I(u) + I(u'') + I(u''') \quad (4.2)$$

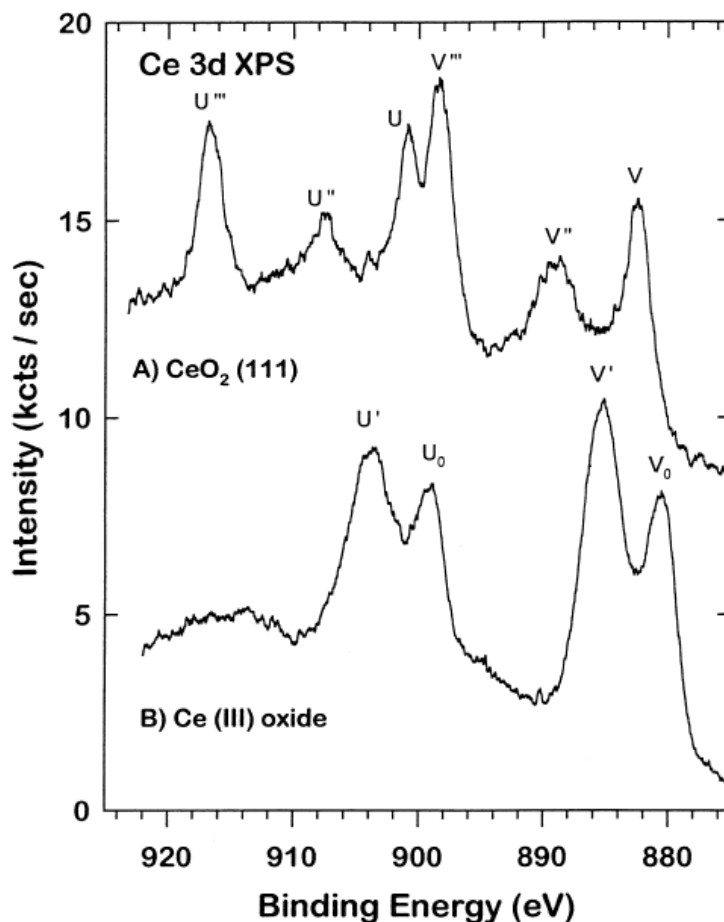
bestimmt [65]. Die Konzentration des  $Ce^{3+}$  Anteils ist dann gegeben durch

$$\%I(Ce^{3+}) = \frac{I(Ce^{3+})}{I(Ce^{3+}) + I(Ce^{4+})} \times 100. \quad (4.3)$$

Die entsprechende Publikation von Romeo *et al.* zur Anpassung von Ce3d-Spektren des Ceroxids wurde bereits über 180 Mal zitiert [65] ( z.B. [66, 67, 68]).

## 4. CEROXID

---

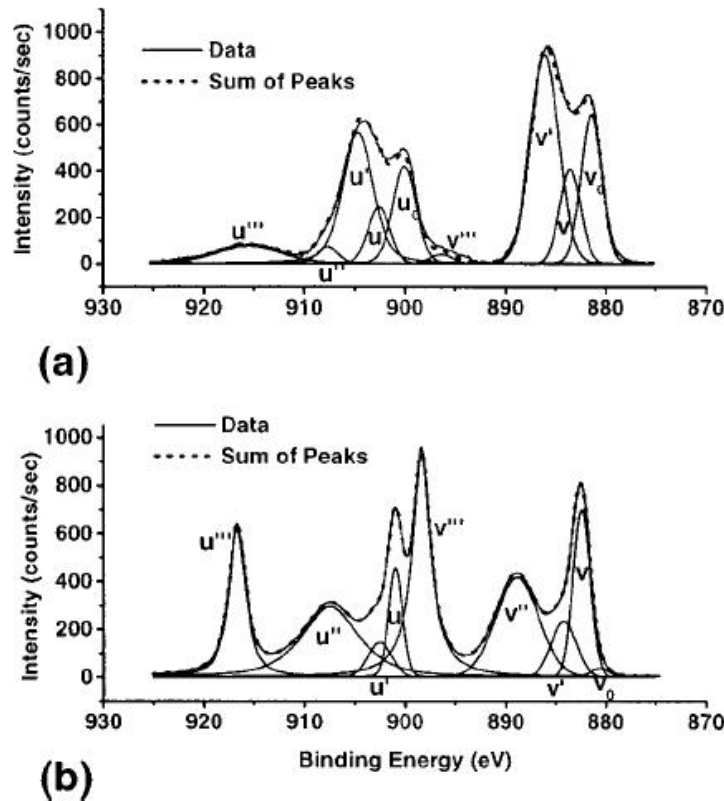


**Abbildung 4.1:** Ce3d-Photoelektronenspektren von (A) CeO<sub>2</sub>(111) und (B) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Anregungsenergie beträgt 1254 eV (aus [63]).

Z.B. nutzten Preisler *et al.* [66] die von Romeo *et al.* [65] vorgeschlagene Methode, um die Ce<sup>3+</sup>-Konzentration während ihrer Reduktions- und Oxidationsexperimente an Ceroxid-Filmen auf Si(111) zu bestimmen. Abb. 4.2 zeigt exemplarisch die Auswertung von zwei Ce3d-Spektren von Preisler *et al.* [66].

Bei näherer Betrachtung der Ce3d-Spektren von Preisler *et al.* [66] zeigt sich, dass die Auswertung und Bestimmung von Konzentrationen einzelner Oxidationszustände nicht trivial ist und eine genaue Kenntnis der spektralen Form der reinen Ce<sup>3+</sup>- und Ce<sup>4+</sup>-Spektren erfordert. So werden die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten des Ce3d-Spektrums beider Oxidphasen zueinander nicht richtig gewichtet: So wird bei der Anpassung des Ce3d-Spektrums des Ce<sup>3+</sup> in Abb. 4.2 a die Ce<sup>4+</sup>-Komponente  $v$  ( $u$ ) eingefügt, die dazugehörige Kompo-





**Abbildung 4.2:** a) Ce3d-Spektrum mit dominierendem  $\text{Ce}^{3+}$ -Anteil. b) Ce3d-Spektrum mit dominierendem  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteil (aus [66]).

nente  $v''$  ( $u''$ ) findet jedoch keine Berücksichtigung. Ferner werden die als Plasmonen akzeptierten Strukturen des Ce3d-Spektrums des  $\text{Ce}^{3+}$  [14] als  $v'''$ - bzw.  $u'''$ -Komponenten des  $\text{Ce}^{4+}$ -Spektrums angenommen. Ähnlich verhält es sich mit der Anpassung des  $\text{Ce}^{4+}$ -Spektrums in Abb. 4.2b. Zur Anpassung der experimentellen Daten, wird neben den  $\text{Ce}^{4+}$ -Komponenten  $v$ ,  $v''$  und  $v'''$  ( $u$ ,  $u''$  und  $u'''$ ), die  $\text{Ce}^{3+}$ -Komponente  $v'$  eingeführt, um das asymmetrische Verhalten der  $v$ -Komponente zu beschreiben. Diese wird allerdings den Rechnungen von Kotani *et al.* zufolge durch Multiplett-Strukturen verursacht. Ferner wird das Intensitätsverhältnis zu der dazugehörigen  $v_0$ -Komponente falsch gewichtet und die Komponente  $u_0$  wird vernachlässigt.

Die wesentliche Problematik der von Romeo *et al.* vorgeschlagenen Methode liegt darin, dass für die Anpassung von Ce3d-Spektren von Mischoxiden sowohl die vier Komponenten des  $\text{Ce}^{3+}$  als auch die sechs Komponenten des  $\text{Ce}^{4+}$  berücksichtigt werden müssen. Hinzu kommen Intensitätsbeiträge von Plasmom-

## 4. CEROXID

---

nen, Ladungstransfer- und Multiplett-Satelliten, die die Auswertung - insbesondere auf quantitativer Ebene - erschweren.

Alternativ zeigten Holgado *et al.*, dass die  $Ce^{3+}$ - und  $Ce^{4+}$ -Konzentrationen durch die Methode der *Faktoranalyse* mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  bestimmt werden können [69]. Jedoch ist auch diese Methode mit einem hohen Programmieraufwand verbunden.

Da der  $u'''$ -Peak des  $Ce^{4+}$  relativ abseits des restlichen Ce3d-Spektrums angesiedelt ist, liegt die Idee nahe, die Intensität der  $u'''$ -Komponente als Maß für den Oxidationszustand zu verwenden. Untersuchungen von Shyu *et al.* [70] und Hoang *et al.* [71] zeigen, dass die Konzentration des  $Ce^{4+}$ -Anteils mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden kann, die Intensität der  $u'''$ -Komponente sich allerdings im Bereich niedriger  $Ce^{4+}$ -Konzentrationen nicht linear zur  $Ce^{4+}$ -Konzentration verhält. Das nicht-lineare Verhalten der  $u'''$ -Komponente während der thermischen Reduktion des  $Ce^{4+}$  wurde bereits von Romeo *et al.* beobachtet. Dieses Phänomen interpretieren sie als eine starke Wechselwirkung der Endzustände der beiden Oxidphasen. Deshalb postulieren sie, dass eine Bestimmung der  $Ce^{4+}$ -Konzentration aus der Bestimmung der Intensität des  $u'''$ -Peaks nicht möglich ist [65].

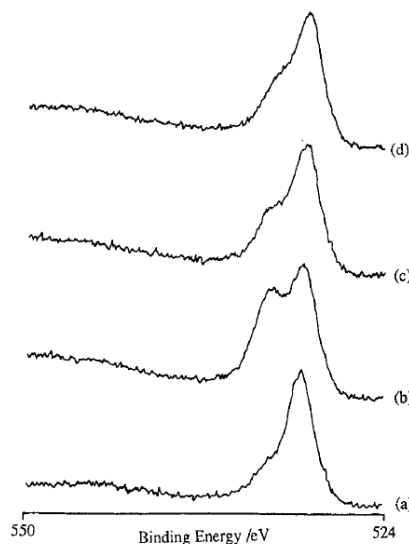
In der Veröffentlichung mit dem Titel "On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides" von 2011 weist Ernesto Paparazzo auf dieses Phänomen hin und postuliert, dass es deswegen auch nicht möglich sein dürfte, Mischoxid-Spektren durch die Summe der Komponenten der Ce3d-Spektren der einzelnen Oxidationszustände zu bestimmen [72]. Jedoch wurde diese Veröffentlichung offenbar nach heftiger Kritik wieder aus der Online-Bibliothek des *Materials Research Bulletin* gelöscht [73].

Neben der Analyse des Ce3d-Spektrums eignet sich bei geeigneter experimenteller Auflösung besonders das O1s-Spektrum, um Informationen über die Stöchiometrie von Oxiden zu gewinnen. Um Konzentrationen und Spezies eindeutig bestimmen zu können, ist jedoch eine Charakterisierung der chemisch verschobenen Komponenten des O1s-Spektrums notwendig.

Erste Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Cer und Sauerstoff wurden 1977 von Platau *et al.* [74] und 1980 von Praline *et al.* [75] durchgeführt. In beiden Fällen wurden jeweils O1s- und Ce3d-Spektren bei Raumtemperatur als Funktion der Sauerstoffmenge, der das Cer ausgesetzt wurde, aufgenommen. Die ermittelten Bindungsenergien der O1s-Komponenten sind in Tab. 4.1 aufgelistet. D.A. Creaser *et al.* [76] untersuchten 1994 Oxidschichten auf passivierten Cer-Folien nach Oxidations- und Reduktionsschritten. Dazu gehörte auch eine Untersuchung des O1s-Spektrums, das in Abb. 4.3 zu sehen ist. Nachdem  $Ce_2O_3$

$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	Quelle	Probe	Datum	Ref.
532.6	-	Alk $_{\alpha}$	Ce auf Cu und Mo	1977	[74]
530.3	529.6	Mgk $_{\alpha}$	polykristallin	1980	[75]
533.1	530.8	Alk $_{\alpha}$	Ce Folie	1994	[76]
530.7	530.4	Synchrotron	Ce Folie	1998	[63]
529.85	528.8	Synchrotron	e-beam von $\text{CeO}_2$ auf Si(111)	1999	[4]
1 eV Abstand		Alk $_{\alpha}$	e-beam von $\text{CeO}_2$ auf Si(111)	2001	[66]

**Tabelle 4.1:** Aus der Literatur entnommene Bindungsenergiepositionen der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  Komponenten im O1s-Spektrum.



**Abbildung 4.3:** O1s-Spektrum des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  nach a) 1000 L Sauerstoff, b) nach CO Reduktion, c) Tempern auf 823 K und d) weitere Oxidation. Creaser *et al.* [76] fanden zwei Peaks, jeweils an den Bindungsenergiepositionen 531.5 eV und 533.1 eV. Den ersten Peak bei 531.5 eV identifizieren sie als  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und den zweiten bei 533.1 eV als CO Komponente (aus [76]).

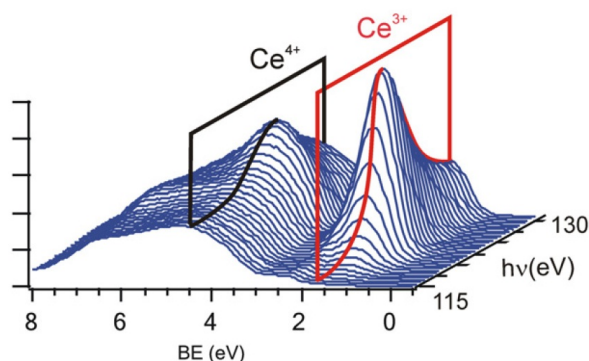
einer Sauerstoffdosis von 1000 L (Abb.4.3a) ausgesetzt wurde, identifizierten sie zwei Peaks bei 531.5 eV und 533.1 eV Bindungsenergie. Nach einer anschließenden Reduktion durch CO (Abb. 4.3b), wiesen sie die erhöhte Intensität bei 533 eV einer Carbonatspezies zu, welche nach Heizen auf 823 K (Abb.4.3c) und weiterer Sauerstoffbehandlung (Abb. 4.3d) wieder an Intensität verliert. Die Komponente bei 531.5 eV wird dem  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zugewiesen.

Mullins *et al.*[63] verglichen die O1s-Spektren von  $\text{CeO}_2(001)$ , gesputtertem  $\text{CeO}_2(001)$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Für die  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Komponente identifizieren sie die Bindungsenergien 530.4 eV und 530.7 eV.

Erste systematische Untersuchungen des O1s-Spektrums des Ceroxids, bei denen das O1s-Spektrum mit einzelnen Komponenten angepasst wurde, erfolgten durch

## 4. CEROXID

---



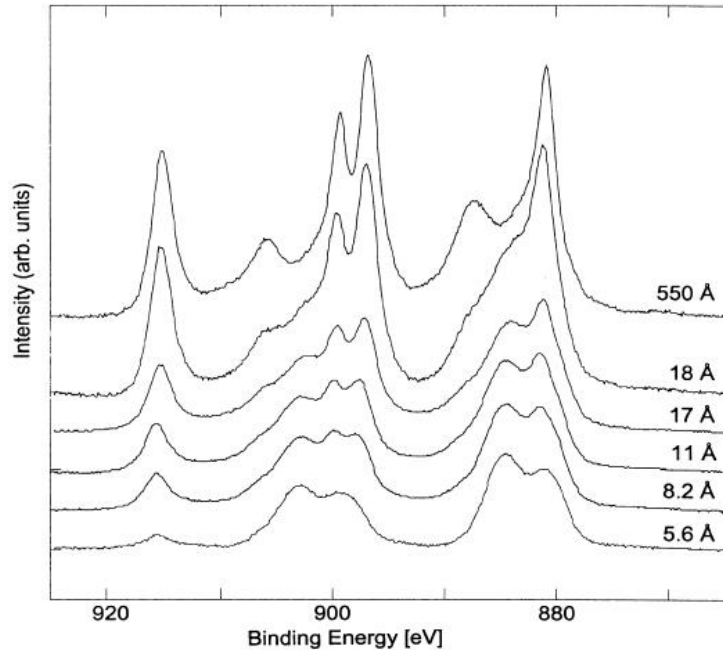
**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit der Intensität Ce4f-Zustände des Valenzbands des  $\text{CeO}_x$  von der Anregungsenergie im Bereich der  $N_{4,5}$ -Absorptionskante (aus [77]).

Preisler *et al.* [66] und Hirschauer *et al.* [4] im Zuge von Wachstumsexperimenten von Ceroxid auf Si(111). Da diese Experimente den Grundstein für die vorliegende Arbeit bilden, werden sie im folgenden Abschnitt 4.1.2 ausführlich diskutiert. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Oxidationszustands, die jedoch nur an Synchrotronstrahlungsquellen und durch Nutzung von Gitter-Monochromatoren anwendbar ist, wurde von Matolín *et al.* vorgestellt [77]. Dabei wird die resonant angeregte Dipol-Übergang vom Ce4d- ins Ce4f-Orbital genutzt, um den  $\text{Ce}^{3+}$ -Anteil aus dem Ce4f-Spektrum zu bestimmen. Abb. 4.4 zeigt die Abhängigkeit der für  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  charakteristischen Ce4f-Peaks als Funktion der Anregungsenergie im Bereich der  $N_{4,5}$ -Absorptionskante (4d-Niveau). So können  $\text{Ce}^{3+}$ -Anteile durch geeignete Wahl der Photonenenergie sehr genau identifiziert werden.

### 4.1.2 Ceroxid-Wachstum auf Si(111)

Die ersten Wachstumsexperimente von Ceroxid auf Si(111) und Si(100) wurden 1990 von Inoue *et al.* durchgeführt. Durch RBS- (*Rutherford backscattering spectroscopy*) und RHEED-Experimente (*reflection high energy electron diffraction*) wurde die Kristallinität der gewachsenen Schichten ( $\approx 200$  nm) untersucht [78]. Es stellte sich heraus, dass sich auf Si(111) relativ gute Kristallinität erreichen lässt, während das Wachstum auf Si(100) durch eine hohe Zahl von Defekten und Unordnung geprägt ist [78].

In den darauf folgenden Jahren gab es eine Vielzahl von Experimenten zum Wachstum von Ceroxid auf Si(111). Dabei zeigten Röntgenbeugungs-Experimente (XRD, *X-ray diffraction*), dass  $\text{CeO}_2$  in einer Fluoritstruktur auf Si(111) wächst, wobei die vorgezogene Wachstumsrichtung die [111]-Richtung ist [79]. Erste Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie wurden von Hirschauer *et*

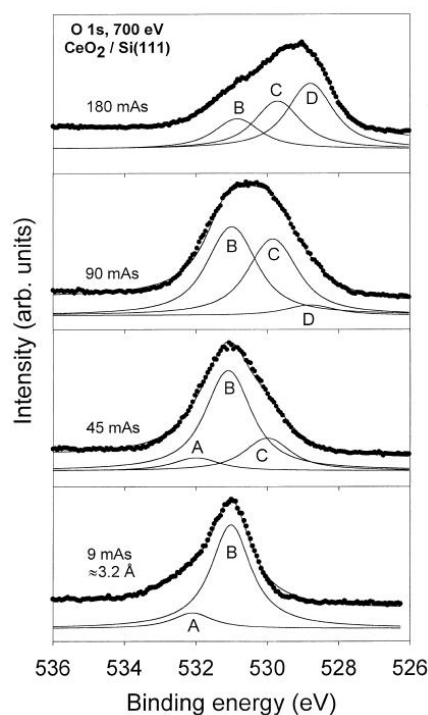


**Abbildung 4.5:** Ce3d-Spektren für verschiedene Schichtdicken während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111). Bei geringen Ceroxid-Bedeckungen beobachten Hirschauer *et al.* das Ce3d-Spektrum der  $\text{Ce}^{3+}$ -Phase, das sich mit wachsender Schichtdicke in das Ce3d-Spektrum der  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase übergeht (aus [80]).

*al.* [4, 80], Hillebrecht *et al.* [81] und Preisler *et al.* [66] durchgeführt. Da diese Untersuchungen die Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten HAXPES-Untersuchungen an auf Si(111) gewachsenen Ceroxid-Schichten bilden, werden sie im Folgenden näher beleuchtet.

Erste spektroskopische Untersuchungen zum Wachstum von Ceroxid auf Si(111) wurden von Hirschauer *et al.* durchgeführt [80]. Die Präparation der Ceroxid-Filme erfolgte durch PLD (*pulsed laser deposition*) von einem polykristallinen  $\text{CeO}_2$ -Target, bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $\approx 10^{-5}$  Torr auf eine zuvor Wasserstoff-passivierte Si(111)-H-(1 $\times$ 1)-Oberfläche. Nach jeder Deposition wurden Ce3d- und Si2p-Spektren aufgenommen. Die schichtdickenabhängige Evolution des Ce3d-Spektrums ist in Abb. 4.5 dargestellt. Bei einer Schichtdicke von 5.5 Å wird das Spektrum von der für  $\text{Ce}^{3+}$  charakteristischen Form mit den beiden Endzustandskonfigurationen  $v_0$  und  $v'$  ( $u_0$  und  $u'$ ) dominiert. Jedoch ist auch der  $u'''$ -Peak des  $\text{Ce}^{4+}$  erkennbar. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der Intensitätsbeitrag der  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase zu, bis das Spektrum bei einer Schichtdicke von 550 Å von der für  $\text{Ce}^{4+}$  charakteristischen Form mit den drei Endzustands-

## 4. CEROXID

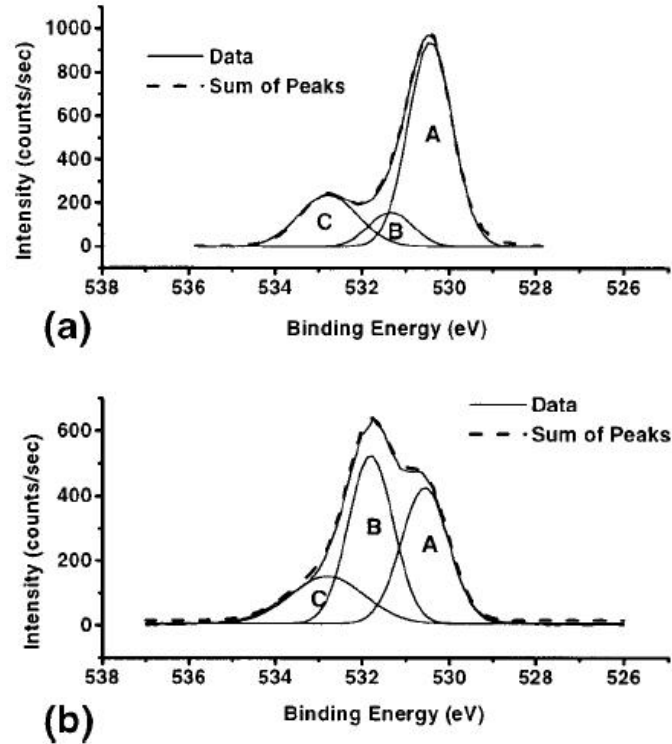


**Abbildung 4.6:** O1s-Spektren für verschiedene Schichtdicken während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111)-(7×7) (aus [4]).

beitragen  $v$ ,  $v''$  und  $v'''$  ( $u$ ,  $u''$  und  $u'''$ ) dominiert wird.

Hirschauer *et al.* [80] folgern, dass der Oxidationszustand des Ceroxids vom Si-Substrat beeinflusst wird. In einer folgenden Veröffentlichung [4] untersuchen sie explizit die  $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$ -Grenzfläche mit Hilfe der hochaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (HRXPS, *high resolution x-ray photoelectron spectroscopy*). Für diese Untersuchung wurde bei Raumtemperatur  $\text{CeO}_2$  durch Elektronenstrahlverdampfung auf Si(111)-(7×7) und Si(111)-H-(1×1) deponiert. Zusammengefasst folgerten sie aus der Analyse der Si2p- und O1s-Spektren die Existenz einer zusätzlichen Silikat-Spezies an der Grenzfläche zwischen Ceroxid und Si(111). Das O1s-Spektrum für verschiedene Ceroxid-Schichten ist in Abb. 4.6 dargestellt [4]. Dabei wurden vier Komponenten identifiziert, die jeweils dem (A)  $\text{SiO}_2$ , (B)  $\text{SiCe}_x\text{O}_y$ , (C)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und (D)  $\text{CeO}_2$  zugeordnet werden. Dabei betragen die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten (A)  $532.05 \text{ eV} \pm 0.10 \text{ eV}$ , (B)  $530.90 \text{ eV} \pm 0.10 \text{ eV}$ , (C)  $529.85 \text{ eV} \pm 0.11 \text{ eV}$  und (D)  $528.8 \text{ eV} \pm 0.08 \text{ eV}$ .

Die Existenz eines Cer-Silikats wurde auch von Hillebrecht *et al.* bei Nachoxidationsexperimenten von Sub-Nanometerlagen von metallischem Cer auf Si(100) postuliert. Nach dem Heizen von einer Monolage Cer auf Si(100) deuten Photoe-



**Abbildung 4.7:** a) O1s-Spektrum nach Oxidation bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-5}$  Torr und einer Substrattemperatur von  $700^\circ\text{C}$  für 30 min. b) O1s-Spektrum nach thermischer Reduktion in Vakuum bei  $620^\circ\text{C}$  für 30 min (aus [66]).

missionsdaten auf ein  $\text{CeSi}_2$ -Silikat hin. Wird diese Schicht einer Sauerstoffdosis von 1 L ausgesetzt, bildet sich ein Cer-Silikat mit  $\text{Ce:Si:O} = 1:1:3$  [81]. Eine quantitative Analyse der Oxidation von Reduktion von Ceroxid auf Si(111) wurde von Preisler *et al.* durchgeführt [66]. Nach der Elektronenstrahldeposition von 3 nm  $\text{CeO}_2$  auf Si(111) wurden Heizexperimente im Temperaturbereich zwischen  $400^\circ\text{C}$  -  $800^\circ\text{C}$  mit und ohne Sauerstoff-Hintergrunddruck ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) durchgeführt. Unter Vakuumbedingungen postulieren Preisler *et al.* eine Reduktion des  $\text{CeO}_x$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zu Gunsten der  $\text{SiO}_x$ -Oxidation. Unter einem Sauerstoffdruck von  $1 \times 10^{-5}$  Torr beobachten sie bereits bei  $400^\circ\text{C}$  eine fast vollständige Oxidation des  $\text{CeO}_x$  zu  $\text{CeO}_2$ , bei gleichzeitiger Oxidation der  $\text{SiO}_x$ -Zwischenschicht. Im Gegensatz zu Hirschauer *et al.* wurden für die Auswertung der O1s-Spektren jedoch nur die drei Komponenten (A)  $\text{CeO}_2$ , (B)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und (C)  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt, wie Abb. 4.7 zeigt.

## 4. CEROXID

---

### 4.1.3 Ziel dieses Kapitels

Wie die vorgestellte Literaturübersicht zeigt, existieren noch immer ungeklärte Aspekte der Photoelektronenspektroskopie an Ceroxid. So konnte trotz intensiver Forschung keine Methode vorgestellt werden, die es erlaubt, die Konzentration der einzelnen Oxidphasen im Ceroxid auf konventionellem Wege (z.B. Labor-XPS), quantitativ zu bestimmen.

Ziel ist es, dem Leser durch quantitative Messungen drei Möglichkeiten aufzuzeigen, um  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen in Cer-Mischoxiden zu bestimmen.

1. Die Komponenten des O1s-Spektrums sollen durch Wachstums- und Nachoxidationsexperimente von Ceroxid auf Si(111) durch eine selbst-konsistente Auswertung der gemessenen Spektren, identifiziert und ihre Anpassungsparameter bestimmt werden.
2. In XAS-Experimenten wird in der Regel eine Superposition reinphasiger Spektren gebildet, um einzelne Phasen-Konzentrationen zu bestimmen. Im Rahmen des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) soll diese Methode auf Ce3d-Spektren angewandt und getestet werden.
3. Wie die Literaturrecherche gezeigt hat, erweist es sich als relativ kompliziert, die von Romeo *et al.* vorgeschlagene Methode der Linear-Kombination der Komponenten der reinphasigen Spektren auf das Ce3d-Spektrum des Ceroxids anzuwenden. Im Rahmen der dritten Methode wird qualitativ geprüft, ob die von Romeo *et al.* vorgeschlagene Methode sich auf das weniger komplizierte Ce2p-Spektrum anwenden lässt, das im Rahmen dieser Arbeit zum ersten mal charakterisiert wird..

Ferner sollen die Wachstums- und Nachoxidationsexperimente von Ceroxid auf Si(111) genutzt werden, um eine Aussage über den in dieser Arbeit und durch Hirschauer *et al.* beobachteten Phasenübergang des  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) zu treffen.

Außerdem soll die vorgestellte Superpositionsmethode angewandt werden, um die Abhängigkeit der Intensität der  $u'''$ -Komponente von der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration zu bestimmen.

Des Weiteren soll die resonante HAXPES verwendet werden, um in Analogie zu Experimenten von Le Fèvre *et al.* an  $\text{CeRh}_3$ , die Absorptionskanten der einzelnen Endzustände des  $\text{CeO}_2$  im  $L_3$ -Absorptionsspektrum zu bestimmen [62]. Ferner können aus der Auswertung der Fano-Profile Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des  $\text{CeO}_2$  gezogen werden. Die Identifikation der Absorptionskanten zur Grundlage, wird die resonante HAXPES im weiteren verwendet, um die bisher nicht diskutierten Plasmonen des Ce3d-Spektrums des  $\text{CeO}_2$  zu identifizieren.



### 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$

Im Folgenden wird der von Hirschauer *et al.* [4] postulierte Phasenübergang des Ceroxids von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zu  $\text{CeO}_2$  genutzt, um die einzelnen Komponenten des O1s-Spektrums systematisch zu identifizieren und zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang sollen Nachoxidationsexperimente an einer auf Si(111) gewachsenen, ca. 2 nm dünnen  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Schicht weitere Informationen über die Parameter der Silikat- und  $\text{SiO}_2$ -Komponenten im O1s-Spektrum liefern.

Gleichzeitig sollen die erhaltenen Ergebnisse in Kombination mit Tiefenprofilierungsdaten und TEM-Aufnahmen genutzt werden, um eine Erklärung für den Phasenübergang von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) zu postulieren und die Sauerstoffmobilität im Ceroxid-Film und an der Silizium-Grenzfläche zu modellieren.

Anschließend wird die Methode der Superposition von Ce3d-Spektren vorgestellt. Durch die Superposition der Ce3d-Spektren der reinen  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CeO}_2$ -Phase, werden Ce3d-Spektren beliebiger Oxidationsstufen angepasst, um das mittlere Konzentrationsverhältnis der beiden möglichen Oxidphasen abzuschätzen. Diese Methode wird angewandt, um das Verhalten der Intensität der  $u'''$ -Komponente des  $\text{Ce}^{4+}$  in Abhängigkeit von der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration zu untersuchen.

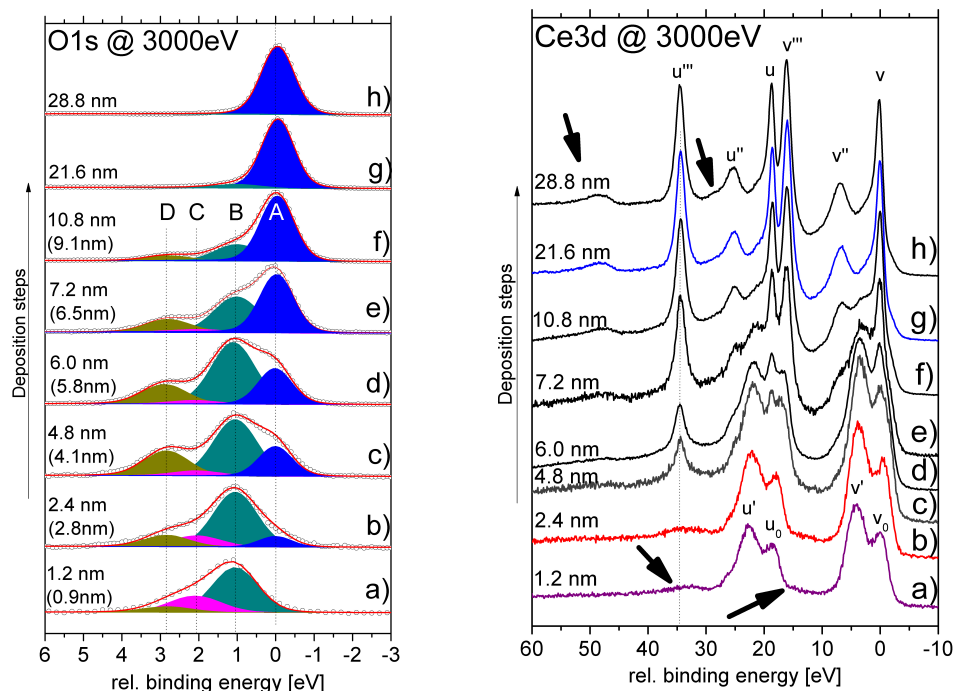
Nach vorangegangener Reinigungsprozedur, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, wurden die Si(111)-Wafer mit metallischem Cer bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $1.0 \times 10^{-7}$  mbar und einer Tiegel-Leistung von 80 W deponiert. Dabei betrug die Substrattemperatur  $600^\circ\text{C}$ . Mit Hilfe einer Quartzwaage wurde für die Depositionsrate ein Wert von 0.2 nm/min bestimmt.

#### 4.2.1 Identifikation der O1s-Komponenten des $\text{CeO}_x$

Im Rahmen einer systematischen Charakterisierung des O1s-Spektrums von Ceroxid auf Si(111), zeigt Abb. 4.8 *links* O1s-Spektren für verschiedene Ceroxid Schichtdicken und Abb. 4.8 *rechts* die dazu korrespondierenden Ce3d-Spektren. Dabei erfolgte das Wachstum der Schichten sukzessiv und die Spektren wurden zwischen jedem Wachstumsschritt aufgenommen.

Bei einer Schichtdicke von 1.2 nm ist ein breites O1s-Spektrum zu erkennen, das seine maximale Intensität in der Komponente *B* hat. Diese Komponente ist relativ zur  $\text{CeO}_2$  Komponente *A* um +1.05 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dieser Wert steht im Gegensatz zu der Verschiebung von +0.3 eV, die von Mullins *et al.* beobachtet wurde [63], stimmt aber gut mit der von Preisler *et al.* und Hirschauer *et al.* beobachteten Verschiebung von ca. +1.0 eV überein [4, 66, 80]. Die CeSiO-Komponente *C* ist relativ zur  $\text{CeO}_2$ -Komponente *A* um +2.1 eV zu

## 4. CEROXID



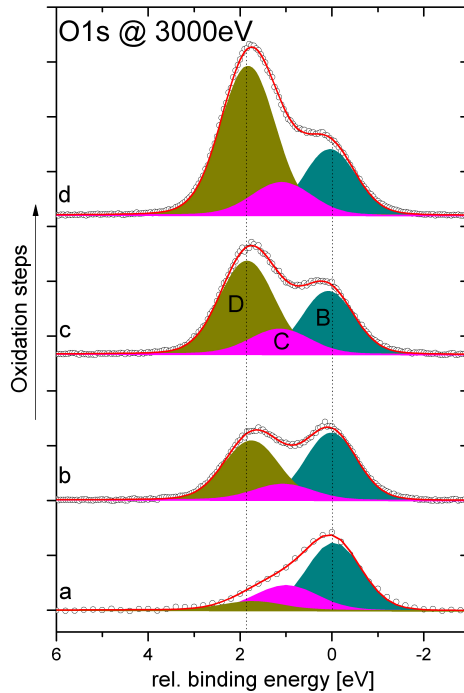
**Abbildung 4.8:** *Links:* Entwicklung des O1s-Spektrums während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111). Die beste Anpassung erfolgt mit vier Komponenten: A)  $\text{CeO}_2$ , B)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , C)  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$  und D)  $\text{SiO}_2$ . *Rechts:* Korrespondierende Evolution des Ce 3d Spektrums während des Ceroxidwachstums auf Si(111). Während des Phasenübergangs von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  sind signifikante Änderungen der spektralen Form zu erkennen. Der schichtdickenabhängige Phasenübergang von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  ist deutlich zu erkennen. Die Pfeile markieren die Positionen der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$  Plasmonen.

höheren Bindungsenergien verschoben.

Das dazugehörige Ce3d-Spektrum aus Abb.4.8 *rechts* zeigt die für  $\text{Ce}^{3+}$  charakteristische Doppelpeak-Struktur mit den beiden Photolinien  $v_0$  und  $v'$  ( $u_0$  und  $u'$ ), die zu den Endzustandskonfigurationen  $3d^94f^0$  und  $3d^94f^1$  gehören.

Ab einer Schichtdicke von 2.4 nm entsteht die der  $\text{CeO}_2$ -Stöchiometrie zugeordnete Komponente A. Gleichzeitig ist eine Intensitätserhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente D zu beobachten. Der Intensitätsbeitrag der Komponente A beträgt 6%, wobei 100% der Summe der Komponenten A und B entsprechen. Trotz dieses relativ hohen  $\text{Ce}^{4+}$  Anteils, zeigt das entsprechende Ce3d-Spektrum in Abb. 4.8 *rechts* keine zusätzlichen Intensitätsbeiträge durch die  $\text{Ce}^{4+}$  Komponenten  $v$ ,  $v''$  und  $v'''$  ( $u, u'', u'''$ ).

## 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$



**Abbildung 4.9:** Nachoxidation des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ : O1s-Spektren nach a) Deposition von 2 nm  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , b) Oxidation bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar und einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$ , c) weiterer Oxidation bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar und einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  und d) Oxidation bei  $5 \times 10^{-3}$  mbar Sauerstoffpartialdruck und  $700^\circ\text{C}$  Substrattemperatur. Die Intensität der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Komponente bleibt über alle vier Präparationsschritte hinweg konstant.

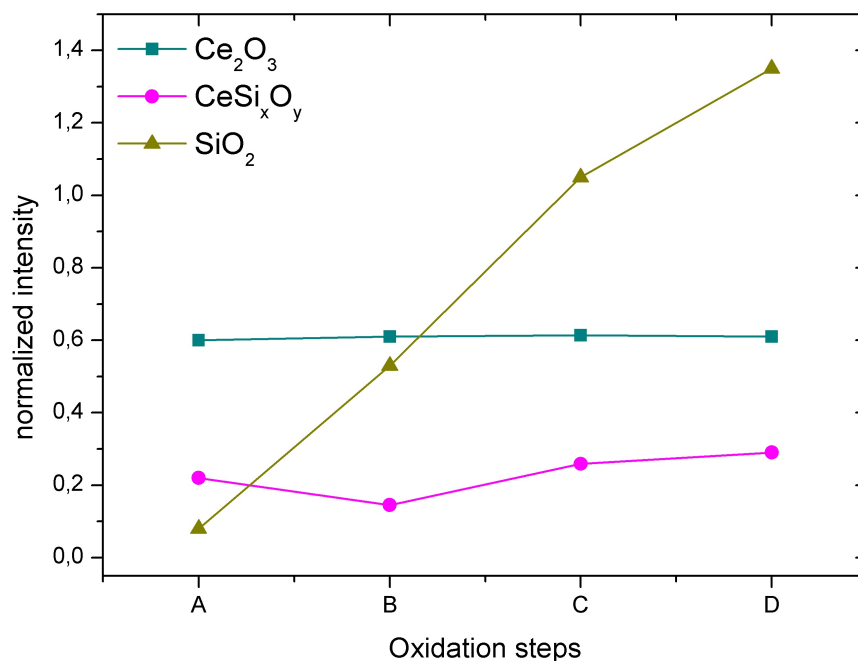
Im weiteren Verlauf des Ceroxid-Wachstums steigt die Intensität der  $\text{CeO}_2$ -Komponente A bei gleichzeitigem Rückgang der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Komponente B an, bis sie in Spektrum g in Abb. 4.8 links das gesamte O1s-Spektrum repräsentiert. Nach der ersten Deposition nimmt die Intensität der  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$ -Komponente C stetig ab und ist bereits bei einer Schichtdicke von 7.2 nm in Spektrum e in Abb. 4.8 links, nicht mehr zu erkennen. Gleichzeitig findet die Intensität der  $\text{SiO}_2$ -Komponente D in Spektrum c Abb. 4.8 links ihr Maximum und verliert dann während des weiteren Lagenwachstums signifikant an Intensität.

Aufgrund der wachsenden Dicke des Ceroxid-Films, ist in Abb. 4.8 eigentlich eine Intensitätsabschwächung der Silikatkomponente C und der  $\text{SiO}_2$ -Komponente D zu erwarten. Während die Silikatkomponente dieser Erwartung folgt und ab einer Schichtdicke von 10.8 nm nicht mehr erkennbar ist, steigt die Intensität des  $\text{SiO}_2$  mit wachsender Ceroxid-Schichtdicke stetig an, bis sie in Spektrum c in Abb. 4.8 links bei 4.8 nm ein Maximum erreicht und dann wieder an Intensität verliert, bis sie ebenfalls bei 10.8 nm kaum noch erkennbar ist.

Um Aufschluss über die thermische Stabilität der Siliziumgrenzfläche zu erhalten

## 4. CEROXID

---



**Abbildung 4.10:** Während der Nachoxidation des  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ , bleibt die Silikatkonzentration im Rahmen des Fehlers konstant. Hingegen wächst die Konzentration des  $\text{SiO}_2$  stark an.

und um die Parameter der  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$ - und  $\text{SiO}_2$ -Komponente  $C$  und  $D$  genauer zu bestimmen, wurde eine 2 nm dicke  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Schicht auf  $\text{Si}(111)$  gewachsen und sukzessiv oxidiert.

Abb. 4.9 zeigt die O1s-Spektren der einzelnen Nachoxidationsschritte und Abb. 4.10 zeigt die integrierte Intensität der drei Komponenten als Funktion des Oxidationsschritts.

Zunächst wurde die deponierte  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Schicht Abb. (4.9 a) bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar Sauerstoffpartialdruck und einer Substrattemperatur von  $500^\circ\text{C}$  für 10 min nachoxidiert (Abb. 4.9 b). Im Vergleich zu Spektrum a), das direkt nach der Ceroxid-Deposition aufgenommen wurde, steigt der  $\text{SiO}_2$  Anteil  $D$  im ersten Oxidationsschritt um 85%, bei konstant bleibendem Silikatanteil. Weitere 15 min Oxidation bei  $1 \times 10^{-4}$  mbar und  $700^\circ\text{C}$  Substrattemperatur (Abb. 4.9 c) führen zu einem weiteren 50%igen Anstieg der  $\text{SiO}_2$  Komponente  $D$ , im Vergleich zu Abb. 4.9 b. Der letzte Oxidationsschritt bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \times 10^{-3}$  mbar und im Vergleich zu Abb. 4.9 c konstanter Temperatur und Oxidationszeit, führt zu einem Signalanstieg von 23%. In beiden Fällen bleibt das Silikatsignal  $C$  und die Intensität der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Komponente  $B$  im Rahmen des Fehlers konstant.

## 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$

---

Somit erklären die Nachoxidationsexperimente das Intensitätsverhalten der Silikat- und  $\text{SiO}_2$ -Komponenten  $C$  und  $D$  in Abb. 4.8. Ferner zeigt, sich, dass der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Film auch bei relativ hohen Sauerstoffdrücken und Substrattemperaturen nicht in eine  $\text{CeO}_2$ -Phase umgewandelt wird. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt in Zusammenhang mit der Erklärung des von Hirschauer *et al.* [4] postulierten Phasenübergangs diskutiert.

Um eine **Abschätzung der Schichtdicke** der gewachsenen Ceroxid-Filme zu gewinnen, wurde ein  $\text{Si}(111)$ -Substrat 15 min lang mit Ceroxid bedampft und anschließend mittels Röntgenreflektrometrie (XRR, *x-ray reflectometry*) an der Römo-Strahlführung untersucht. Unter der Annahme eines homogenen Lagenwachstums, wurde für die Schichtdicke ein Wert von  $d = 2.93 \text{ nm} \pm 0.46 \text{ nm}$  ermittelt. Durch die ermittelte Relation zwischen Depositionszeit und Schichtdicke, lässt sich dann die Schichtdicke einer Referenzprobe durch Aufnahme der Depositionszeit bestimmen. Der relative Fehler ist  $\Delta d/d = 15.7\%$ .

Die in Klammern angegebenen Schichtdicken wurden über die in Anhang A experimentell bestimmte inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  aus den XPS-Daten bestimmt. Mit Ausnahme von Abb. 4.8 b wird der durch XRR bestimmte Wert durchgängig unterschätzt. Da die Probe für jede Präparation transferiert werden muss, kann die exakte Messposition nicht reproduziert werden, was sich auf die gemessenen Intensitäten auswirkt und zu Fehlern in der XPS-Schichtdickenbestimmung führt. Darüber hinaus können durch das Heizen Risse in des Ceroxid-Films entstehen, die sich auf das Substratsignal auswirken. Die mittels XPS ermittelten Schichtdicken werden deswegen mit einem Fehler von 25% behaftet. Aufgrund der höheren Genauigkeit stützt sich die Diskussion auf die durch XRR bestimmten Schichtdicken.

Die **Bestimmung der Anpassungsparameter** erfolgt durch eine möglichst konsistente Anpassung über alle  $\text{O}1s$ -Spektren der einzelnen Schichtdicken. Wie bereits gezeigt, wurden bei der vorliegenden Arbeit vier Komponenten für eine konsistente Anpassung aller Spektren benötigt. Die Komponenten sind in Abb. 4.8 *links* mit A)  $\text{CeO}_2$ , B)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , C)  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$  und D)  $\text{SiO}_2$  bezeichnet. Für alle Komponenten wurde die von Prince *et. al* [82] vorgeschlagene Lorentzenbreite von 0.15 eV festgesetzt. Die Gaußbreite setzt sich im Wesentlichen aus der experimentellen Auflösung und einer für Isolatoren typischen *phononischen Verbreiterung* zusammen.

Die experimentelle Auflösung an der Strahlführung BW2 hat nach Abschnitt 3.1 einen Wert von 0.55 eV. Für Ceroxid lässt sich die phononische Verbreiterung

## 4. CEROXID

---

Parameter	CeO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeSi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	SiO <sub>2</sub>	
rel. BE posi. [eV]	529.8	+1.05	+2.1	+2.8	
Fehler [eV]	±0.05	±0.05	±0.05	±0.05	
Gaußbreite [eV]	0.93	1.15	1.16	1.06	
Fehler [eV]	±0.02	±0.15	±0.15	±0.04	
Lorentzbreite [eV]	0.15	0.15	0.15	0.15	ref. [10]
rel. BE posi. [eV]					
Hirschauer <i>et al.</i> [4]	528.8	+1.05	+2.1	+3.25	

**Tabelle 4.2:** Gaußbreiten und Bindungsenergien der Komponenten des O1s-Spektrums von Ceroxid auf Si(111). Die Lorentzbreite ist aus Prince *et al* [82] entnommen. Zum Vergleich sind die von Hirschauer *et al.* bestimmten relativen Bindungsenergien der O1s-Komponenten mit aufgeführt [4].

nach Citrin *et. al* [83, 84] durch

$$\Gamma = 2.35[\hbar\omega_{LO}\Delta E]^{\frac{1}{2}}[\coth(\hbar\omega_{LO}/2kT)]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

berechnen und beträgt für Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.29 eV und für CeO<sub>2</sub> 0.31 eV. Dabei ist  $\hbar$  das plancksche Wirkungsquantum,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T(= 300\text{ K})$  die Temperatur. Die longitudinal optische Frequenz  $\omega_{LO}$  liegt für CeO<sub>2</sub> im Bereich von  $595\text{ cm}^{-1}$  [85].  $\Delta E$  ist die Relaxationsenergie des Atomkerns, die sich über

$$\Delta E = e^2(6/\pi V_m)^{\frac{1}{3}}(1/\epsilon_{\infty} - 1/\epsilon_0) \quad (4.5)$$

berechnen lässt.  $V_m$  ist das Volumen der primitiven Einheitszelle und  $\epsilon_{\infty}$  und  $\epsilon_0$  sind die hoch- und niederfrequente Dielektrizitätskonstante. Im Fall des CeO<sub>2</sub> gilt,  $\epsilon_{\infty} = 5.31$  und  $\epsilon_0 = 24.5$  [85, 86]. Diese Werte werden auch für die Bixbyit-Struktur des Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet, da kein entsprechender Literaturwert zu finden ist [86]. Bei einer Photonenenergie von 3000 eV ergibt sich daraus ein Wert von 0.85 eV für die Gaußbreite der CeO<sub>2</sub> Komponente  $A$  in Abb. 4.8 h. Dieser Wert deckt sich mit einer Abweichung von 9.4% sehr gut mit der experimentell bestimmten Breite von 0.93 eV. In Tab. 4.2 sind die relativen Bindungsenergien und Anpassungsparameter der O1s-Komponenten zusammen mit den Ergebnissen von Hirschauer *et al.* aufgelistet [4]. Zum Einen könnte die zusätzliche Gaußverbreiterung durch eine Unordnung der Kristallstruktur erklärt werden, wodurch sich die Sauerstoffatome in unterschiedlichen, gering zueinander verschobenen chemischen Umgebungen befinden. Zum Anderen zeigt der Vergleich zwischen Experimenten und Rechnungen der phononischen Verbreiterung für polare Materialien (z.B.

KI), dass der experimentelle Wert um 100 - 200 meV unterschätzt wird [83].

Ferner muss berücksichtigt werden, dass die von Citrin *et al.* postulierte Gleichung 4.5 mit  $\omega_{LO}, \epsilon_\infty$  und  $\epsilon_0$  Werte enthält, die potenziell stark fehlerbehaftet sein können, wodurch auch der ermittelte Wert für die phononische Verbreiterung stark fehlerbehaftet sein kann. Im Vergleich zur  $\text{CeO}_2$  Komponente *A* erscheint die  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Komponente *B* mit 1.15 eV relativ breit. Neben einer Verbreiterung aufgrund mangelnder struktureller Ordnung kann ein wesentlicher Grund für die Verbreiterung sein, dass die dem Silikat zuzuordnende Komponente *C* aus unterschiedlichen möglichen Stöchiometrien besteht (z.B.  $\text{Ce}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )[87], die nicht einzeln aufgelöst werden können. Diese führen zu einer Verbreiterung, die sich im Fit sowohl auf die Breite der Komponente *B* als auch auf die der Komponente *D* auswirkt. Des Weiteren darf auch die mögliche Existenz weiterer Siliziumoxidspezies nicht vernachlässigt werden.

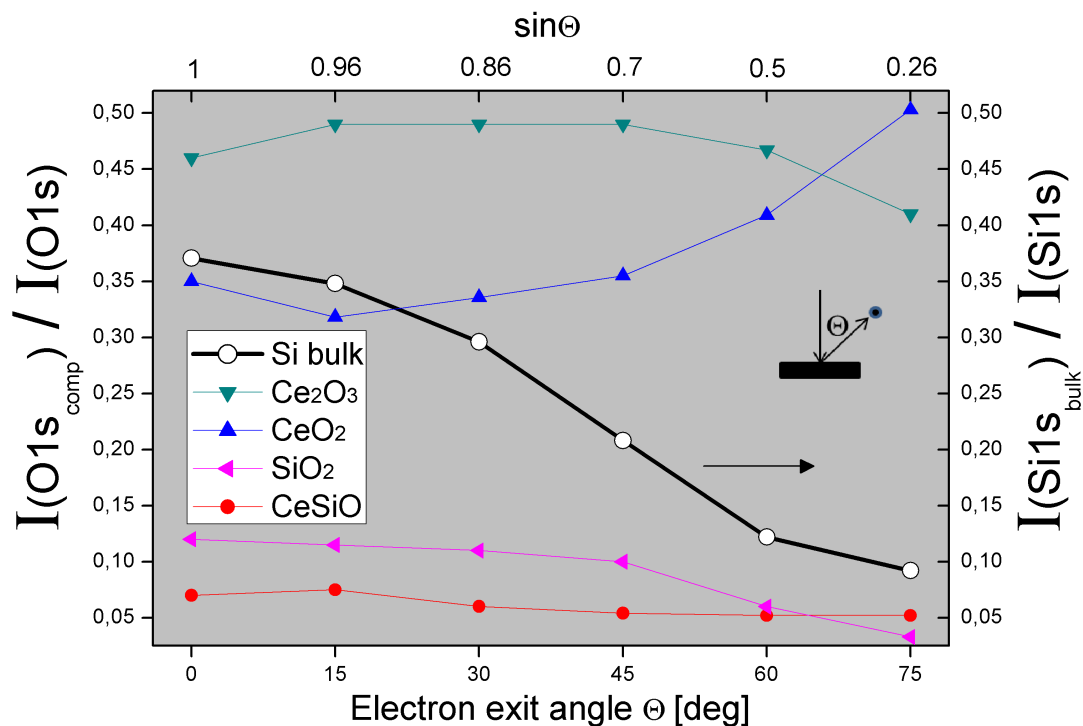
Die Komponenten *C* und *D* leisten im Vergleich zu den Ceroxidkomponenten *A* und *B* einen relativ geringen Beitrag zur spektralen Gesamtintensität, wodurch Fehler bei der Bestimmung der Parameter entstehen können.

Um die ermittelten Parameter der Komponenten *C* und *D* zu verifizieren, wurden die O1s-Spektren des Nachoxidationsexperiments aus Abb. 4.9 mit Hilfe der zuvor bestimmten Parameter angepasst. Dabei stellt sich heraus, dass die O1s-Spektren des Nachoxidationsexperiments sehr gut mit den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Parametern angepasst werden können.

### 4.2.2 Das $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Schichtsystem

In Abb. 4.8 ist zu erkennen, dass sich initial eine  $\text{Ce}^{3+}$ -Phase ausprägt und die zusätzliche  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase erst nach einer bestimmten Schichtdicke in Erscheinung tritt. Im Rahmen der Literaturdiskussion dieses Kapitels wurde bereits gezeigt, dass auch Hirschauer *et al.* [4] für kleine Schichtdicken die Ausbildung einer  $\text{Ce}^{3+}$ -Phase beobachten konnten. Diese wurde in Rahmen von kombinierten XPS- und XSW-Experimenten von Flege *et al.* auf ihre Struktur hin charakterisiert [14]. In der Diplomarbeit von Jan Höcker [88] wird das Wachstum von Ceroxid auf Cl-passivierten und unpassivierten Si(111)-Oberflächen untersucht. Dabei zeigt sich, dass es durch die Gitterfehlpassung der Bixbyitstruktur des Ceroxids von 2.7% zur Si(111)-Oberfläche zu Verspannungen kommt, die durch die Ausbildung von Kleinwinkelmosaikern abgebaut werden können [88]. Auch hier tritt ab einer kritischen Schichtdicke des Ceroxid-Films eine  $\text{CeO}_2$ -Phase in Erscheinung, die anhand entsprechender Fluorit-Reflexe identifiziert werden kann. Jedoch konnte abschließend nicht geklärt werden, ob die beiden beobachteten Oxidphasen

#### 4. CEROXID



**Abbildung 4.11:** O1s-Tiefenprofilierung deutet auf eine Separation der Oxidphasen hin. Zum Vergleich ist zusätzlich das Si1s-Signal des Substrats aufgetragen.

schichtweise angeordnet sind, oder ob sich ein Säulenmodell ausbildet, das dem des Praseodymoxids ähnelt (Abschnitt 5.1).

Im Rahmen einer weiteren Messzeit am BW2 wurde eine weitere Probe mit einer Schichtdicke von 6 nm gewachsen. Dabei wurden die im vergangenen Abschnitt bestimmten Parameter der O1s-Komponenten genutzt, um durch eine  $\Theta$ -Abhängige Tiefenprofilierung zusätzliche Informationen über den von Hirschauer *et al.* [4] postulierten Phasenübergang vom  $\text{Ce}^{3+}$  zum  $\text{Ce}^{4+}$  während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) zu gewinnen. Dabei wurden die Gaußbreiten der O1s-Komponenten entsprechend der experimentellen Auflösung von 0.67 eV bei der genutzten Anregungsenergie von 4500 eV angepasst.

Abb. 4.11 zeigt die Abhängigkeit der Intensitäten der einzelnen O1s-Komponenten vom Emissionswinkel  $\Theta$ , relativ zur Oberflächennormalen. Zum Vergleich ist auch die Intensität des Si1s-Signals des Substrats dargestellt. Mit steigender Oberflächenempfindlichkeit wächst die Intensität der  $\text{Ce}^{4+}$ -Komponente stetig an, während die Intensität der  $\text{Ce}^{3+}$ -Komponente abfällt. Die Intensitäten der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$ -Komponente verlaufen über einen weiten Winkelbereich parallel, bis die Intensität der  $\text{SiO}_2$ -Komponente ab einem Winkel von  $60^\circ$  abfällt. Die Tiefenprofi-



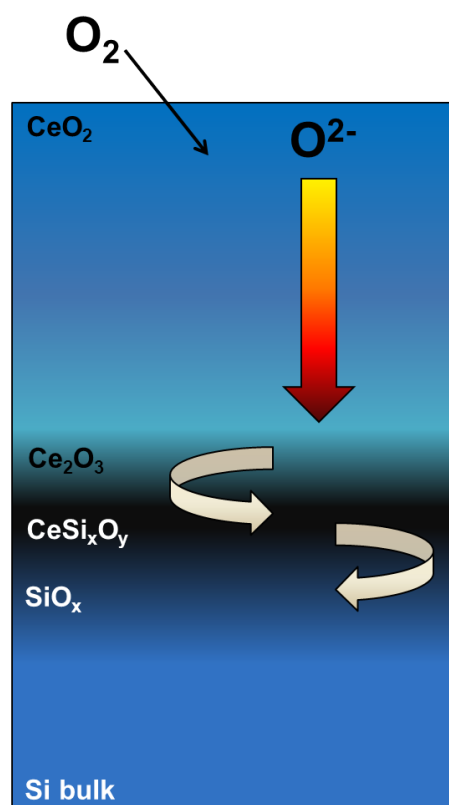
## 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$

lierung deutet darauf hin, dass die vier chemisch verschobenen O1s-Komponenten auch räumlich in vertikaler Richtung separiert sind. D.h. es bildet sich ein Schichtsystem  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}/\text{CeSi}_x\text{O}_y/\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  aus, wobei die Grenzflächen vermutlich nicht scharf sind, sondern graduell ineinander übergehen.

Die relative Erhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente  $D$  kann durch eine katalytische Reaktion an der Siliziumgrenzfläche erklärt werden. Bei der ersten Cer-Deposition bildet sich nach Hillebrecht *et al* [81] ein Ce-Silizid, das durch den Sauerstoff zu einem Ce-Silikat (z.B.  $\text{Ce}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) [87] oxidiert wird. Das Silikat öffnet einen zusätzlichen Oxidationskanal für das Silizium und fungiert so als Katalysator für die Oxidation des Siliziums. Während der weiteren Cer-Deposition bildet sich auf diesem Silikat eine  $\text{CeO}_2$  Schicht, die dann wieder das durch die Silizium-Oxidation reduzierte Cer-Silikat oxidiert und dadurch zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  reduziert wird. So bildet sich bis zu einer Schichtdicke von ca. 2.4 nm ein  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Film. Ab dieser Schichtdicke beginnt die  $\text{CeO}_2$ -Phase sich sukzessiv zu entwickeln. Eine schematische Darstellung dieses Modells findet sich in Abb. 4.12.

Durch Heizen der Probe unter Sauerstoff-Hintergrunddruck, erhöht sich die Sauerstoffmobilität in der kristallinen Phase des Ceroxid-Films. Der Sauerstoff wird an die sauerstoffarme ungeordnete Schicht abgegeben und diffundiert weiter zur Silizium-Grenzfläche. Dort wird er nach Hillebrecht *et al.* durch die Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  der Silikatschicht übergeben, die ihn wiederum an das  $\text{SiO}_x$  weiter gibt [81]. Eine konkrete Reaktionsgleichung kann aufgrund der unbekanntenen Struktur des Silikats nicht angegeben werden.

Im Gegensatz zum hier diskutierten Nachoxidations-Experiment, zeigen Nachoxidationsexperimente von Pagliuca *et al.* [89] ein stetiges Anwachsen der Silikat-Komponente. Allerdings wird dabei die hier als  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Phase identifizierte Kom-



**Abbildung 4.12:** Modell zum Sauerstofftransport vom Ceroxid zum Siliziumsubstrat (s. Text).

## 4. CEROXID

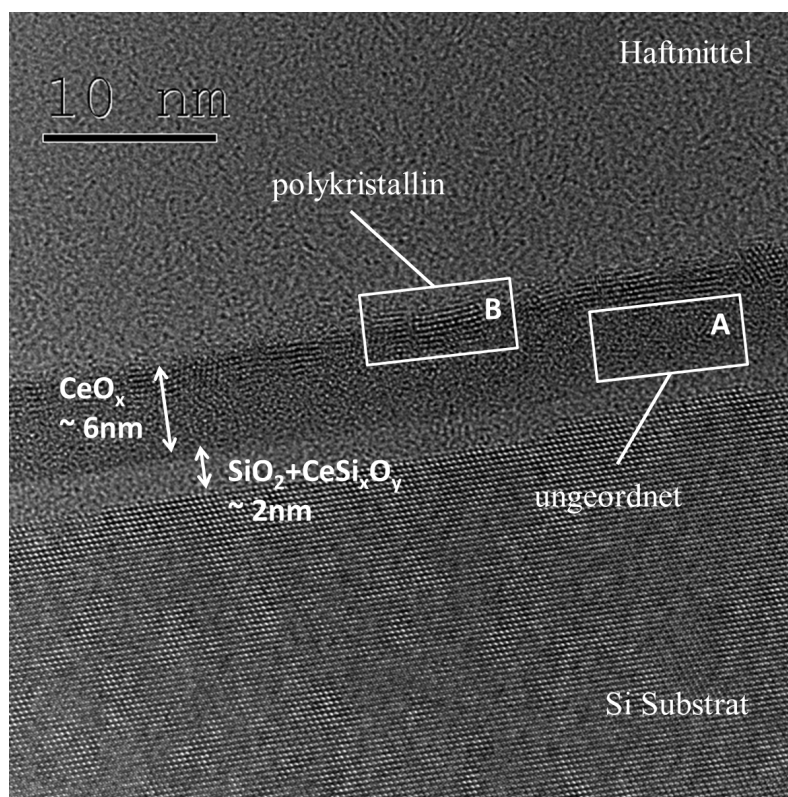
---

ponente  $B$  als Silikatspezies identifiziert. Legt man die Interpretation der Autoren zu Grunde, gehören sowohl Komponente  $B$  als auch  $C$  zu Silikatspezies und  $\text{CeO}_2$  würde direkt auf diesem Silikat wachsen [89]. Dieser Interpretation stehen allerdings die umfangreichen XPS-, XRD- und XSW-Untersuchungen von Flege *et al.* gegenüber, die das epitaktische Wachstum von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  auf Si(111) nachgewiesen und charakterisiert haben [14].

Ferner konnte gezeigt werden, dass auch bei dreißigminütiger Nachoxidation bei Drücken im Bereich von  $5 \times 10^{-3}$  mbar und Substrattemperaturen von  $700^\circ\text{C}$  kein Übergang des  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  beobachtet werden konnte. Auch hier stellt sich ein starker Kontrast zur Literatur ein. Preisler *et al.* beobachteten bereits bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-5}$  mbar nach 30 min einen fast vollständig oxidierten  $\text{CeO}_2$ -Film ( $\text{CeO}_{1.93}$ ), dabei wurde die  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration durch die Anpassung des Ce3d-Spektrums vorgenommen [66]. Aus den Ergebnissen der Diplomarbeit von Jan Höcker [88] lässt sich schließen, dass dieser Kontrast durch unterschiedlich gute Kristallinität der Ceroxid-Filme hervorgerufen werden könnte. Im Rahmen der genannten Diplomarbeit wurde die Nachoxidation von Ceroxid-Filmen mit und ohne vorheriger Passivierung der freien Bindungen der Si(111)-Oberfläche mit Chlor systematisch mittels XRD und XPS untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Nachoxidation des Ceroxid-Films signifikant von der kristallinen Ordnung des Ceroxid-Films abhängt. So wurden bei der Nachoxidation von Proben hoher Kristallinität an Atmosphäre deutlich höhere  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteile beobachtet, als bei Proben niedriger Kristallinität [88].

Da  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  25% weniger Sauerstoff enthält als  $\text{CeO}_2$ , ist aufgrund des Konzentrationsgefälles eigentlich zu erwarten, dass sich eine homogene Verteilung der Sauerstoffkonzentration ausbildet. Stattdessen konnte mit Hilfe der  $\Theta$ -abhängigen Tiefenprofilierung (Abb. 4.11) gezeigt werden, dass die Phasenseparation zwischen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  im Ceroxid-Film in vertikaler Richtung verläuft. D.h. es bildet sich ein Schichtsystem, bei dem die  $\text{Ce}^{4+}$ -Schicht auf einer  $\text{Ce}^{3+}$ -Schicht wächst. Wie schon in der Diplomarbeit von Jan Höcker [88], wird hier vermutet, dass die Grenzfläche zwischen den beiden Oxidphasen nicht scharf ist.

Um eine mögliche Erklärung für die beschriebene vertikale Phasenseparation zu liefern, soll im Folgenden auf das TEM-Bild aus Abb. 4.13 eingegangen werden. Aus diesem lässt sich erkennen, dass sich zunächst eine ungeordnete Ceroxid-Schicht ausbildet. Es wird angenommen, dass die Unordnung durch die Bildung von Silikat-Spezies an der Si(111)-Grenzfläche zustande kommt. Für diese These sprechen Wachstumsexperimente an Cl-passivierten Si(111)-Oberflächen, bei denen das Chlor die Reaktionskinetik zwischen Cer(-Oxid) und Silizium hemmt



**Abbildung 4.13:** TEM-Bild eines auf Si(111) gewachsenen 6 nm dicken Ceroxid-Films. Deutlich zu erkennen ist der Übergang von einer ungeordneten zu einer polykristallinen Struktur. (Aufgenommen durch Marco Schowalter an der Universität Bremen.)

und  $\text{Ce}^{3+}$  mit hoher kristalliner Ordnung aufwächst [14]. Ferner zeigen XPS-Experimente mit Wasserstoff-passivierten Si(111)-H-(1×1)-Oberflächen, dass sich die  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase bereits nach einer Schichtdicke von  $5.6 \text{ \AA}$  ausbildet [4] und nicht erst nach 2.4 nm, wie im hier gezeigten Fall der unpassivierten Si(111)-Oberfläche. Mit wachsender Schichtdicke nimmt der Einfluss des Silikats auf die Kristallinität der Ceroxid-Schicht ab, sodass diese sich ab einer kritischen Schichtdicke ausprägen kann. Dies deckt sich mit RHEED-Experimenten von Inoue *et al.*, die für Schichtdicken von 200 nm eine vergleichsweise gute kristalline Struktur beobachten konnten [78].

Die beschriebene vertikale Phasenseparation könnte sich somit auf Grundlage der o.g. Ergebnisse aus der Diplomarbeit von Jan Höcker erklären lassen: Während der Oxidation werden Sauerstoff-Fehlstellen im kristallinen Teil der Ceroxid-Schicht aufgefüllt und eine  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase kann sich ausbilden. Hingegen erfährt

## 4. CEROXID

---

die ungeordnete Schicht keine signifikante Oxidation und verbleibt in der  $\text{Ce}^{3+}$ -Phase.

### 4.2.3 Ce3d-Superpositionsmethode

Die Analyse des O1s Spektrums ist eine schnelle und effiziente Methode, um die  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen eines gegebenen Systems zu bestimmen. Aufgrund der notwendigen hohen Auflösung, ist diese Methode jedoch nur Synchrotronstrahlungsquellen und Laboranlagen mit Drehanode und Monochromatoren vorbehalten. Eine andere von Romeo *et al.*[65] vorgeschlagene und in der Literatur [4, 66, 90] oft verwendete Methode, ist die Anpassung des Ce3d-Spektrums des Ceroxids durch eine Kombination der vier  $\text{Ce}^{3+}$ -Peaks  $v_0$  und  $v'$  ( $u_0, u'$ ), und den sechs  $\text{Ce}^{4+}$ -Peaks  $v, v'$  und  $v'''$  ( $u, u'$  und  $u'''$ ). Aufgrund der hohen Zahl von Peaks und offener Parameter, erweist sich diese Methode als schwer handhabbar und unzuverlässig. Die Superpositionsmethode phasenreiner Spektren, die im folgenden vorgestellt werden soll, ist die Standardmethode bei der Auswertung von XANES-Daten (*X-ray absorption near edge structure spectroscopy*) und wurde bereits qualitativ von Orłowski *et al.*[91] für EuS XPS Spektren angewandt. Bei der Superpositionsmethode wird das Spektrum eines beliebigen Cer-Mischoxids  $S(\text{Ce}^{z+})$  über die Gleichung

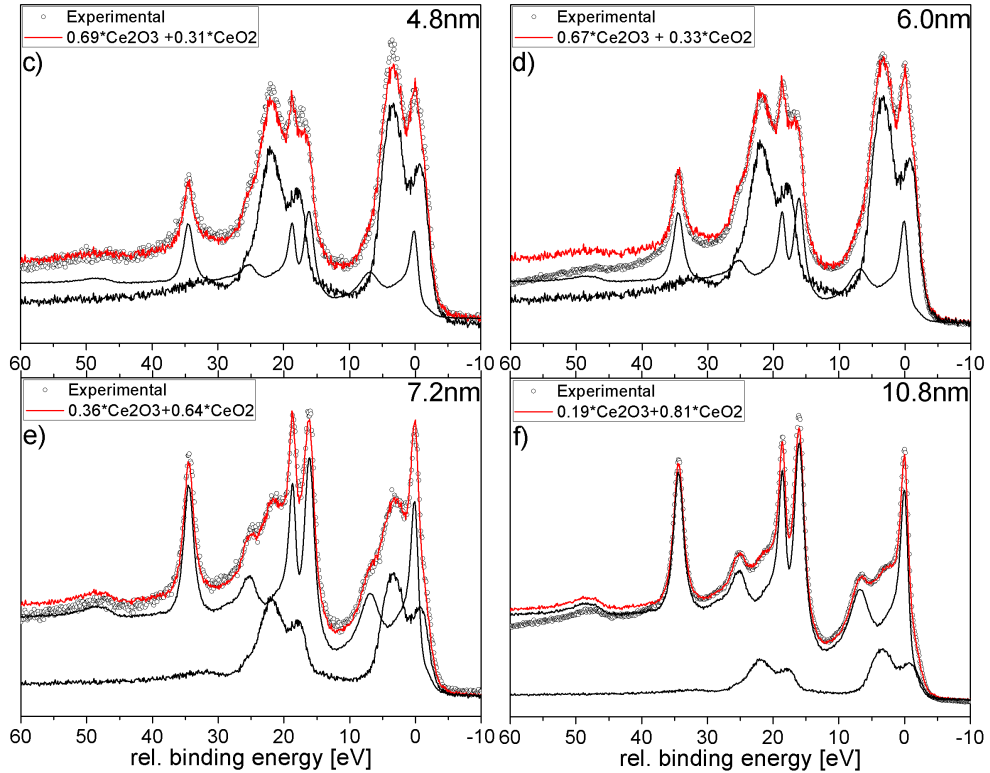
$$S(\text{Ce}^{z+}) = x * S(\text{Ce}^{3+}) + (1 - x) * S(\text{Ce}^{4+}), \quad x \in [0, 1] \quad (4.6)$$

angepasst. Dabei sind  $S(\text{Ce}^{3+})$  und  $S(\text{Ce}^{4+})$  die Spektren der reinen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  Phase.  $x$  ist der Konzentrationsparameter der  $\text{Ce}^{3+}$ -Phase. Abb. 4.14a-d zeigen die Anpassung der Spektren c-f aus Abb. 4.8 *rechts* durch die Phasenreinen Ce3d-Spektren aus Abb. 4.8a und 4.8h. Während die spektrale Form sehr gut angepasst werden kann, ist eine Diskrepanz im strukturlosen Untergrund im Bereich hoher Bindungsenergien zu erkennen. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass die zur Superposition verwendeten Spektren unterschiedlichen Schichtdicken angehören.

In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse der Analyse des O1s-Spektrums und die der Superpositionsmethode gegenübergestellt. Beide Methoden zeigen im Rahmen der Fehlerwerte eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Konzentrationen. Die angegebenen Fehlerwerte sind über die  $\chi^2$ -Methode ( $\chi^2 = \sum_{j=1} \frac{(N_j - n_{0j})}{n_{0j}}$ ) berechnet worden. Dabei sind  $N_j$  die experimentell bestimmten Datenpunkte und  $n_{0j}$  die Datenpunkte der angepassten Kurve. D.h. der Gewichtungsfaktor  $x$  wird variiert, bis der Wert von  $\chi^2$  sich um Eins ändert.

Die vorgestellte Methode der Superposition reiner Spektren hat zwei Vorteile im Vergleich zur Anpassung der Spektren durch einzelne Komponenten:

## 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$



**Abbildung 4.14:** Durch Anwendung der Superpositionsmethode können die Spektren c-f) aus Abb. 4.8 angepasst und das Konzentrationsverhältnis der beiden Stöchiometrien  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  bestimmt werden. Die Abweichung der theoretischen und experimentellen Kurven auf Seiten hoher Bindungsenergien ist durch unterschiedliche Schichtdicken bedingt, wie im Text beschrieben. In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung durch die Superpositionsmethode denen der O1s-Analyse, gegenübergestellt.

- (i) Der Einfluss des spektralen Untergrunds fließt durch die Superpositionsmethode direkt in die Anpassung des zu untersuchenden Spektrums ein. Damit ist bis auf eine Intensitätsnormierung keine weitere Korrektur der Spektren notwendig.
- (ii) Auch bei geringem Auflösungsvermögen, wie es bei konventionellen Laboranlagen üblich ist, erlaubt die Superpositionsmethode, aufgrund der signifikanten Form der Ce3d-Spektren der einzelnen Oxidphasen, eine sehr genaue Bestimmung der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen.

Bisher wurde die unterschiedliche Informationstiefe von O1s- und Ce3d-Elektronen unberücksichtigt gelassen. Bei einer Anregungsenergie von 3000 eV beträgt die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  von O1s-Photoelektronen  $27.4 \text{ \AA}$  und die

## 4. CEROXID

S	O1s			Ce3d			
	d[nm]	Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Fehler	Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Fehler
c)	4.8	0.71	0.29	±0.05	0.69	0.31	±0.02
d)	6.0	0.67	0.33	±0.05	0.68	0.32	±0.02
e)	7.2	0.41	0.59	±0.05	0.36	0.64	±0.02
f)	10.8	0.21	0.79	±0.05	0.19	0.81	±0.02

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung durch die O1s-Analyse und durch die Superpositionsmethode.

von Ce3d-Photoelektronen 22.0 Å (Anhang A).<sup>1</sup> Jedoch blieb der Vergleich der O1s- und Ce3d-Daten die höhere Tiefenempfindlichkeit des O1s-Signals unberücksichtigt, weil die zum Test der Superpositionsmethode herangezogenen Spektren zu Ceroxid-Filmen gehören, deren Schichtdicke dünn genug sind, um ein Signal vom Si-Substrat aufzunehmen. So konnte gewährleistet werden, dass sowohl O1s- als auch Ce3d-Spektren Informationen aus dem gesamten Film beinhalten.

Im Prinzip ist diese Methode auf ein beliebiges System, das in unterschiedlichen Stöchiometrien existieren kann, anwendbar. Grundvoraussetzung ist jedoch die Möglichkeit, jede potenziell mögliche Stöchiometrie nachweisbar in Reinform herstellen und untersuchen zu können.

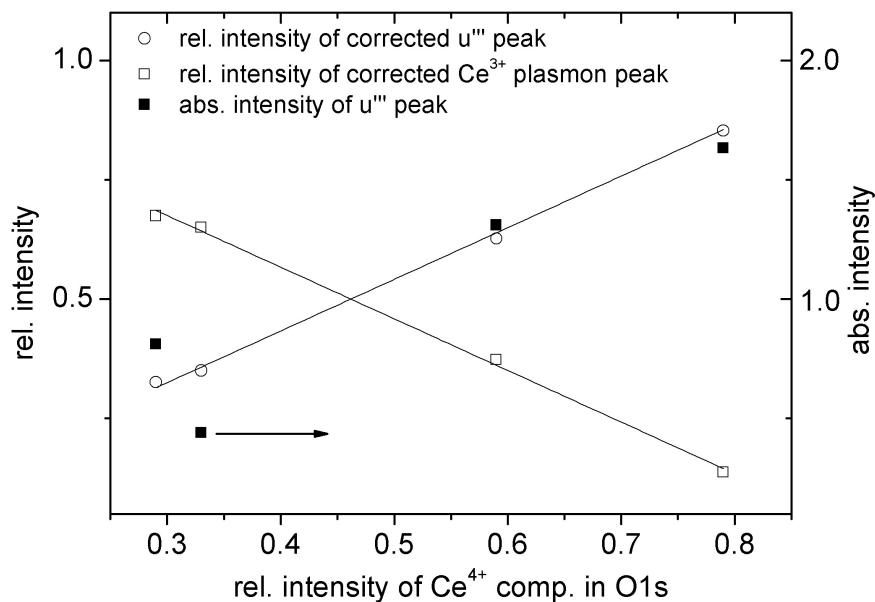
Romeo *et al.* fanden bei temperaturabhängigen Reduktionsexperimenten an CeO<sub>2</sub> heraus, dass die Intensität des  $u'''$ -Peaks sich nicht linear zur Ce<sup>4+</sup>-Konzentration verhält und eine Analyse des relativ freistehenden  $u'''$  Peaks zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration damit nicht möglich ist. Die Autoren begründen diesen Effekt wie folgt: Rechnungen von A. Kotani zeigen, dass die Intensität der 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>-Endzustandskonfiguration ( $u'''$ -Peak) steigt, wenn die Hybridisierungsenergie kleiner wird. Da die Hybridisierungsenergie in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kleiner als in CeO<sub>2</sub> ist, wirkt die Zunahme der Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration während der thermischen Reduktion des CeO<sub>2</sub> dem Intensitätsverlust des  $u'''$ -Peak entgegen [65].

Diesem Ansatz steht aber die Tatsache gegenüber, dass Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keinen 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>-Endzustand besitzt, der mit dem 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>-Endzustandsspeak  $u'''$  interferieren könnte. Es bleibt also zu klären, wodurch das nicht-lineare Verhalten der  $u'''$ -Komponente während der thermischen Reduktion des CeO<sub>2</sub> hervorgerufen wird.

Im Folgenden soll die beschriebene Superpositionsmethode angewandt werden,

<sup>1</sup>Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  wurde am Institut Atomki in Debrecen/Ungarn mittels EPES experimentell für CeO<sub>2</sub> und PrO<sub>2</sub> bestimmt. Die Ergebnisse sind im Anhang A diskutiert.

## 4.2 Wachstum und Oxidation von $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$



**Abbildung 4.15:**  $u'''$  Intensität der Ce3d-Spektren aus Abb. 4.8c-f) mit Untergrundkorrektur (Kreise) und ohne Untergrundkorrektur (schwarze Quadrate). Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Romeo *et al.* weisen die Daten auf ein lineares Verhalten der  $u'''$ -Intensität hin, wenn die Intensität des  $\text{Ce}^{3+}$  Plasmons berücksichtigt wird. Zum Vergleich ist auch die Intensität des  $\text{Ce}^{3+}$ -Plasmons dargestellt (weiße Quadrate).

um die Abhängigkeit der  $u'''$ -Intensität von der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration zu untersuchen.

Der Vergleich zwischen dem Ce3d-Spektren aus Abb. 4.8 a und 4.8 h zeigt, dass das Plasmon der  $\text{Ce}^{3+}$ -Region im Bereich des  $u'''$ -Peaks des  $\text{Ce}^{4+}$  liegt und damit einen signifikanten Einfluss auf die Intensität des  $u'''$ -Peaks haben kann. Die Lage der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Plasmonen sind in Abb. 4.8rechts durch Pfeile dargestellt. Die Plasmonen des  $\text{Ce}^{4+}$ -Spektrums werden in Abschnitt 4.4.2 im Rahmen der resonanten HAXPES charakterisiert.

In Abb. 4.15 sind die absolute und partielle  $u'''$ -Intensität als Funktion der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration für die Spektren c-f aus Abb. 4.8 rechts aufgetragen. Aus Gründen der Vollständigkeit ist auch die Intensität des  $\text{Ce}^{3+}$ -Plasmons dargestellt.

Der Verlauf der absoluten Intensität des  $u'''$ -Peaks nimmt im Bereich hoher  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen einen linearen Charakter an. Dagegen scheint es im Bereich niedriger  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentrationen einen nicht linearen Zusammenhang zu geben. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Romeo *et al.* [65], die ein lineares Verhal-

## 4. CEROXID

---

ten für  $\text{CeO}_2$  Konzentrationen von mehr als 70% beobachten. Im Vergleich dazu verläuft die partielle  $u'''$ - Intensität über alle  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration hinweg linear. Es lässt sich also schließen, dass keine offensichtliche Korrelation der Hybridisierungszustände der einzelnen Oxidphasen existiert, wie es von Romeo *et al.* postuliert wurde [65] und dass insbesondere bei Systemen mit niedrigem  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteil (hohem  $\text{Ce}^{3+}$ -Anteil) die Intensität des  $\text{Ce}^{3+}$  Plasmons nicht vernachlässigt werden darf, wenn man den  $u'''$ -Peak zur Bestimmung der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration nutzen will. Dadurch kann auch erklärt werden, weshalb Shyu *et al.* [70] und Hoang *et al.* [71] bei der Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration im Bereich niedriger  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteile Fehler von mehr als 10% abschätzen mussten.

### 4.2.4 Fehlerdiskussion

Für die sukzessive Deposition von Ceroxid, musste die Probe nach jedem Depositionsschritt in die Präparationskammer transferiert werden. Da dabei jedes Mal Kraft auf den Manipulator der Spektrometerkammer ausgeübt wird, kann nicht gewährleistet werden, dass Messwinkel und Position reproduzierbar sind. Aufgrund dessen erweist sich eine Abschätzung des Fehlers für die ermittelte Schichtdicke als schwierig, denn auch die Nutzung einer Goldreferenz in elektrischem Kontakt zur Probe stellt aufgrund der Ceroxiddeposition ein Problem dar. Deshalb wird den durch Röntgenreflektrometrie ermittelten Schichtdicken eine höhere Genauigkeit beigemessen. Die durch XRR bestimmte Schichtdicke beträgt  $2.93 \text{ nm} \pm 0.46 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich ein prozentualer Fehler von 15.7% für die Schichtdicken der gewachsenen Ceroxid-Filme.

Bei der Superpositionsmethode von Ce3d-Spektren ist zu berücksichtigen, dass die einzelnen Spektren aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken verschiedene Intensitätsbeiträge durch den Untergrund erfahren. Dies erschwert die Anpassung der Mischoxidspektren durch die Superposition der reinphasigen Spektren auf Seiten hoher Bindungsenergie, wo der spektrale Untergrund eine signifikante Rolle spielt. Dadurch wird das Ergebnis eines  $\chi^2$ -Tests zur Bestimmung des Fehlers verfälscht. Um dem entgegen zu kommen, kann der Untergrund bereits kurz hinter dem letzten Peak auf Seiten hoher Bindungsenergie abgeschnitten werden. Der für  $x$  ermittelte Fehler liegt in allen Fällen bei  $\pm 0.02$  und ist in Tabelle 4.3 vermerkt.

Durch den Vergleich der O1s- und Ce3d-Evolution aus Abb. 4.8 lässt sich eine Grenze für die Anwendbarkeit der Superpositionsmethode auf das Ceroxid-3d-Spektrum ableiten. Der Vergleich der O1s- und Ce3d-Evolution aus Abb. 4.8 zeigt, dass  $\text{CeO}_2$ -Konzentrationen von weniger als 6% zwar im O1s-Spektrum



auflösbar sind, allerdings keinen signifikanten Einfluss auf die spektrale Form des Ce<sup>3+</sup>-Spektrums haben. Folglich ist die Anwendung der Superpositionsmethode auf Ceroxidssysteme mit einer Ce<sup>4+</sup>-Konzentrationen von mehr als 6 % beschränkt.

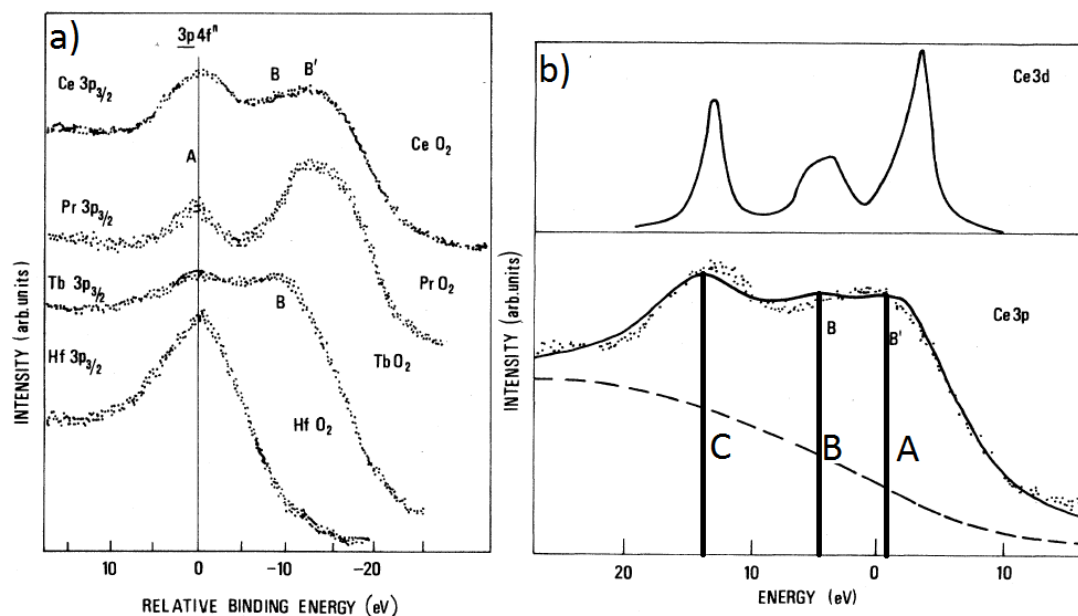
### 4.3 Charakterisierung des Ce3p<sub>3/2</sub> und Ce2p<sub>3/2</sub> Spektrums

Um die Endzustandskonfigurationen des Ce2p-Spektrums des CeO<sub>2</sub> zu identifizieren, wird dieses zunächst mit dem Ce3p-Spektrum des CeO<sub>2</sub> verglichen, für das es bereits in der Literatur ausführliche Rechnungen auf Grundlage des Anderson-Modells gibt. In diesem Kontext werden dann die wesentlichen Unterschiede des Ce3p- und Ce2p-Spektrums herausgearbeitet und deren Ursache erklärt.

In Abschnitt 2.4.4.2 wurde der Einfluss von Multiplett-Kopplungen auf die Form von XPS-Spektren diskutiert. Diese führen zu der relativ komplizierten Struktur des Ce3d-Spektrums und damit zu den bereits diskutierten Problemen bei der Auswertung im Rahmen der Konzentrationsbestimmung der beiden Oxidphasen. Da die Spin-Orbit-Aufspaltung zwischen Ce2p<sub>3/2</sub> (6164 eV) und Ce2p<sub>1/2</sub> (5723 eV) ca. 440 eV beträgt, ist im Gegensatz zum Ce3d-Spektrum keine Überlagerung der beiden Regionen zu erwarten, was eine quantitative Auswertung erleichtern könnte. Ein weiteres Ziel dieses Abschnitts ist somit das Ce2p-Spektrum des Ce<sup>3+</sup> und Ce<sup>4+</sup> erstmalig experimentell zu charakterisieren und qualitativ zu überprüfen, ob die von Romeo *et al.* [65] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration für das Ce2p-Spektrum Anwendung findet.

Von der spektroskopischen Warte aus spielt der Vergleich von Photoelektronenspektren unterschiedlich tiefer Orbitale bei der Interpretation theoretischer Rechnungen eine fundamentale Rolle. So zeigten Herbst und Wilkins [93], dass die Coulomb-Wechselwirkung  $U_{fc}$  verschieden für verschiedene Orbital-Niveaus sein kann. Dadurch können auch die Aufspaltungen der zugehörigen XPS-Spektren untereinander unterschiedlich aussehen. Um die Konsistenz des Anderson-Modells, das bereits von Kotani *et al.* [20, 22, 36, 38, 94] für die theoretische Beschreibung von 3d- und 4d-Spektren ( $l = 2$ ) von Seltenerd-Oxiden und -Legierungen verwendet wurde, für die Anwendung auf Orbitale mit anderen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  zu testen, wendeten Bianconi *et al.* [92] das Anderson-Modell an, um 3p<sub>3/2</sub>-Spektren ( $l = 1$ ) des CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, TbO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> zu berechnen. Abb. 4.16 a zeigt den Vergleich der 3p<sub>3/2</sub>-Spektren des CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, TbO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> und Abb. 4.16 b zeigt den Vergleich zwischen Experiment und Rechnung für das Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrum des CeO<sub>2</sub>. Der obere Teil von Abb. 4.16 b zeigt die Rechnung für das

#### 4. CEROXID

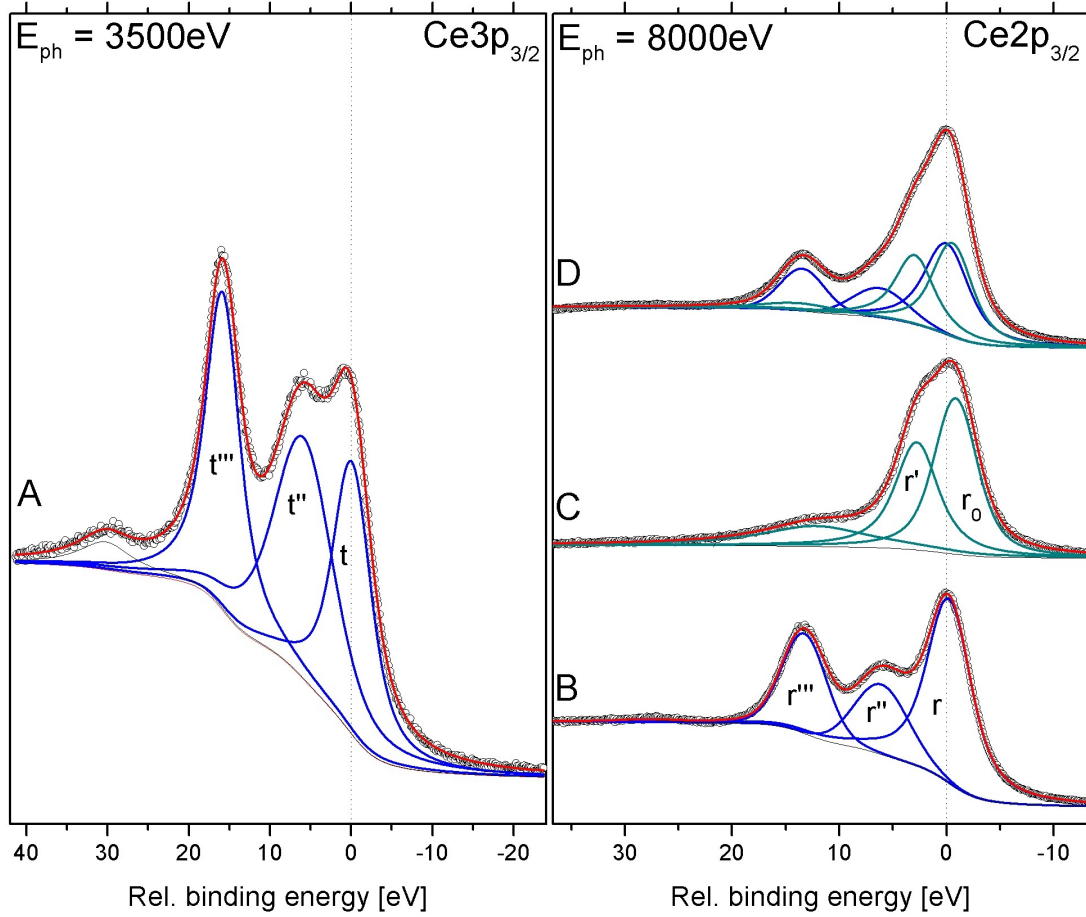


**Abbildung 4.16:** a) Vergleich der  $3p_{3/2}$ -Spektren des  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{TbO}_2$  und  $\text{HfO}_2$ . Die Energie-Achse ist jeweils auf den Peak mit der höchsten Bindungsenergie normiert. b) Nach dem Anderson-Modell berechnetes  $\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$ , ohne Berücksichtigung von Multiplett-Effekten (oben). Die Anwendung auf das  $\text{Ce}3p$ -Spektrum unter Berücksichtigung unterschiedlicher Lebensdauererweiterung  $\Gamma$  zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentellen  $\text{Ce}3p$ -Spektrum (unten) (aus [92]).

$\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$ , wobei Multiplett-Kopplungen vernachlässigt wurden. Um die Rechnungen im Rahmen des Anderson-Modells vom  $\text{Ce}3d$ -Spektrum auf das  $\text{Ce}3p$ -Spektrum zu übertragen (Abb. 4.16 b (unten)), wurde lediglich die Lebensdauererweiterung  $\Gamma$  geändert ( $\Gamma_{3d} = 1$  und  $\Gamma_{3p} = 5$ ). Es zeigt sich, dass die für das  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum ermittelte Energie der Coulomb-Wechselwirkung  $U_{fc}$  für das  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum nur um  $\Delta U_{fc} \leq 1$  von der Wechselwirkungs-Energie ( $U_{fc} = 12.5 \text{ eV}$ ), die für das  $\text{Ce}3d$ -Spektrum ermittelt wurde, abweicht. Ferner zeigt sich, dass das  $3p$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{TbO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  aus den drei Endzuständen A)  $3p4f^{n+2}\underline{L}^2$ , B)  $3p4f^{n+1}\underline{L}$  und C)  $3p4f^n$  besteht. Für das  $\text{Ce}3p$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  sind diese in Abb. 4.16 b markiert. Der relative Abstand zwischen den Endzuständen A und B beträgt  $5.37 \text{ eV}$ , der Abstand zwischen A und C beträgt  $14.8 \text{ eV}$ .

Abb. 4.17 A zeigt das  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$ , gemessen an der BW2-Strahlung, bei einer Photonenenergie von  $3500 \text{ eV}$ . Im Gegensatz zum experimen-

### 4.3 Charakterisierung des $\text{Ce}3p_{3/2}$ und $\text{Ce}2p_{3/2}$ Spektrums



**Abbildung 4.17:** Aus dem Vergleich des  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrums des  $\text{CeO}_2$  (A) mit den Endzustandsbeiträgen  $t$ ,  $t''$  und  $t'''$  lassen sich die Endzustandsbeiträge  $r$ ,  $r''$  und  $r'''$  des  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektrums (B) identifizieren (siehe Text). Die Anpassungsparameter der  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektren des  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (C) werden über eine selbstkonsistente Anpassung mit dem  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Mischoxids (C) ermittelt. Die Anpassungsparameter sind in Tab. 4.4 gelistet.

tellen  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum aus Abb. 4.16 b ist eine eindeutige Aufpaltung in drei Peaks zu erkennen. Diese werden in Anlehnung an die Nomenklatur des  $\text{Ce}3d$ -Spektrums  $t$ ,  $t''$  und  $t'''$  genannt und werden unter Berücksichtigung der o.g. Rechnungen von Bianconi *et al.* [92] [92] den Endzustandskonfigurationen  $3p4f^{n+2}\underline{L}^2$ ,  $3p4f^{n+1}\underline{L}$  und  $3p4f^n$  zugeordnet. Die relative Intensität  $I(t)$  von  $t''$  und  $t'''$  beträgt

$$\left. \begin{array}{l} I(t'') = 1.29 * I(t) \\ I(t''') = 1.08 * I(t) \end{array} \right\} \Rightarrow I(t'') = 0.83 * I(t'''). \quad (4.7)$$

## 4. CEROXID

---

Der relative Abstand von  $t''$  und  $t'''$  zu  $t$  beträgt 5.95 eV und 15.92 eV und weicht damit um +0.58 eV (+10.8%) und +14.12 eV (+7.5%) vom theoretisch bestimmten Wert ab. Die Abweichung könnte sich damit erklären lassen, dass bei der Rechnung von Bianconi *et al.* [92] [92] keine Multiplett-Kopplungen der offenen 3p-Schale mit den Elektronen der 4f-Schale berücksichtigt werden. Wie im Folgenden diskutiert wird, müssen die Multiplett-Kopplungen jedoch berücksichtigt werden, um die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Ce3p- und Ce2p-Spektrum des CeO<sub>2</sub> zu verstehen [95].

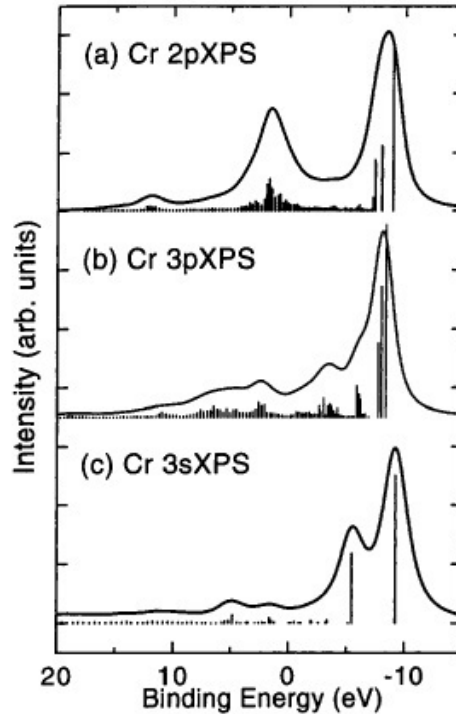
Abb. 4.17 B zeigt das zu Spektrum h in Abb. 4.8 *rechts* korrespondierende Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des CeO<sub>2</sub>. Wie auch das Ce3p-Spektrum, besteht das Ce2p-Spektrum aus drei Komponenten, die mit  $r$ ,  $r''$  und  $r'''$  bezeichnet werden. Die Bindungsenergieabstände von  $r''$  und  $r'''$ , relativ zu  $r$ , betragen 6.31 eV und 13.50 eV. Im Vergleich zu den Peaks  $r''$  und  $r'''$  des Ce3p-Spektrums weichen diese Werte um +0.36 eV und -2.42 eV ab. Der Hintergrund wurde durch eine Shirley-Routine angepasst. Die Intensitätsverhältnisse betragen

$$\left. \begin{array}{l} I(r'') = 0.37 * I(r) \\ I(r''') = 0.45 * I(r) \end{array} \right\} \Rightarrow I(r'') = 0.82 * I(r'''). \quad (4.8)$$

Dabei sind  $I(r)$ ,  $I(r'')$  und  $I(r''')$  die Intensitäten der Peaks  $r$ ,  $r''$  und  $r'''$ . Der Vergleich mit Abb. 4.17 A weist signifikante Unterschiede in der relativen Intensität der einzelnen Peaks auf. Der Vergleich zwischen Gleichung 4.8 und 4.7 zeigt, dass das Verhältnis zwischen den Komponenten  $r''$  und  $r'''$  im Fall des Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrums und den Komponenten  $t''$  und  $t'''$  im Fall des Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrums mit 0.82 und 0.83 näherungsweise konstant ist, während die Intensitäten relativ zum Peak  $r$  bzw.  $t$  signifikant voneinander abweichen. Es lässt sich schließen, dass es beim Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrum im Vergleich zum Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrum nur eine Änderung der Intensität des dem 4f<sup>2</sup>-Endzustand zugeordneten Peaks gibt. Die gleichen Werte erhält man bei einem Vergleich der Ce2p<sub>1/2</sub>- und Ce3p<sub>1/2</sub>-Spektren.

Ähnliche Unterschiede zwischen 2p- und 3p-Spektren wurden von Uozumi *et al.* für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet und auf Grundlage des SIAM simuliert [95]. Abb. 4.18 zeigt den Vergleich simulierter Cr2p-, Cr3p- und Cr3s-Spektren. Das Cr2p-Spektrum (Abb. 4.18 a) besteht aus einer Spin-Orbit-Aufspaltung von 9.7 eV und zusätzlichen Endzustandsbeiträgen durch Ladungstransfereffekte (CT). Die Spin-Orbit-Aufspaltung des Cr3p-Spektrums ist in guter Näherung vernachlässigbar und das Spektrum in Abb. 4.18 b besteht hauptsächlich aus Endzustandsbeiträgen aus Ladungstransfereffekten und 3p3d-Multiplett-Aufspaltungen. Natürlich lässt sich aufgrund der geringen Spin-Orbit-Aufspaltung des Cr3p-Spektrums keine Aussage darüber treffen, ob es einen signifikanten Unterschied zwischen dem Cr2p<sub>3/2</sub>- und Cr3p<sub>3/2</sub>-Spektrum gibt, allerdings zeigen die Rechnungen eindeutig, dass das

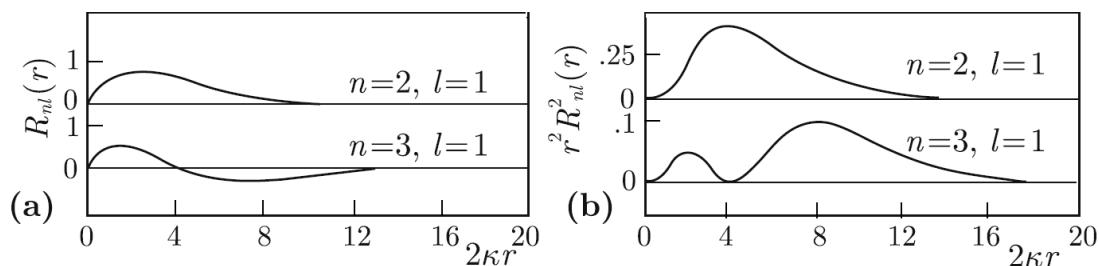
### 4.3 Charakterisierung des $\text{Ce}3p_{3/2}$ und $\text{Ce}2p_{3/2}$ Spektrums



**Abbildung 4.18:** Vergleich experimenteller und berechneter 2p- und 3p-Spektren des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die unterschiedliche Form des Cr2p- und Cr3p-Spektrums ist darauf zurückzuführen, dass zur Beschreibung von Cr3p-Spektren zusätzliche Multiplett-Effekte berücksichtigt werden müssen, während zur Beschreibung des Cr2p-Spektrums Ladungstransfereffekte ausreichen (aus [95]).

Cr $3p_{3/2}$ -Spektrum deutlich stärker durch Intensitätsbeiträge von Multiplett-Aufspaltungen beeinflusst wird [95]. Demnach könnten solche Multiplett-Aufspaltungen auch im Fall des  $\text{CeO}_2$  für den signifikanten Unterschied der Ce2p- und Ce3p-Spektren verantwortlich sein. Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 gezeigt, resultieren Multiplett-Aufspaltungen durch die Überlagerung von Wellenfunktionen offener Orbitale. Aufgrund gleicher Drehimpulsquantenzahl ( $l = 2$ ) des 2p- und 3p-Orbitals ist der Winkelanteil der Wellenfunktion für beide Orbitale identisch. Unterschiede können sich somit nur durch den Radialteil  $R_{nl}$  der Wellenfunktion ergeben, der für das 2p-Orbital gleich zwei und für das 3p-Orbital gleich drei ist. Abb. 4.19 zeigt die radiale Wellenfunktion  $R_{nl}(r)$  für ein anziehendes wasserstoffähnliches Coulomb-Potenzial mit  $Z = 1$  und die dazugehörige radiale Wahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 R_{nl}^2$ . 2p-Orbitale haben die Quantenzahlen  $n = 2$  und  $l = 1$ . Hingegen haben 3p-Orbitale die Quantenzahlen  $n = 3$  und  $l = 1$ . Deshalb besitzt die

#### 4. CEROXID



**Abbildung 4.19:** a) Radiale Wellenfunktion  $R_{nl}$  für das wasserstoff-ähnliche Coulomb-Potenzial mit  $Z = 1$ . b) Wahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 R_{nl}^2$ . Für Elemente mit höherer Ordnungszahl  $Z$  können diese anders aussehen (aus [26]).

radiale Wahrscheinlichkeitsdichte des 3p-Orbitals im Fall des Coulomb-Potenzials mit  $Z = 1$  ein zusätzliches Maximum im Gegensatz zum 2p-Orbital. Dadurch entstehen bei der Überlagerung mit den lokalisierten 4f-Wellenfunktionen signifikante Unterschiede in der Struktur der 2p- und 3p-Spektren. Für Elemente mit höherer Ordnungszahl  $Z$  wie Cer (58) und Praseodym (59) kann die radiale Wellenfunktion  $R_{nl}(r)$  von der in Abb. 4.19 dargestellten Form abweichen, sodass detailliertere Informationen über den Einfluss der Wechselwirkung zwischen dem Radialteil der 2p- und 3p-Wellenfunktionen und den lokalisierten 4f-Zuständen des Ce und Pr nur aus theoretischen Berechnungen gewonnen werden können.

Abb. 4.17 C zeigt das  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{Ce}^{3+}$ . Das Spektrum besteht im Wesentlichen aus zwei Peaks, die, wie schon im Fall des  $\text{Ce}3p$ - und  $\text{Ce}2p$ -Spektrums des  $\text{CeO}_2$ , in Anlehnung an die Nomenklatur des  $\text{Ce}3d$ -Spektrums,  $r_0$  und  $r'$  genannt werden. Ihr relativer energetischer Abstand beträgt 3.62 eV. Dabei beträgt die Intensität von  $r'$  75% der  $r_0$ -Intensität. Dies steht im Gegensatz zum  $\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{Ce}^{3+}$  aus Abb. 4.8 a, bei dem das Verhältnis zwischen  $v'$  und  $v$  2.8 beträgt. Zur Erinnerung: Die Aufspaltung des  $\text{Ce}3d$ -Spektrums des  $\text{Ce}^{3+}$  kommt durch die Besetzung des 4f-Niveaus durch ein zusätzliches Elektron aus dem O2p-Valenzband zustande (Abschnitt 2.5). Da die Kopplungseffekte bei d-Orbitalen aufgrund der Übergangsregeln viel stärker zum Tragen kommen, lässt sich dieser Unterschied nur dadurch erklären, dass im  $\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{Ce}^{3+}$  der  $v'$  Peak mit Multiplett-Strukturen des  $v_0$  Peaks überlagert wird. Dieser Ansatz könnte auch die im Vergleich zum  $v_0$  Peak breitere Struktur des  $v'$  Peaks erklären.

Abb. 4.17 D zeigt das  $\text{Ce}2p$ -Spektrum eines  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Mischoxids. Für die Anpassung wurden die Parameter der Spektren B und C festgehalten und die Intensitäten von  $r_0$  und  $r$  freigegeben. Die relativen Intensitätsverhältnisse  $r_0/r'$ ,  $r/r''$  und  $r/r'''$  wurden konstant gehalten. Aus der Anpassung des Spektrums (Abb. 4.17 D) lässt sich ermitteln, dass der relative Abstand zwischen  $r$  und  $r_0$

## 4.4 Untersuchung des CeO<sub>2</sub> mittels resonanter HAXPES

Ce3p <sub>3/2</sub>		$t$	$t''$	$t'''$		
rel. BE posi. [eV]		0	+5.95	+15.92		
Gaussian width [eV]		3.0	5.2	2.4		
Lorentzian width [eV]		4.0	4.88	3.9		
Ce2p <sub>3/2</sub>		$r_0$	$r'$	$r$	$r''$	$r'''$
rel. BE posi. [eV]	-0.54	+3.08	0	+6.31	13.50	
Gaussian width [eV]	3.24	2.15	2.80	5.78	4.54	
Lorentzian width [eV]	2.54	3.76	3.28	0.34	0.65	

**Tabelle 4.4:** Anpassungsparameter für das Ce3p<sub>3/2</sub>- und Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des Ceroxids. Die absolute Bindungsenergieposition des Ce3p<sub>3/2</sub>- und Ce2p<sub>3/2</sub>-Peaks liegt laut dem *x-ray data booklet* bei 1187 eV und 5723 eV.

-0.54 eV beträgt. Die relativen Bindungsenergieabstände und Anpassungsparameter für das Ce2p<sub>3/2</sub>- und Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrum sind in Tab. 4.4 gegenübergestellt. Für den Ce<sup>3+</sup>-Anteil ergibt sich eine Konzentration von 50%±5%. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der aus dem entsprechenden O1s-Spektrum extrahierten Ce<sup>3+</sup>-Konzentration von 51% ±5%, überein.

Im Fall des Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrums scheint die von Romeo *et al.* [65] vorgeschlagene Methode der Konzentrationsbestimmung durch Linearkombination der einzelnen Komponenten der phasenreinen Oxide erfolgreich anwendbar zu sein. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass für die Bestimmung der Ce<sup>3+</sup>- und Ce<sup>4+</sup>-Konzentration aus dem Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrum lediglich sechs Komponenten benötigt werden. Dies stellt eine starke Vereinfachung gegenüber dem Ce3d-Spektrum dar, für das mindestens zehn Komponenten (vier Ce<sup>3+</sup>- und sechs Ce<sup>4+</sup>-Komponenten) notwendig sind. Ferner weisen die Komponenten des Ce2p-Spektrums keine erkennbaren asymmetrischen Linienformen auf, wie sie z.B. für die Komponente  $v$  des Ce3d-Spektrums des Ce<sup>4+</sup> zu beobachten ist. Diese werden, wie bereits erwähnt durch Muiltplett-Kopplungen hervorgerufen und erschweren die Anpassung des Ce3d-Spektrums zusätzlich.

## 4.4 Untersuchung des CeO<sub>2</sub> mittels resonanter HAXPES

Während der schichtdickenabhängigen Änderung des Ce3d-Spektrums aus Abschnitt 4.2.1, wurden im Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub> zusätzliche Strukturen beob-

## 4. CEROXID

---

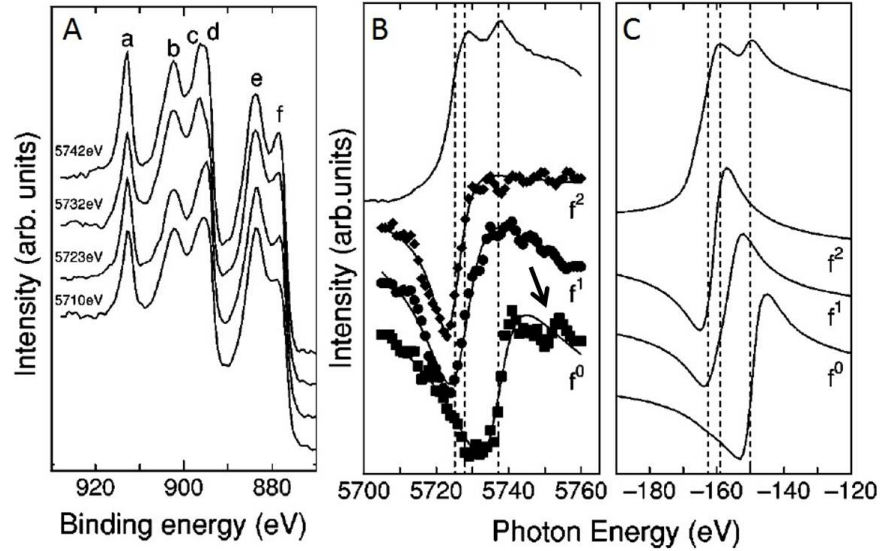
achtet (Pfeile in Abb. 4.8 h), die zum derzeitigen Kenntnisstand bisher nicht in der Literatur diskutiert wurden. In diesem Abschnitt soll die resonante HAXPES angewandt werden, um Informationen über die Natur dieser Strukturen zu gewinnen. Dafür muss allerdings zunächst ein direkter Zusammenhang zwischen der Struktur des  $L_3$ -Absorptionsspektrums und den Endzustandsbeiträgen des Ce3d-Spektrums des  $\text{CeO}_2$ ,  $v, v''$  und  $v'''$  ( $u, u'$  und  $u'''$ ) mit den Konfigurationen  $3d^9 4f^2$ ,  $3d^9 4f^1$  und  $3d^9 4f^0$  hergestellt werden. Dies lässt sich erreichen, indem, wie in Abschnitt 2.3.5 vorgestellt, die Anregungsenergie im Bereich der  $L_3$ -Absorptionskante variiert und gleichzeitig die photonenergieabhängige Intensitäts-Modulation (*Fano-Profile*) der einzelnen Endzustandsbeiträge im Ce3d-Spektrum untersucht wird. Der vorliegende Abschnitt ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden im folgenden Abschnitt 4.4.1 Ce3d-Spektren für 59 Photonenenergiepositionen entlang des  $L_3$ -Absorptionsspektrums ausgewertet und die Intensitäten der einzelnen Endzustandsbeiträge extrahiert. Aus ihnen werden Fano-Profile erstellt, aus denen sich eine Aussage über die Position der Absorptionskanten der einzelnen Endzustandskonfigurationen im  $L_3$ -Absorptionsspektrum treffen lässt. Nachdem die Intensitätsbeiträge zur  $L_3$ -Absorptionskante identifiziert wurden, werden in Abschnitt 4.4.2 die o.g. zusätzlichen Strukturen im Ce3d-Spektrum auf ihre Natur hin untersucht.

### 4.4.1 Untersuchung der $L_3$ -Absorptionskante des $\text{CeO}_2$

Wie bereits erwähnt, erlaubt die resonante HAXPES einen direkten Zusammenhang zwischen Absorptionsspektren und Photoelektronenspektren herzustellen, indem, wie im Folgenden für  $\text{Ce}^{4+}$  gezeigt, die Intensität der Endzustandskonfigurationen  $3d^9 4f^2$ ,  $3d^9 4f^1$  und  $3d^9 4f^0$  als Funktion der Anregungsenergie im Bereich der Ce- $L_3$ -Absorptionskante aufgenommen wird. Durch die Auswertung der so erhaltenen Fano-Profile lassen sich die Positionen der Absorptionskanten der einzelnen Endzustandskonfigurationen im  $L_3$ -Absorptionsspektrum bestimmen. In diesem Abschnitt werden die Fano-Profile aus den Ce3d-Spektren aus Abb. 4.22 extrahiert und die Positionen der Absorptionskanten im  $L_3$ -XAS-Spektrum des  $\text{CeO}_2$  (Abb. 4.21) bestimmt. Dabei wird die Phasenreinheit des  $\text{CeO}_2$  durch die in Abschnitt 4.2.1 diskutierte Charakterisierung der O1s-Komponenten verifiziert. Da die Bestimmung der Energiepositionen der Absorptionskanten in Anlehnung an die Experimente von Le Fèvre *et al.* geschieht, die diese Methode zum ersten Mal angewandt haben, um die Absorptionskanten des  $L_3$ -Absorptionsspektrums des  $\text{CeRh}_3$  zu bestimmen, werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse von Le Fèvre *et al.* für  $\text{CeRh}_3$  dargestellt. So kann sich der Leser zunächst ein Bild von



#### 4.4 Untersuchung des CeO<sub>2</sub> mittels resonanter HAXPES

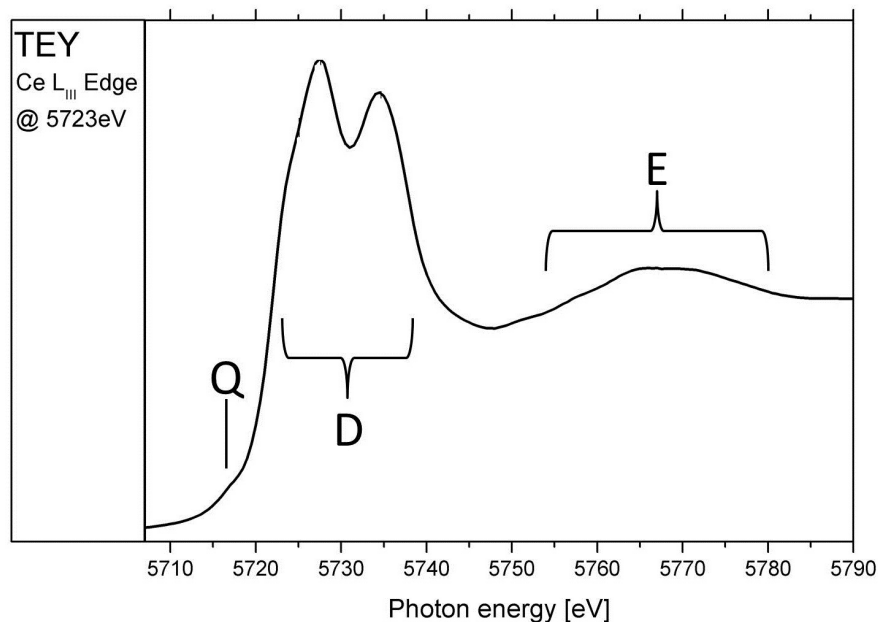


**Abbildung 4.20:** A) Ce3d-Spektren des CeRh<sub>3</sub> bei verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der L<sub>3</sub>-Absorptionskante. B) Photonenergie-abhängige Intensitätsmodulation der Endzustandsbeiträge des Ce3d-Spektrums (Fano-Profile) (aus [62]).

der Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten machen.

Le Fèvre *et al.* [62] nutzten die starken Variationen der Photoemissionswirkungsquerschnitte aus, um die komplizierte Doppelpeakstruktur der L<sub>3</sub>-Absorptionskante des CeRh<sub>3</sub> zu charakterisieren. So wie auch CeO<sub>2</sub>, besitzt CeRh<sub>3</sub> eine Ce<sup>4+</sup>-Valenz. Abb. 4.20 A zeigt wie sich die spektrale Form des Ce3d-Spektrums des CeRh<sub>3</sub>, in Abhängigkeit von der Photonenergie im Bereich der L<sub>3</sub>-Absorptionskante, ändert. Abb. 4.20 B zeigt, wie die Intensität der für Ce<sup>4+</sup> charakteristischen Zustände  $v$ ,  $u''$  und  $u'''$  mit den Endzustandskonfigurationen  $4f^2$ ,  $4f^1$  und  $4f^0$  mit der Photonenergie variiert. Dabei wurde für jeden Punkt in Abb. 4.20 B ein Ce3d-Spektrum aufgenommen und die Intensität der drei genannten Endzustandskonfigurationen durch eine Anpassung der Ce3d-Spektren extrahiert. Die Position der Absorptionskanten der einzelnen Endzustandskonfigurationen lässt sich dann durch eine Anpassung der experimentell gewonnen Fano-Profile durch die Fano-Funktion  $f(q, \Omega) = \frac{(\Omega + q)^2}{\Omega^2 + 1}$  (Gleichung 2.33) bestimmen. Dabei ist hier  $\Omega = \hbar\omega - E_B$ , wobei  $E_B$  die Bindungsenergie der L<sub>3</sub>-Absorptionskante des jeweiligen Endzustands ist. Der  $q$ -Parameter ist ein Asymmetrie-Parameter, dessen Einfluss auf die Form des Fano-Profiles bereits in Abb. 2.4 aus dem Theorie-

## 4. CEROXID



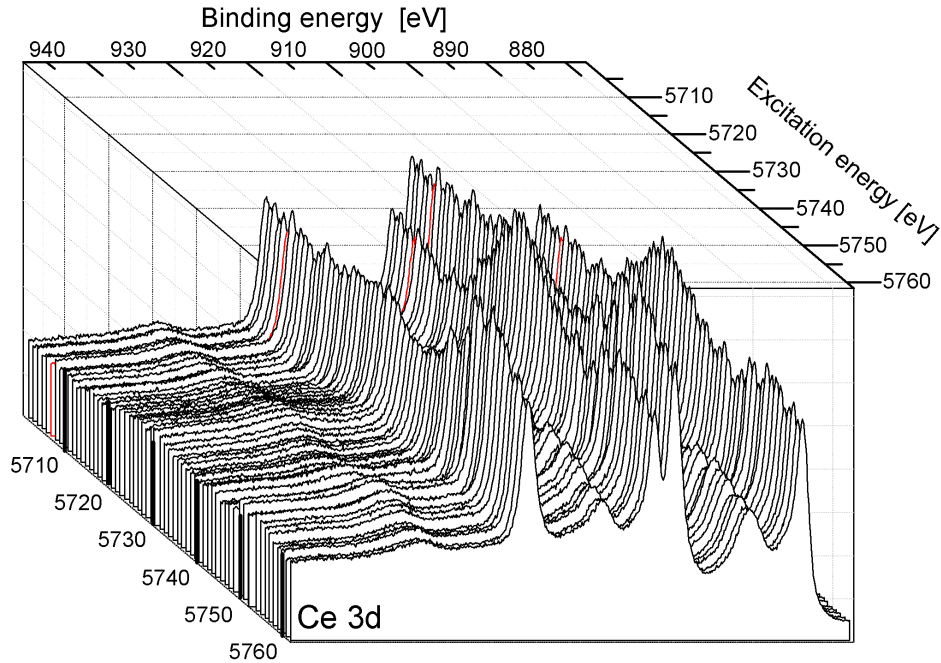
**Abbildung 4.21:** Ce-L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum des CeO<sub>2</sub>. Das Spektrum lässt sich in drei Bereiche *Q*, *D* und *E* einteilen, die einem Quadrupolübergang, einem Dipolübergang und EXAFS-Oszillationen zugeordnet werden können.

Abschnitt 2.3.5 gezeigt wurde. Abb. 4.20 C zeigt eine Simulation der Intensitätsmodulation der drei Endzustände  $4f^2$ ,  $4f^1$  und  $4f^0$  des Ce3d-Spektrums des CeRh<sub>3</sub>. Für diese Simulation muss  $\Omega$  unter Berücksichtigung aller Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen, der Grundzustandsenergie, der Energie des angeregten Zustandes und der Endzustandsenergie nach Gleichung 2.32 berechnet werden. Im Fall des CeRh<sub>3</sub> liegt die Absorptionskante des  $4f^2$ -Zustands bei 5725 eV, die des  $4f^1$ -Zustands bei 5728 eV und die des  $4f^0$ -Zustands bei 5737 eV [62].

Da keine ergänzenden quantenmechanischen Rechnungen zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten resonanten HAXPES-Experimenten an der L<sub>3</sub>-Absorptionskante des CeO<sub>2</sub> vorliegen, kann keine Simulation der energetischen Lage der Absorptionskanten der Endzustandskonfigurationen des CeO<sub>2</sub> erfolgen und die Bestimmung der Positionen der Absorptionskanten der drei Endzustandsbeiträge erfolgt nur aus der Anpassung der vorliegenden experimentellen Daten durch die Fano-Funktion.

Abb. 4.21 zeigt das Absorptionsspektrum der Ce-L<sub>3</sub>-Kante des CeO<sub>2</sub>. Diese liegt bei einer Bindungsenergie von 5723 eV [96] und weist die für 4f- und 5f-Dioxide charakteristische Form mit zwei Maxima (*white lines*) auf. Das Spektrum wurde aufgenommen, indem der Probenstrom als Funktion der Photonenenergie gemes-

#### 4.4 Untersuchung des $\text{CeO}_2$ mittels resonanter HAXPES



**Abbildung 4.22:** 59 Ce3d-Spektren des  $\text{CeO}_2$  in Abhängigkeit der Anregungsenergie im Bereich der  $L_3$ -Absorptionskante. Abhängig von der Anregungsenergie sind deutliche Intensitäts-Modulationen der einzelnen Endzustandsbeiträge (Fano-Profile) zu erkennen.

sen wurde (TEY-Spektrum, *total electron yield spectrum*).

Das Absorptionsspektrum wird zunächst in drei Bereiche  $Q$ ,  $D$  und  $E$  eingeteilt. Der Bereich  $Q$  gehört zu einem Quadrupolübergang  $\text{Ce}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ . Der Bereich  $D$  wird, wie im Fall des  $\text{CeRh}_3$ , zum Dipolübergang  $\text{Ce}2p \rightarrow \text{Ce}5d$  zugeordnet. Die breite Wölbung  $E$  im Bereich hoher Photonenenergien wird EXAFS-Oszillationen (EXAFS, *extended x-ray absorption fine structure spectroscopy*) zugeschrieben, die hier nicht weiter betrachtet werden sollen.

Die Struktur des XAS Spektrums ist stark von der Geometrie und Chemie der nächsten Nachbarn abhängig. So zeigt bereits der direkte Vergleich der  $L_3$  Kante des  $\text{CeRh}_3$  aus Abb. 4.20 mit der  $L_3$  Kante des  $\text{CeO}_2$  aus Abb. 4.21, gravierende Unterschiede im relativen Abstand der Maxima. Im Fall des  $\text{CeO}_2$  beträgt der relative Abstand der beiden Maxima 7.5 eV. Für den Abstand der Maxima im  $L_3$ -Absorptionsspektrum des  $\text{CeRh}_3$  ergibt sich ein Wert von 9 eV. Daraus lässt sich bereits schließen, dass sich beim  $\text{CeO}_2$  die relative energetische Position der

## 4. CEROXID

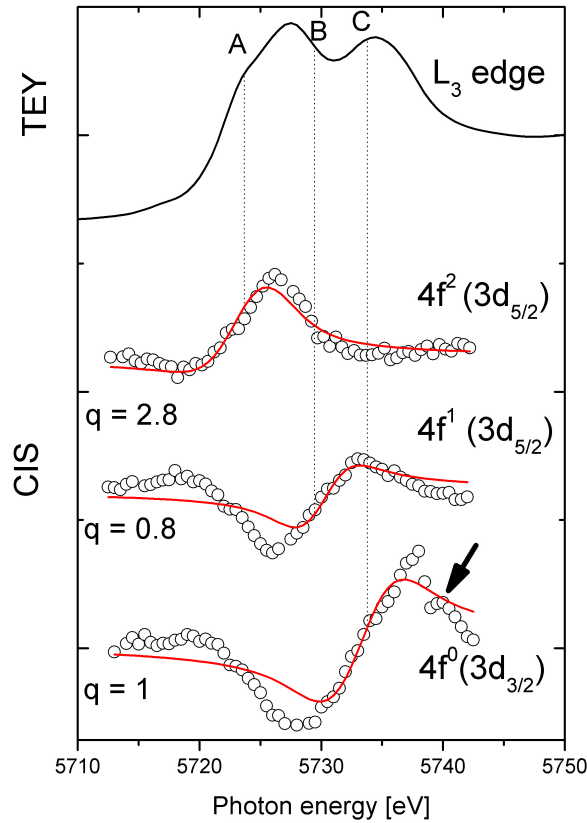
---

Absorptionskanten der einzelnen Endzustandskonfigurationen im Vergleich zum CeRh<sub>3</sub> unterscheiden muss.

Um die drei Endzustandsbeiträge  $v, v''$  und  $v'''$  ( $u, u'$  und  $u'''$ ) des Ce3d-Spektrums des CeO<sub>2</sub> mit den Endzustandskonfigurationen 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>, 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> und 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup> bestimmten Photonenenergie-Positionen im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum aus Abb. 4.21 zuzuordnen, werden im Rahmen der resonanten Photoelektronenspektroskopie, über die Absorptionskante hinweg, für 59 Photonenenergien Ce3d-Spektren aufgenommen. In Abb. 4.22 sind die Ce3d-Spektren des CeO<sub>2</sub> gegen die Photonenenergie aufgetragen. Der Vergleich der Ce3d-Spektren zeigt signifikante photonenenergieabhängige Intensitätsmodulationen der Peaks  $v, v''$  und  $v'''$  ( $u, u'$  und  $u'''$ ) der drei Endzustandskonfigurationen 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>, 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> und 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>.

In Anlehnung an die Experimente von Le Fèvre *et al.* [62], zeigt Abb. 4.23 die Intensitäts-Modulation des  $v$ -,  $v'$ - und  $u'''$ -Peaks in Abhängigkeit der Photonenenergie (Fano-Profil) im Bereich der L<sub>3</sub>-Resonanz. Dabei wurde für jeden Datenpunkt (Kreise) ein Ce3d-Spektrum aufgenommen und die Intensität des  $v$ -,  $v'$ - und  $u'''$ -Peaks nach einem Shirley-Untergrundabzug aus dem Spektrum extrahiert. Die genannten Peaks wurden zum einen gewählt, weil sie eine direkte Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Le Fèvre *et al.* [62] gewährleisten und zum anderen, weil sie, wie im folgenden Abschnitt 4.4.2 gezeigt wird, frei von Intensitätsbeiträgen von Plasmonen sind. In Abb. 4.23 sind die Fano-Profilen mit 4f<sup>2</sup>, 4f<sup>1</sup> und 4f<sup>0</sup> bezeichnet. Um die Positionen der Absorptionskanten der einzelnen Endzustände zu bestimmen, werden die drei Fano-Profilen durch die Fano-Funktion  $f(q, \Omega) = \frac{(\Omega+q)^2}{\Omega^2+1}$  aus Gleichung 2.33 angepasst, indem der  $q$ -Parameter variiert wird. Die relative Lage der Absorptionskante liegt dann bei  $\Omega = 0$  und die absolute Lage ergibt sich aus der Lage des experimentellen Fano-Profiles, relativ zum L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum. Die Absorptionskante des 4f<sup>2</sup>-Zustands liegt bei 5723.4 eV ± 1.5 eV, die des 4f<sup>1</sup>-Zustands bei 5729 eV ± 2.5 eV und die Absorptionskante des 4f<sup>0</sup>-Zustands hat eine Bindungsenergie von 5734.3 eV ± 1.5 eV. Damit betragen die relativen energetischen Abstände zwischen der 4f<sup>1</sup>- und 4f<sup>2</sup>-Kante +5.6 eV und zwischen der 4f<sup>0</sup>- und 4f<sup>2</sup>-Kante +10.9 eV.

Während die Anpassung des Fano-Profiles des 4f<sup>2</sup>-Endzustands sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, weisen die Anpassungen der anderen beiden Profile deutliche **Abweichungen von den experimentellen Daten** auf. Während der  $v$ -Peak der 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>-Endzustandskonfiguration relativ frei von Einflüssen von Multiplett-Aufspaltungen anderer Endzustände ist, lässt sich seine Intensität für alle Photonenenergien relativ gut bestimmen. Anders sieht es für den  $v''$ -Peak mit der Endzustandskonfiguration 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> aus. Dieser Peak wird



**Abbildung 4.23:** Die Fanoprofile  $4f^0$ ,  $4f^1$  und  $4f^2$  sind aus den Intensitäten der Peaks  $u'''$ ,  $v$ , und  $v''$  extrahiert (S. Abb. 4.25 für Nomenklatur). Die durch Anpassung der Fano-Funktion (*rote Kurve*) bestimmten Positionen der Absorptionskanten  $A$ ,  $B$ , and  $C$  liegen bei 5723.4 eV, 5729.0 eV, and 5734.3 eV.

von Intensitätsbeiträgen von Multiplett-Kopplungen der  $3d^9 4f^2$ -Endzustandskonfiguration beeinflusst. Diese kann sich signifikant auf die Form des Fano-Profiles auswirken, die eine Anpassung durch die Fano-Funktion erschweren kann. Der  $u'''$ -Peak des  $3d^9 4f^0$ -Endzustands liegt relativ abseits des restlichen Ce3d-Spektrums, weswegen seine Intensität relativ einfach bestimmt werden kann. Dennoch sind bei näherer Betrachtung signifikante Unterschiede im Vergleich zu den anderen Fano-Profilen sichtbar: Zum einen scheint die Breite des Fano-Profiles des  $u'''$ -

## 4. CEROXID

---

Peaks signifikant breiter zu sein als die beiden anderen Fano-Profile. Zum anderen ist ein weiteres relatives Maximum zu erkennen (Pfeil). Sowohl bei den durch Le Fèvre *et al.* [62] bestimmten Fano-Profile aus Abb. 4.20, als auch bei den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Profilen für  $\text{CeO}_2$  aus Abb. 4.23, sind die Fano-profile der  $4f^2$  und  $4f^1$ -Endzustandskonfigurationen schmalere als das Profil der  $4f^0$ -Endzustandskonfiguration. Daraus könnte sich schließen lassen, dass es sich beim Fano-Profil des  $u'''$ -Peaks um eine Überlagerung zweier Fano-Profile handelt. Dies könnte sich auf die Güte der Anpassung mit der Fano-Funktion auswirken.

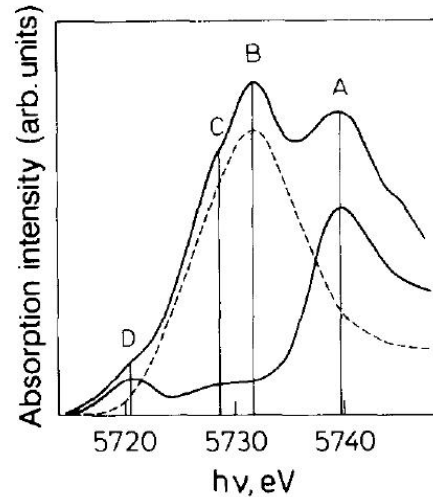
Der Ansatz der Überlagerung von zwei Fano-Profilen wird gestützt durch einen **Vergleich mit den Fano-Profilen des  $\text{CeRh}_3$** . Auch hier zeigt das Fano-Profil des  $3d^9 4f^0$ -Endzustands eine im Gegensatz zu den anderen beiden Fano-Profilen, breitere Form und ein zusätzliches Maximum. Im Fall des  $\text{CeO}_2$  beträgt der relative Abstand der beiden Maxima 3 eV, im Fall des  $\text{CeRh}_3$  liegen die beiden Maxima des  $4f^0$ -Fano-Profils 14 eV auseinander. Die unterschiedlichen Abstände der Maxima könnten auf die unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Cer im  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CeRh}_3$  zurückzuführen sein. Beim  $\text{CeRh}_3$  entspricht die Steigung dieses zusätzlichen Peaks der des ersten Fano-Profils und der der anderen beiden Fano-Profile.

Da der  $4f^0$ -Zustand bereits die niedrigste Besetzungszahl hat, müsste das zusätzliche Fano-Profil einem  $5d^n$ -Zustand zugeordnet werden.

Die Existenz von drei Absorptionskanten im  $L_3$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  steht im Gegensatz zu ersten Simulationen des  $L_3$ -Absorptionsspektrums von Jo und Kotani auf Grundlage des SIAM, mit der Annahme einer reinen  $\text{Ce}4f\text{-O}2p$ -Hybridisierung und einem  $5d$ -Elektron im Endzustand des Absorptionsprozesses. Denn dabei konnten nur die beiden Peaks (C) und (D) in Abb. 4.24 erklärt werden [97].

Bessere Übereinstimmung ergibt sich mit der auf LMTO-ASA-Rechnungen (*linear muffin-tin orbital-atomic sphere approximation*) basierende Simulation des  $L_3$ -Absorptionsspektrums des  $\text{CeO}_2$  von Finkelstein *et al.* [98]. Deren Ergebnis ist in Abb. 4.24 dargestellt [98]. Die Rechnungen basieren auf der Annahme, dass das Valenzband des  $\text{CeO}_2$  im Grundzustand, neben  $\text{Ce}4f$ - und  $\text{O}2p$ -Anteilen auch  $\text{Ce}5d$ -Zustände enthält. Erst mit diesem Ansatz erhalten Finkelstein *et al.* die vier Absorptionskanten A-D. A gehört zu einem  $\text{Ce}2p\text{-Ce}4f$ -Quadrupolübergang. Die Kanten A-C liegen in sinkender  $4f$ -Besetzungszahlreihenfolge bei 5728.7 eV, 5731.5 eV (+2.8 eV) und 5739.5 eV (+8.0 eV). Damit weichen die experimentell bestimmten Positionen der Absorptionskanten des  $4f^2$ -,  $4f^1$ - und  $4f^0$ -Zustands um +5.4 eV, +2.5 eV und 5.2 eV von den theoretischen Wert von Finkelstein *et al.* ab [98]. Die Hybridisierung des  $\text{O}2p$  mit dem  $\text{Ce}5d$  wird schon von D.D. Koelling *et*

**Abbildung 4.24:** Theoretische Entfaltung des Ce L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrums des CeO<sub>2</sub> in zwei Komponenten: durchgängige Linie - Relaxationsprozesse ohne Energietransfer; gestrichelte Linie - Relaxationsprozesse mit Energietransfer ( aus [98]).



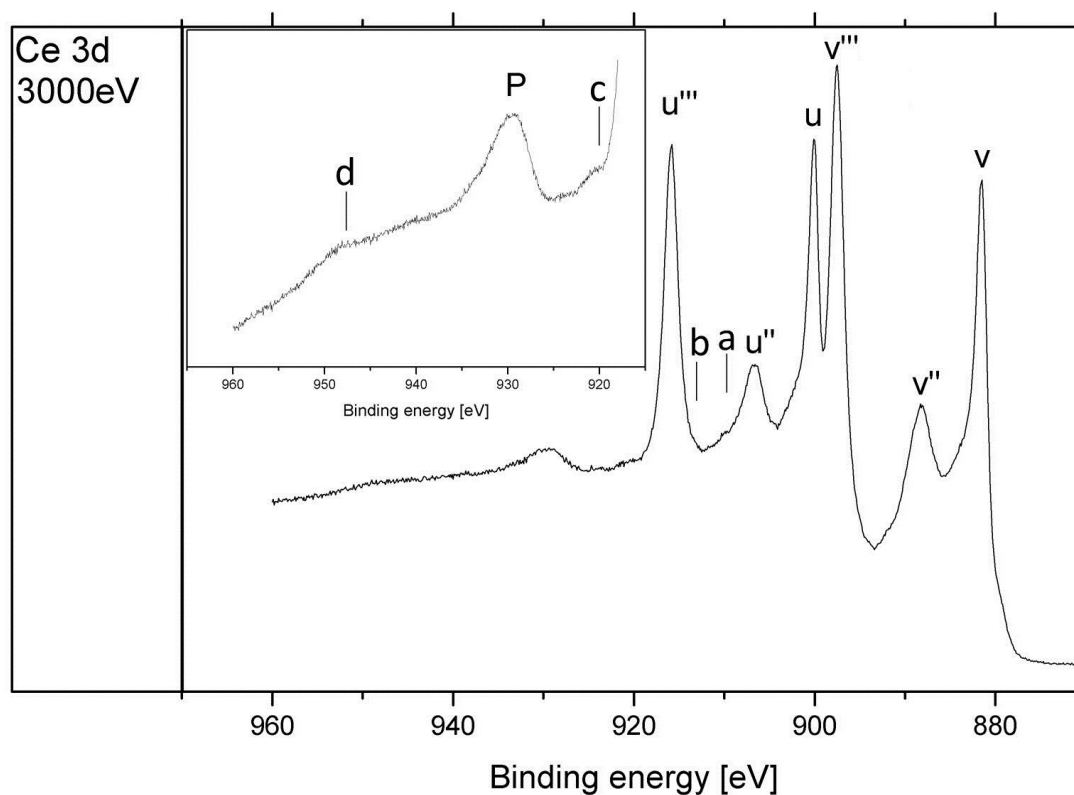
al. [99] postuliert. Deren SCF-Bandstrukturberechnungen (*Self Consistent Field*) weisen darauf hin, dass das O2p-Band sowohl partiellen Ce4f- als auch Ce5d-Charakter aufweist. Neue theoretische *ab initio*-Rechnungen von CeO<sub>2</sub>-Spektren zeigen, dass sowohl ein Ladungstransfer zum Ce5d-Orbital, als auch die Existenz weiterer Konfigurationen, die durch intraatomare Ladungsbewegung entstehen können, berücksichtigt werden müssen [100, 101].

#### 4.4.2 Plasmonenpositionen im Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub>

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Endzustandsbeiträge des Ce3d-Spektrums des CeO<sub>2</sub> der Struktur der L<sub>3</sub>-Absorptionskante zugeordnet werden konnte, wird die resonante Photoelektronenspektroskopie in diesem Abschnitt genutzt, um eine Aussage über die Natur der zusätzlichen Strukturen *P* und *a – d* in Abb. 4.25 zu treffen. Wie bereits erwähnt, wird die Phasenreinheit des CeO<sub>2</sub> durch die in Abschnitt 4.2.1 diskutierte Charakterisierung der O1s-Komponenten verifiziert.

Abb. 4.25 zeigt das Ce3d-Spektrum des reinen CeO<sub>2</sub> Films, gewachsen auf Glaskohlenstoff. Die Wahl des Glaskohlenstoffs als Substrat ist damit verbunden, dass Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Elektronenzahl, keinen nennenswerten Intensitätsbeitrag zum Untergrund des Ce3d-Spektrums liefert. Der Hauptteil des Spektrums besteht aus den Spin-Orbit-aufgespalteten Strukturen *v, v''* und *v'''* (*u, u''* und *u'''*), die zu den Endzustandskonfigurationen 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>, 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> und 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup> gehören. Ferner sind im Vergleich zu auf Silizium gewachsenen Proben, zusätzliche Strukturen im spektralen Untergrund zu erkennen. Eine detaillierte Messung dieser Strukturen ist im Inset von Abb. 4.25 dargestellt. Neben der signifikanten

#### 4. CEROXID



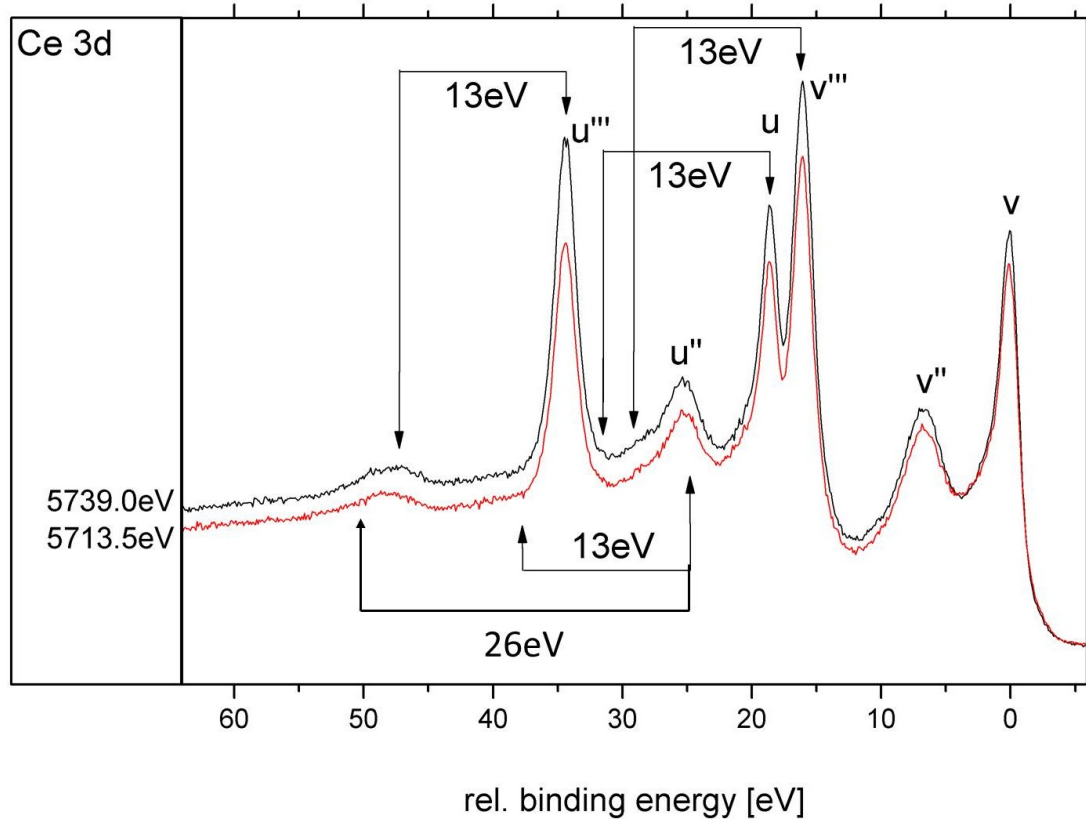
**Abbildung 4.25:** Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub>, gewachsen auf Glaskohlenstoff. Auf der Seite hoher Bindungsenergie sind zusätzliche Strukturen zu erkennen, die als Verluststrukturen der Hauptpeaks identifiziert werden. Das Inset zeigt die Strukturen in vergrößerter Darstellung.

Wölbung *P* sind die Strukturen *a* – *d* zu erkennen. Dabei lässt die asymmetrische Form der Wölbung *P* darauf schließen, dass diese Struktur durch ein Überlagerung einzelner Intensitätsbeiträge besteht. Im Folgenden wird die resonante HAXPES genutzt, um Informationen über die Natur der zusätzlichen Intensitätsbeiträge zu gewinnen.

In Abb. 4.26 ist der Vergleich zwischen zwei Ce3d-Spektren dargestellt, die bei verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der L<sub>3</sub>-Absorptionskante gemessen wurden. Beide Spektren stammen aus den Daten der resonanten HAXPES aus Abschnitt 4.4.1. Durch den höheren Intensitätsbeitrag des Siliziums zum Untergrund sind, mit Ausnahme des Plasmons *P*, keine weiteren Strukturen offensichtlich.

Bei einer Photonenenergie von 5713.5 eV findet keine resonante Anregung statt und der typische Verlauf des Ce3d-Spektrums ist zu erkennen. Im Bereich der





**Abbildung 4.26:** Aufgenommene Ce3d-Spektren vor der CeL<sub>3</sub>-Absorptionskante und hinter der  $f^0$  Resonanz. Durch die Änderung der spektralen Form des Plasmons kann der energetische Abstand zwischen Plasmon und korrespondierendem Hauptpeak identifiziert werden. Das Plasmon erster Ordnung des  $u'''$  Peaks liegt  $13\text{ eV} \pm 0.5\text{ eV}$  von der Hauptlinie entfernt.

$f^0$ -Resonanz bei 5739 eV sind Intensitätserhöhungen der Struktur  $a$  und auf der rechten Flanke der Struktur  $P$  bei +48 eV zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Fano-Profil des  $4f^0$ -Endzustands in Abb. 4.23 zeigt, dass die Intensität des  $u'''$ -Peaks bei dieser Photonenenergie maximal wird. Damit stehen die Intensitätserhöhungen der beiden Strukturen in Zusammenhang mit der Intensitätserhöhung des  $v'''$  bzw.  $u'''$  Peaks.

Wie in Abb. 4.26 dargestellt, betragen die Abstände zwischen den Strukturen  $a$  und  $v'''$  und zwischen der linken Flanke von  $P$  und der Struktur  $u'''$  genau 13 eV. Ferner ist dies exakt der Abstand zwischen  $u$  und  $b$  und  $u''$  und  $c$ . Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Abstände in Abb. 4.26 dargestellt.

Die zusätzlichen Intensitätsbeiträge scheinen in einem festen Intensitätsverhältnis

## 4. CEROXID

---

zu den Ladungstransfer-Peaks  $v, v''$  und  $v'''$  ( $u, u''$  und  $u'''$ ) zu stehen und haben daher ihren Ursprung entweder in Multiplett-Aufspaltungen oder werden durch inelastische Stöße der emittierten Photoelektronen (*Plasmonen*) verursacht.

Wie in Abschnitt 2.4.4.2 am Beispiel des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  gezeigt, führen Multiplett-Kopplungen in der Regel zu einer Asymmetrie der spektralen Form und sind abhängig von der Besetzungszahl der koppelnden Orbitale. Die Peaks  $v'''$  und  $u'''$  gehören jeweils zu einer  $3d^94f^0$ -Endzustandskonfiguration. Somit existiert kein Elektron im 4f-Orbital, das mit dem offenen 3d-Orbital wechselwirken könnte und es sind für die  $3d^94f^0$ -Endzustandskonfiguration keine Multiplett-Aufspaltungen zu erwarten. Dies führt auch zu der - im Gegensatz zu den Peaks - symmetrischen spektralen Form der  $v'''$ - und  $u'''$ -Peaks.

Folglich sind die zusätzlichen Intensitätsbeiträge  $a - c$  Plasmonen. Dafür spricht insbesondere, dass die Strukturen  $a - c$  und das Maximum auf der rechten Flanke der Struktur  $P$  äquidistante Abstände zu den jeweiligen Hauptpeaks  $v'''$ ,  $u$ ,  $u''$  und  $u'''$  haben.

Unter dieser Annahme lässt sich auch die Intensität auf der linken Flanke der Struktur  $P$  erklären. Wie in Abschnitt 2.4.2 diskutiert wurde, bestehen extrinsische Plasmonen in der Regel aus einer Reihe äquidistanter Peaks, die zu höheren Bindungsenergien hin an Intensität verlieren. Die linke Schulter der Struktur  $P$  in Abb. 4.25 lässt sich dann mit einem Plasmon zweiter Ordnung mit einem energetischen Abstand von 26 eV zum  $u''$ -Peak erklären. Es sei angemerkt, dass die relative hohe Intensität der Struktur  $P$  auch durch die mögliche Existenz intrinsischer Plasmonen herrühren könnte. Da jedoch weder Rechnungen noch entsprechende Auger-Spektren vorliegen, kann dies nicht endgültig geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen mittels EELS und XPS. Ferner erklärt die Annahme extrinsischer Plasmonen die Struktur  $d$ , die dann mit einer Überlagerung von Plasmonen höherer Ordnung zu erklären ist.

### 4.4.3 Fehlerdiskussion

Eine potenzielle Fehlerquelle beim Vergleich mehrerer Spektren ist die Notwendigkeit einer Intensitätsnormierung. Der DORIS III Ring wird im Durchschnitt alle sechs Stunden mit Positronen befüllt. D.h. der Ringstrom fällt innerhalb dieser sechs Stunden ab. Die Intensität der  $\text{CeO}_2$ -Spektren muss also auf die Intensität des Ringstroms normiert werden. Eine Fehlerquelle die dabei entsteht, wird durch die thermische Last des BW2 Monochromators verursacht. Durch den Abfall des Ringstroms ändert sich trotz Wasserkühlung die Temperatur des ersten Monochromatorkristalls und damit auch die Gitterkonstante. Aufgrund der

Braggbedingung zieht dies eine Änderung der Photonenenergie nach sich. Um diese Energieänderung berücksichtigen zu können, wurde vor jedem Ce3d-Spektrum ein Au3d-Spektrum aufgenommen, um die Anregungsenergie exakt zu bestimmen. Der Fehler der Energieposition, zusammen mit dem Bandpass von ca. 1 eV bei einer Photonenenergie von 5800 eV führt dazu, dass u.U. dicht benachbarte Absorptionskanten gleichzeitig angeregt werden. Nach der Intensitätsnormierung werden die einzelnen Ce3d-Spektren auf den Untergrund auf der Seite niedriger Bindungsenergien skaliert.

In Abschnitt 4.4.2 wurden die Positionen der Plasmonen im Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub> bestimmt. Da die Peaks  $v$ ,  $v''$  und  $u'''$  keine Plasmonenanteile haben, wurden diese genutzt, um die Fano-Profile der einzelnen Endzustände aus den Ce3d-Spektren zu extrahieren. Der  $u'''$ -Peak ist alleinstehend und aufgrund der  $4f^0$  Konfiguration sehr scharf. Die aus ihm bestimmten Intensitäten sind aufgrund der diskutierten Intensitätsnormierung mit einer Unsicherheit von 5% behaftet. Der  $v$  Peak ist ebenfalls sehr scharf und lässt sich durch eine einzige Komponente anpassen. Für die Unsicherheit der Intensität des Peaks  $v$  wird auch ein Wert von 5% angenommen. Der Peak  $v''$  beherbergt Intensitätsbeiträge von Multiplett-Strukturen des  $v$ -Peaks, die auf experimentellem Wege nicht selektiert werden können. Deshalb wird für die Unsicherheit der extrahierten Intensitäten des  $v''$ -Peaks 12% veranschlagt.

## 4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Im zurückliegenden Kapitel wurden verschiedene **Methoden zur Bestimmung der Ce<sup>3+</sup> und Ce<sup>4+</sup>-Konzentrationen** vorgestellt. In Abschnitt 4.2 wurde der Phasenübergang des Ceroxid von Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu CeO<sub>2</sub> während des sukzessiven Wachstums von Ceroxid auf Si(111), wie er bereits von Hirschauer *et al.* postuliert wurde, untersucht [4, 80]. Dabei wurde der Phasenübergang genutzt, um zwei Methoden zur Bestimmung der Konzentration der Oxidphasen des Ceroxid auszuarbeiten.

In Abschnitt 4.2.1 wurden zunächst die einzelnen Komponenten des O1s-Spektrums identifiziert und charakterisiert. Es ergibt sich, dass das O1s-Spektrum von Ceroxid/Si(111) mindestens aus den vier Komponenten CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> und SiO<sub>2</sub> besteht. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Preisler *et al.*, die von drei Komponenten ausgehen [66], bestätigt aber das Ergebnis der O1s-Auswertung von Hirschauer *et al.* [4].

Des Weiteren wurden durch eine selbstkonsistente Anpassung der einzelnen O1s-Spektren die Gaußbreiten und Bindungsenergiepositionen der einzelnen Kompo-

## 4. CEROXID

---

nenen bestimmt. Für die Gaußbreiten musste neben der experimentellen Auflösung von 0.55 eV eine simulierte phononische Verbreiterung von 0.3 eV angenommen werden. Die ermittelten relativen Bindungsenergieabstände decken sich im Rahmen des Fehlers mit den von Hirschauer *et al.* angegebenen Werten [4].

Die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Superpositionsmethode erlaubt die Bestimmung der Konzentration der Oxidphasen aus Ce3d-Spektren gemischter Stöchiometrie durch die Superposition reinphasiger Ce3d-Spektren. Die Ergebnisse dieser - in der Absorptionsspektroskopie bewährten Methode- wurden mit den Ergebnissen der O1s-Analyse verglichen. Dabei ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der bestimmten Oxidphasen-Konzentrationen. Damit stellt diese Methode eine effiziente und leicht umsetzbare quantitative Methode dar, die Konzentrationen der einzelnen Oxidphasen des Ceroxids zu bestimmen. Ferner ist die Anpassung sehr empfindlich auf geringe Konzentrationsänderungen, was zur Folge hat, dass die Superpositionsmethode eine Genauigkeit von  $\pm 2\%$  hat. Eine solche Genauigkeit kann nur durch die von Holgado *et al.* vorgeschlagene Konzentrationsbestimmung durch Faktor-Analyse erreicht werden [69], die allerdings mit hohem Programmier- und Rechenaufwand verbunden ist.

Andere Methoden, wie die Auswertung der Intensität der  $u'''$ -Komponente, sind laut Literatur mit Fehlern von  $\pm 10\%$  behaftet [70, 71]. Die Genauigkeit der konventionellen Methode nach Romeo *et al.* lässt sich nicht pauschalisieren, da sie stark von den Anfangsbedingungen der Anpassung abhängig ist, die wiederum vom Anwender abhängen. Dennoch ist im besten Fall ein Fehler von mindestens 5% realistisch. Des Weiteren wurde die Superpositionsmethode genutzt, um das Verhalten der  $u'''$ -Intensität während des Phasenübergangs vom  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zum  $\text{CeO}_2$  zu prüfen. Motiviert wurde diese Studie durch die *weitgehend anerkannten* Ergebnisse von Romeo *et al.* [65, 70, 71]. Diese postulieren ein nicht-lineares Verhalten der Intensität der  $u'''$ -Komponente während der thermischen Reduktion des  $\text{CeO}_2$ , wobei dieses Phänomen mit einer Korrelation der Hybridisierungszustände des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  begründet wird [65].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ergebnisse von Romeo *et al.* durch Anwendung der Superpositionsmethode widerlegt werden. So wurde gezeigt, dass sich die Intensität des  $u'''$ -Peaks *linear* zur  $\text{CeO}_2$ -Konzentration verhält und das von Romeo *et al.* postulierte nicht-lineare Verhalten auf eine Überlagerung der Intensität des  $u'''$ -Peaks des  $\text{CeO}_2$  und der Intensität des Plasmons des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme sollte es möglich sein, die relative Intensität der  $u'''$ -Komponente der  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration zuzuordnen. Dies erfordert jedoch zusätzliche quantitative Untersuchungen.

In Abschnitt 4.3 wurden zunächst die Komponenten des Ce2p-Spektrums für  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  identifiziert und charakterisiert. Die bestimmten Gaussbreiten

und Bindungsenergiepositionen wurden in Tab. 4.4 zusammengefasst. Durch Anwendung der von Romeo *et al.* vorgeschlagenen Methode auf die Ce2p-Spektren, konnten die Konzentrationen der Ce<sup>3+</sup>- und Ce<sup>4+</sup>-Phase aus dem Ce2p-Spektrum eines Cer-Mischoxids bestimmt werden. Das Experiment zeigt, dass die von Romeo *et al.* vorgeschlagene Methode grundsätzlich Gültigkeit besitzt, für die Auswertung des Ce3d-Spektrums jedoch ungeeignet ist.

Somit wurden insgesamt drei Möglichkeiten aufgezeigt, die Konzentration der beiden Oxidphasen im Ceroxid zu bestimmen. Von den drei Methoden ist die Analyse des O1s-Spektrums die am einfachsten zugängliche Methode, weil das O1s-Spektrum aufgrund seiner relativ niedrigen Bindungsenergie von  $\approx 530$  eV sowohl durch konventionelle XPS-Apparaturen als auch an Synchrotronstrahlungsquellen aufgenommen werden kann. So können die Oxid-Konzentrationen durch Anwendung der hier vorgeschlagenen Anpassungsparameter schnell und eindeutig bestimmt werden. Außerdem zeigt diese Methode im Gegensatz zur Superpositionsmethode ihre Stärke im Bereich von Ce<sup>4+</sup>-Konzentrationen von weniger als 6%. Allerdings bedingt die Anwendung dieser Methode eine hinreichende experimentelle Auflösung für die im Fall von konventionellen Laboranlagen die Hinzunahmen von Monochromatoren erforderlich ist.

Die Superpositionsmethode reinphasiger Spektren erzielte in dieser Arbeit mit einer mittleren Fehlertoleranz von 2% die höchste Genauigkeit und ist damit im Vergleich zu den in der Literatur vorgeschlagenen Auswertungsmethoden des Ce3d-Spektrums des Ceroxids nicht nur die genaueste, sondern auch, bei Vorlage der nötigen Referenzspektren, die schnellste Methode. Die hohe Genauigkeit ist auch der Tatsache geschuldet, dass sowohl Ce<sup>3+</sup> als auch Ce<sup>4+</sup> sehr charakteristische Ce3d-Spektren aufweisen, die leicht voneinander zu unterscheiden sind. Dadurch ist diese Methode insbesondere für Experimente mit geringem Auflösungsvermögen sehr gut geeignet. Wichtige Voraussetzung ist jedoch, die entsprechenden phasenreinen Ce3d-Spektren vorliegen zu haben. Diese Methode wurde zwischenzeitlich bereits von Andreas Schaefer an der Universität Bremen für Ce3d-Spektren von Ceroxid-Proben verifiziert, die mittels konventionell genutzter Ak<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung gemessen wurden.

Die Untersuchung von Ce2p-Spektren ist aufgrund der relativ hohen Bindungsenergie von 5723 eV im Fall des Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrums in der Regel nur HAXPES-Anlagen an Synchrotronstrahlungsquellen vorbehalten. Allerdings erweist sich auch diese Methode als relativ genau und leicht umzusetzen. Besonders interessant könnte diese Methode bei der Untersuchung von Adsorbaten auf Ceroxid sein, wenn zusätzliche Sauerstoff beinhaltende Spezies Einfluss auf die O1s-Region haben und die Bestimmung der Oxid-Konzentration aus dem O1s-Spektrum erschweren.

## 4. CEROXID

---

Zur **Beschreibung der Phasenseparation** der beiden Oxidphasen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111), wurden die Ergebnisse aus der Diplomarbeit von Jan Höcker mit den vorliegenden Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie kombiniert. Während des Ceroxid-Wachstums auf Si(111), bildet sich zunächst eine ungeordnete Schicht. Wie die hier gezeigten Nachoxidationsexperimente und die Ergebnisse von Jan Höcker zeigen, lässt sich diese Schicht aufgrund ihrer Unordnung nicht weiter oxidieren. Wie TEM-Aufnahmen zeigen, bildet sich im Verlauf des weiteren Ceroxid-Wachstums eine kristalline Struktur aus. Laut der Ergebnisse von Jan Höcker, können in einer solchen Schicht Sauerstoff-Fehlstellen durch Nachoxidation besetzt werden und die Schicht wird in eine  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase oxidiert. Schließlich konnte durch die winkelabhängige Tiefenprofilierung gezeigt werden, dass die Phasenseparation parallel zur Wachstumsrichtung verläuft.

Im Rahmen der **Charakterisierung des Ce2p-Spektrums** wurde zunächst das Ce3p-Spektrum diskutiert, zu dem es in der Literatur bereits ausführliche Rechnungen gibt. Dabei zeigten sich signifikante Unterschiede in der Form des Ce2p- und Ce3p-Spektrums. Der Vergleich mit Experimenten und Rechnungen von Uozumi *et al.* für 2p- und 3p-Spektren des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zeigen, dass die Form des 2p-Spektrums hauptsächlich durch Ladungstransfereffekte beeinflusst wird. Im Fall des Cr3p-Spektrums müssen zusätzlich Multiplett-Effekte berücksichtigt werden [95].

Aufgrund identischer Drehimpulsquantenzahl  $l$  der beiden Orbitale, kann diese Diskrepanz nur mit der unterschiedlichen Hauptquantenzahl  $n$  und der damit verbundenen unterschiedlichen radialen Wellenfunktion  $R_{nl}$  begründet werden.

Allerdings ist zu beachten, dass die Spin-Orbit-Aufspaltung der Cr3p-Peaks weniger als 0.1 eV beträgt und ein aussagekräftiger Vergleich zwischen Cr2p<sub>3/2</sub> und Cr3p<sub>3/2</sub>-Spektren nicht möglich ist. Deswegen ist für ein vollständiges Verständnis im Fall des  $\text{Ce}^{4+}$  dieses Phänomens eine theoretische Behandlung unerlässlich.

Derzeit arbeitet Prof. Paul Bagus von der University of North Texas an einer theoretischen Beschreibung der hier vorgestellten Ce2p<sub>3/2</sub>- und Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektren.

Für die **Bestimmung der Bindungsenergie-Position der Absorptionskanten** der Endzustandskonfigurationen  $4f^0$ ,  $4f^1$  und  $4f^2$  wurden EDC-Spektren (EDC, *energy distribution curve*) der Ce3d-Region für verschiedene Photonenenergien im Bereich der  $L_3$ -Resonanz aufgenommen. Die entsprechenden Fano-Profile wurden für die Peaks  $v$ ,  $v'$  und  $u'''$  extrahiert, da diese frei von Plasmonen sind, die die absolute Intensität dieser Peaks beeinflussen könnten. Die Fano-Profile zeigen, dass die Absorptionskante des  $4f^2$ -Zustands bei 5723.4 eV die des  $4f^1$ -Zustands bei 5729 eV und die Absorptionskante des  $4f^0$ -Zustands bei 5734.3 eV liegt.

Damit weicht die experimentell bestimmte Position der Absorptionskante des  $4f^1$ -Zustands, relativ zu der des  $4f^2$ -Zustands um  $+2.8\text{ eV}$  vom in der Literatur angegebenen theoretischen Wert ab [98]. Für die Abweichung des  $4f^0$ -Zustands ergibt sich ein Wert von  $+8.0\text{ eV}$ . Ein näherer Vergleich der aus der Literatur entnommenen Fano-Profil des  $\text{CeRh}_3$  [62] und der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten für  $\text{CeO}_2$ , deutet darauf hin, dass das Fano-Profil des  $4f^0$ -Zustands aus einer Superposition zweier Fano-Profile besteht. Das zusätzliche Fano-Profil könnte einer  $\text{Ce}5d\text{-O}2p$  Hybridisierung zuzuordnen sein. Eine Solche wurde bereits von Koelling *et al.* mittels Bandstrukturberechnungen postuliert. Somit erhärtet sich der Verdacht, dass eine korrekte Beschreibung der elektronischen Konfiguration des  $\text{Ce}^{4+}$  neben dem Coulomb-Potenzial  $U_{fc}$  zwischen der positiven Vakanz  $c$  und den Elektronen des  $f$ -Orbitals  $f$  die Berücksichtigung einer  $\text{Ce}5d\text{-O}2p$ -Hybridisierung notwendig ist. Im Rahmen der Berechnungen von Akio Kotani mit dem SIA-Modell, bedeutet dies eine Hinzunahme eines zusätzlichen Coulomb-Potenzials  $U_{cd}$ , also die Berücksichtigung der Kopplung zwischen einer offenen  $3d$ -Schale und einem  $\text{Ce}5d$ -Elektron.

Da die Intensität der **Plasmonen** bei gegebener Schichtdicke und Elektronenemissionswinkel in einem festen Verhältnis zu seinem Hauptpeak steht, konnte mit Hilfe der resonanten Photoemission an der  $L_3$ -Absorptionskante des Cer, die energetische Lage der Plasmonen im  $\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  bestimmt werden. Der relative Abstand eines Plasmons zu seinem Hauptpeak beträgt  $13\text{ eV}$ . Um weitere Informationen über die Natur der Plasmonen im  $\text{CeO}_2$  Spektrum zu erhalten, sind weitere Experimente notwendig. Da die Intensität von Festkörperplasmonen von der zurückgelegten Wegstrecke der Photoelektronen im Festkörper und damit bei fester Anregungsenergie von der Schichtdicke des zu untersuchenden Films abhängt, könnten schichtdickenabhängige Experimente zusätzliche Informationen über die Natur der Plasmonen liefern. Beispielsweise ist zu klären, wie hoch die Anteile von Oberflächen- und Festkörperplasmonen sind.

Das  $\text{Ce}3d$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  zeigt, dass die theoretische Berücksichtigung des spektralen Hintergrunds durch Shirley- oder Tougaardroutinen Grenzen hat.

Allgemein ist die Berücksichtigung des spektralen Untergrunds ein stark diskutiertes Thema. So ist eine neue Methode, um den Untergrund von XPS Spektren experimentell zu bestimmen, die Verlustspektroskopie von gestreuten niederenergetischen Elektronen (REELS, *reflection electron energy loss spectroscopy*). Dabei werden Elektronen mit einer Energie, die der kinetischen Energie der Photoelektronen im Fall des XPS Experiments entspricht, an der Probe gestreut. Aus der Messung der Energie der inelastisch gestreuten Elektronen wird die Verlustfunktion extrahiert und der echte experimentelle Untergrund bestimmt.

#### 4. CEROXID

---

Zwar wurden im Rahmen dieser Arbeit erste REELS Experimente an  $\text{CeO}_2$  durchgeführt, jedoch sind die derzeit existierenden Routinen zur Bestimmung der Verlustfunktion aus den experimentellen Daten auf elementare Festkörper beschränkt und der Übergang zu Oxiden stellt hohe theoretische Anforderungen, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Die entsprechenden Routinen werden derzeit am Institut ATOMKI in Debrecen, Ungarn überarbeitet.



# Kapitel 5

## Praseodymoxid

Der Fokus dieses Abschnitts liegt auf der spektroskopischen Untersuchung der elektronischen Zustände des  $\text{PrO}_2$ . Eine umfassende spektroskopische und strukturelle Untersuchung des  $\text{PrO}_x$  Wachstums auf Si(111) und anderen Siliziumoberflächen ist in der Dissertation von Andreas Schaefer und den darin enthaltenen Referenzen zu finden [59]. Gleichzeitig bildet die genannte Dissertation die Grundlage für das vorliegende Kapitel.

Im Folgenden wird die HAXPES angewandt, um das Pr3d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden mit den theoretischen Simulationen aus der Literatur verglichen. In diesem Zusammenhang wird die resonante Photoemission an der  $L_3$ -Kante genutzt, um weitere Informationen über die Intensitätsbeiträge der drei Endzustandskonfigurationen  $3d^94f^1$ ,  $3d^94f^2$  und  $3d^94f^3$  zu gewinnen.

Der temperaturabhängige Übergang vom  $\text{PrO}_2$  zum  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wird in Abschnitt 5.3 untersucht. Die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Superpositionsmethode wird für die thermische Reduktion des  $\text{PrO}_2$  getestet und genutzt, um die Komponenten des O1s-Spektrums des  $\text{PrO}_x$  zu identifizieren.

Ferner wird die thermische Reduktion des  $\text{PrO}_2$  in Abschnitt 5.4 verwendet, um erste Informationen über die spektrale Form des Pr4d-Spektrums zu gewinnen. In diesem Kontext wird dann die resonante Photoelektronenspektroskopie in Abschnitt 5.4 genutzt, um durch einen Vergleich resonant angeregter Pr3d- und Pr4d-Spektren des  $\text{PrO}_2$  einzelne Zustände im Pr4d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  zu identifizieren.

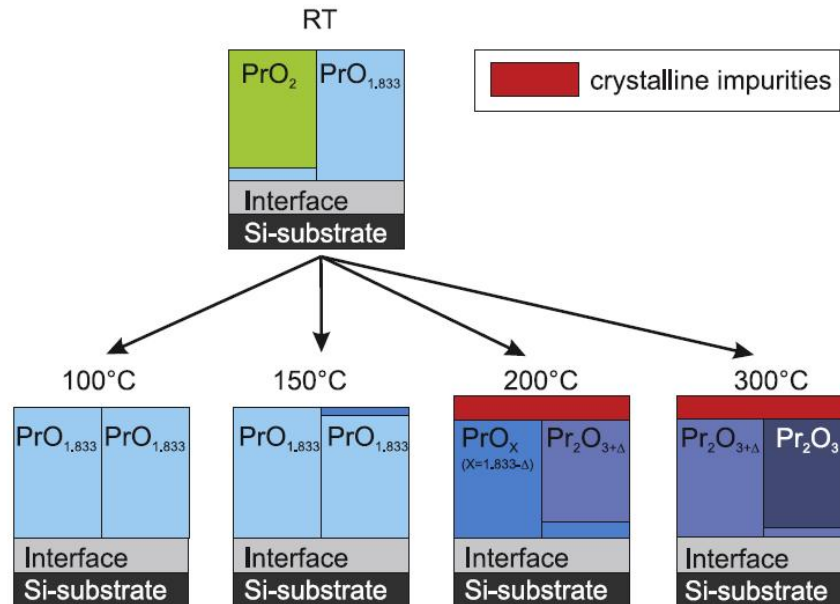
Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Pr  $2p_{3/2}$  Spektren des  $\text{PrO}_x$  identifiziert und charakterisiert. Zusätzlich wird das  $2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{PrO}_2$  mit dem Pr $3p_{3/2}$ -Spektrum verglichen.

### 5.1 Stand der Wissenschaft: Praseodymoxid

Die Spektroskopie am  $\text{PrO}_2$  soll im Mittelpunkt der folgenden Literaturdiskussion stehen. Da jedoch die elektronische und geometrische Struktur eines Festkörpers stark miteinander verknüpft sind, ist eine gleichzeitige Diskussion der Ergebnisse der Strukturbestimmungsmethoden unverzichtbar.  $\text{PrO}_x/\text{Si}(111)$  ist ein Modellsystem für katalytische Untersuchungen. Aufgrund der sehr guten Gitterfehlpassung von 0.5% ist es möglich, epitaktische hexagonale  $\text{hex-Pr}_2\text{O}_3$ -Filme hoher Kristallinität zu wachsen. Diese hohe Kristallinität führt zu Oberflächen mit geringer Zahl von Oberflächendefekten. Da Defekte einen signifikanten Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Praseodymoxidoberfläche haben, ist es entscheidend, Kontrolle über die Anzahl und Art der Defekte zu haben. Zwar zeigen intensive Studien, dass die katalytischen Eigenschaften und die Effizienz der aktiven Schicht stark mit der Wahl des Substrats skalieren, weshalb in der Regel Metalle als Substrate bevorzugt werden, jedoch zeigen diese Studien auch, dass der Einfluss des Substrats ab einer Schichtdicke von ca. 10 nm vernachlässigbar ist. Deshalb haben die in dieser Arbeit untersuchten Praseodymoxidschichten eine Dicke von ca. 16 nm.

Kombinierte RHEED-, XRD-, XPS- und UPS-Untersuchungen [58] für verschiedene Schichtdicken von 0-12 nm haben ergeben, dass eine solche Kristallinität erst ab einer Schichtdicke von mehr als 1 nm möglich ist. Bei Schichtdicken, die unterhalb von 1 nm liegen, findet eine starke Wechselwirkung mit dem Silizium Substrat statt, die zu einem Pr-Silikat-Anteil führt. Im weiteren Verlauf des Praseodymoxidwachstums wächst das hexagonale  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  epitaktisch in einem Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus. Ab einer Schichtdicke von 12 nm beobachten die Autoren eine Aufrauung des Oxidfilms [58]. Ex-situ-Nachoxidation bei 1 bar Sauerstoffpartialdruck bei 450°C -700°C führt zu einem heteroepitaktischen Praseodymoxidfilm, der sich durch zwei lateral koexistierende Oxidspezies auszeichnet [13, 102, 103]. Dieses als *two column model* bezeichnete System besteht aus einer  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und einer  $\text{PrO}_2$  Stöchiometrie und ist in Abb. 5.1 (RT) schematisch dargestellt [104, 105]. Beide Oxidphasen nehmen dabei eine Fluoridstruktur an, wobei die  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Phase Sauerstoffvakanz aufweist. Temperaturabhängige XRD-Untersuchungen zwischen 100°C und 300°C deuten auf eine strukturelle Änderung hin [104]. Bei Raumtemperatur weist die zuvor bei 1 bar Sauerstoffpartialdruck und 700°C erwärmte Probe die beiden bereits angesprochenen lateral koexistierenden Oxidphasen  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , auf [105]. Heizen auf 100°C führt zu einer Reduktion der  $\text{PrO}_2$ -Spezies zu  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Die direkte Transformation vom  $\text{PrO}_2$  zum  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  erklären die Autoren mit einer Mischungslücke zwischen diesen beiden Stöchiometrien, in der keine weiteren Zwischenphasen vorkommen. Bei

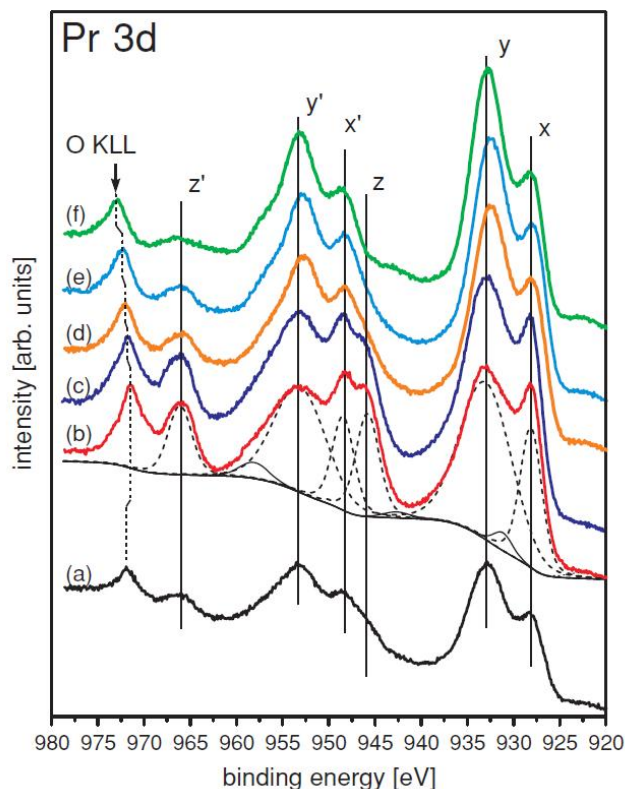
## 5.1 Stand der Wissenschaft: Praseodymoxid



**Abbildung 5.1:** A) Schematische Darstellung des *two column models* B) Heizschritt auf 300°C führt zur vollständigen Reduktion zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  [104].

einer Temperatur von 150°C zeigen Röntgenbeugungsdaten, dass sich ein homogener  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  Film gebildet hat, der sich der Gitterkonstante des Siliziumsubstrats sehr gut angepasst hat. Des Weiteren beobachten die Autoren an der Oberfläche des homogenen  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Films die Nukleation einer sauerstoffärmeren Praseodymoxidphase  $\text{PrO}_{1.833-\Delta}$ . Es wird angenommen, dass diese Nukleation an der Oberfläche stattfindet, weil die Verspannungsenergie hier aufgrund fehlender nächster Nachbarn am geringsten ist. Eine weitere Möglichkeit könnte die Bildung von Hydroxiden an der Oberfläche sein, von denen die Reduktion ausgeht (*crystalline impurities*). Bei 200°C Proben temperatur weisen Röntgenbeugungsdaten auf eine weitere Struktur mit geringfügig höherem Sauerstoffanteil als  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hin. Diese von den Autoren als  $\text{PrO}_{1.5+\Delta}$  bezeichnete Oxidphase beginnt an der Probenoberfläche zu reduzieren. Insgesamt zeigt sich, dass die Mischungslücke zwischen  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  weniger scharf definiert ist als die Mischungslücke zwischen  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Beugungsdaten, die nach weiterem Erwärmen auf 300°C aufgenommen wurden, zeigen die Entstehung der hexagonalen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Phase. Den Autoren zufolge ist die Temperatur bei der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  entsteht, abhängig vom Sauerstoffpartialdruck während des Heizens. Die hexagonale  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Phase ist energetisch bevorzugt. Bereits geringer Sauerstoffüberschuss in der Probe führt zu einem Phasenübergang zum kubischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , das an Atmosphäre stabiler gegen

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.2:** XPS-Spektren des Pr3d: (a) vor der Plasmaoxidation, (b) nach der Plasmaoxidation und nach Heizen in UHV auf (c) 405 K, (d) 580 K, (e) 680 K, und (f) 920 K.  $x$ ,  $y$ , and  $z$  bezeichnen die drei Endzustandskonfigurationen  $3d^94f^3$ ,  $3d^94f^2$ , und  $3d^94f^1$  (aus [9]).

Hydroxidbildung ist. Des Weiteren argumentieren die Autoren, dass die temperaturabhängige Reduktion von Anzahl und Stärke lateraler Verspannungen abhängt, die mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zunehmen. Weitere Sauerstoffabgabe wird dann aufgrund einer notwendigen Kristallstrukturänderung kinetisch gehemmt [105]. Es hat sich gezeigt, dass der Phasenübergang vom hexagonalen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zum  $\text{PrO}_2$  nicht durch Nachoxidation der hexagonalen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Phase vollständig erreicht werden kann, wenn molekularer Sauerstoff verwendet wird. Eine alternative Methode, um auf Si(111) gewachsene  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Filme in die  $\text{PrO}_2$  Stöchiometrie zu überführen, wurde von Schaefer *et al.* vorgestellt. Dabei wird zunächst das hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3$  durch Nachoxidation bei  $400^\circ\text{C}$  in einem Ofen in ein kubisches  $\text{cub-PrO}_{2-\Delta}$  überführt. Dann wird die  $\text{PrO}_{2-\delta}$ -Phase mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas in die kubische  $\text{PrO}_2$  Phase oxidiert. Eine detaillierte Diskussion der Präparation der  $\text{PrO}_2$  Phase durch Sauerstoffplasmierung wird in

Abschnitt 3.3.4 vorgestellt. XRD- und XRR-Untersuchungen zeigen, dass Sauerstoffatome während der Plasmabehandlung Fehlstellen im  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{PrO}_{2-\delta}$  besetzen. Dadurch wird ein Anteil von mehr als 89% in die  $\text{PrO}_2$ -Stöchiometrie umgewandelt. Die restlichen 11% verbleiben in der  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Stöchiometrie. Nach Meinung der Autoren befindet sich dieser Anteil dicht an der Siliziumgrenzfläche, wo die  $\text{PrO}_2$  Phase in die  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  Phase reduziert wird.

Abb. 5.2 zeigt die ersten spektroskopischen Untersuchungen des Pr3d des  $\text{PrO}_2$ . Der Vergleich mit dem konventionell oxidierten  $\text{PrO}_x$  zeigt einen signifikanten Intensitätsanstieg der  $z$  und  $z'$ -Komponente im Fall des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$ . Die relative breite und die Form des  $z'$ -Peaks weist auf die Existenz mehrerer Zustände hin. Aufgrund mangelnder experimenteller Auflösung und der teilweise Überlagerung mit dem OKLL-Auger kann eine mögliche Aufspaltung nicht aufgelöst werden.

Im Folgenden wird die hochenergetische Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und die resonante HAXPES in erster Linie genutzt, um Informationen über die Natur des  $z'$ -Peaks zu erhalten.

### 5.1.1 Ziel des Kapitels

In diesem Kapitel wird das plasmaoxidierte  $\text{PrO}_2$  mittels HAXPES und resonanter HAXPES untersucht.

1. Durch die Kombination aus HAXPES und resonanter HAXPES soll die Struktur des  $z'$ -Peaks aus Abb. 5.2 aufgelöst und charakterisiert werden.
2. Analog zur Bestimmung der Absorptionskanten des  $\text{L}_3$ -XAS-Spektrums des  $\text{CeO}_2$  soll die resonante HAXPES genutzt werden um die Position der Absorptionskanten des  $\text{L}_3$ -XAS-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  zu identifizieren.
3. Die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Superpositionsmethode soll für die thermische Reduktion des  $\text{PrO}_2$  angewandt werden. Ferner sollen im Rahmen der thermischen Reduktion des  $\text{PrO}_2$  die  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Pr}^{4+}$ -Komponenten des O1s-Spektrums identifiziert werden.
4. Durch Anwendung der Superpositionsmethode auf resonant angeregte Pr4d-Spektren sollen einzelne Endzustandskonfigurationen im Pr4d-Spektrum identifiziert werden.
5. Durch eine selbst-konsistente Anpassung der  $2p_{3/2}$ -Spektren des  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{PrO}_x$  werden die Komponenten des  $2p_{3/2}$ -Spektrums identifiziert und charakterisiert.

### 5.2 Charakterisierung des Pr3d-Spektrums des PrO<sub>2</sub>

Im Folgenden wird hochaufgelöste HAXPES und resonante HAXPES genutzt, um das Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> zu untersuchen. Dabei liegt der Fokus dieses Abschnitts auf der Identifikation und Charakterisierung der Struktur  $z'$ .

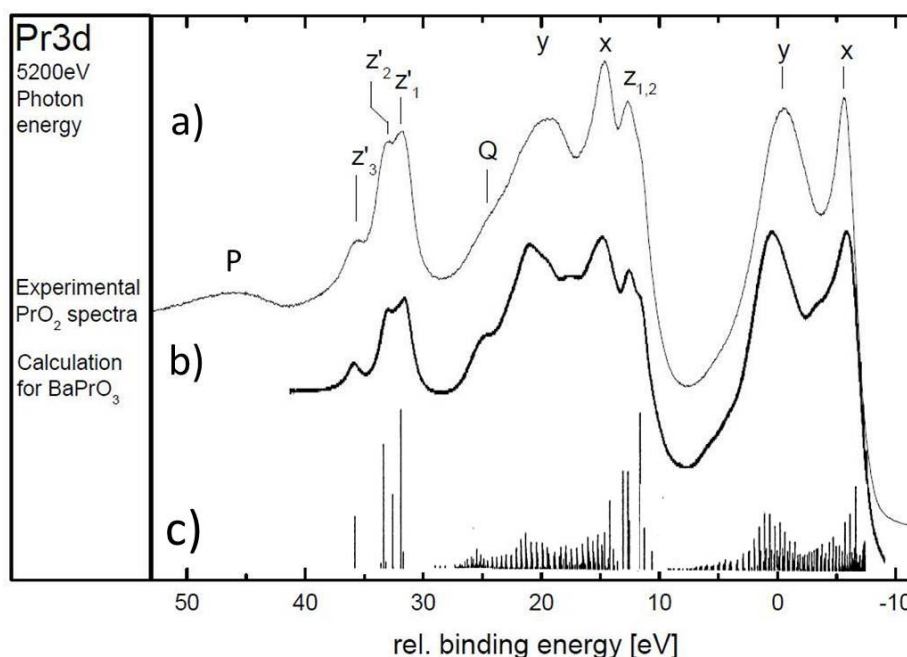
#### 5.2.1 Pr3d-HAXPES

In Abb. 5.3a ist das hochaufgelöste Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> aufgetragen. Um höchstmögliche Auflösung und Statistik zu gewährleisten, wurde das Spektrum an der PETRA III-Strahlführung P09, aufgenommen. Dank des (311)-Monochromators und einer Passenergie von 30eV, konnte eine experimentelle Auflösung von 0.25 eV erreicht werden. Um das Spektrum frei von phononischen Verbreiterungen zu halten, wurde die Probe während der gesamten Messung bei einer Temperatur von 20 K gehalten. Der in Abb. 5.2 zu erkennende OKLL bei 973 eV ist wegen der höheren Anregungsenergie nicht in Abb. 5.3a zu sehen. Da Augerelektronen eine charakteristische kinetische Energie haben, die unabhängig von der Anregungsenergie ist, lässt sich durch Änderung der Anregungsenergie die kinetische Energie der Photoelektronen, relativ zu der der Augerelektronen ändern. Auf der Bindungsenergieskala ändert sich somit die Position der Augerelektronen, während die der Photoelektronen fest bleibt.

Das Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> lässt sich analog zu den Endzuständen im CeO<sub>2</sub> mit steigender Bindungsenergiereihenfolge durch die Endzustände  $3d^94f^3$  ( $x, x'$ ),  $3d^94f^2$  ( $y, y'$ ) und  $3d^94f^1$  ( $z, z'$ ) zusammensetzen. Ein direkter Vergleich der Spektren aus Abb. 5.3 a und Abb. 5.2 zeigt, dass insbesondere die für Pr<sup>4+</sup> charakteristischen Peaks  $z$  und  $z'$  aufgelöst werden können. So sieht man in Abb. 5.3 a, dass der Peak  $z'$  aus drei scharfen Peaks besteht. Diese Peaks werden im Rahmen dieser Arbeit in steigender Bindungsenergiereihenfolge  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  genannt. Die entsprechende Pr3d<sub>5/2</sub>-Komponente ist mit der Pr3d<sub>3/2</sub>-Komponente des  $3d^94f^2$ -Endzustands  $x$  überlagert, so dass nur die beiden Peaks  $z_1$  und  $z_2$  ansatzweise erkennbar sind.

Abb. 5.3 b zeigt ein aus der Literatur entnommenes, gerechnetes Pr3d-Spektrum von BaPrO<sub>3</sub>, in dem die Praseodymionen ebenfalls einen 4+- Zustand annehmen [94]. Ebenso wie das Experiment, weist das gerechnete BaPrO<sub>3</sub> Spektrum eine Aufspaltung des  $z'$  Peaks auf, wobei die energetischen Positionen sehr gut mit denen des Experiments übereinstimmen. Der Rechnung aus Abb. 5.3 b zu Folge, liegt die Ursache für die Aufspaltung des  $z'$ -Peaks in der Kopplung des im Endzustand offenen 3d-Orbitals mit dem Elektron im 4f-Orbital. Die Energiepositionen

## 5.2 Charakterisierung des Pr3d-Spektrums des PrO<sub>2</sub>

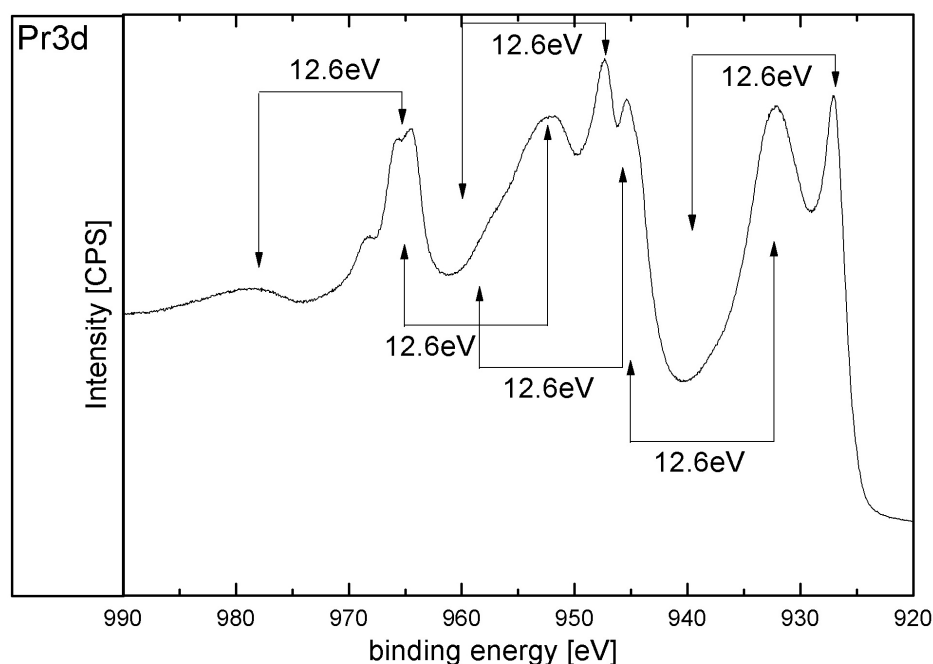


**Abbildung 5.3:** a) Pr3d-Spektrum des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub>, gemessen an der Strahlführung P09, am PETRA III. Durch die höhere Auflösung kann die Struktur des  $z'$ -Peaks aufgelöst werden. b) gerechnetes Pr3d-Spektrum des BaPrO<sub>3</sub>, zusammen mit c) den Energiepositionen der einzelnen Zustände (aus [94]). Trotz unterschiedlicher chemischer Umgebungen zeigen Experiment und Theorie sehr gute Übereinstimmung.

der einzelnen Zustände unter Berücksichtigung von Multipllett-Aufspaltungen ist in Abb. 5.3 c dargestellt. Der deutliche Unterschied des  $z'$ -Peaks zum  $u'''$ -Peak des CeO<sub>2</sub> entsteht dadurch, dass  $z'$  zu einem  $3d^9 4f^1$ -Endzustand gehört, während  $u'''$  zu einem  $3d^9 4f^0$ -Endzustand gehört. Im Fall des  $u'''$ -Peak des CeO<sub>2</sub> existiert kein Elektron im 4f-Orbital, weswegen es auch keine Kopplungseffekte - und damit keine Aufspaltung - geben kann<sup>1</sup>. Im Fall des PrO<sub>2</sub> koppelt das Elektron des  $3d^9 4f^1$ -Zustands mit der positiven Vakanz im 3d-Orbital und es entstehen  $C = 10 \times \frac{14!}{(14-1)!1!} = 140$  Multipllett-Terme (s. Abschnitt 2.4.4.2). Der Vergleich des hochauflösten Pr3d-Spektrums und des gerechneten BaPrO<sub>3</sub>-Spektrums weist eine in Abb. 5.3b schwach ausgeprägte Schulter  $Q$  auf, deren Intensität in der Rechnung leicht überschätzt wird. Ein Grund für den signifikanten Intensitätsunterschied könnte mit einer unterschiedlichen Besetzungszahl der 4f-Endzustände im Fall des BaPrO<sub>3</sub> erklärt werden. Hier kommt zum Tragen, dass

<sup>1</sup>Priv. Com. Akio Kotani.

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.4:** Abschätzung der Plasmonen-Positionen im Pr3d-Spektrum des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$  aus der Entfernung zwischen der Struktur  $z'$  und des Plasmons  $P$ .

die von Kotani *et al.* verwendete Methode, die auf dem Impurity Anderson Modell beruht, keine *Ab-Initio*-Methode ist, sondern die Intensitäten der einzelnen ermittelten Zustände den experimentellen Spektren angepasst werden. Für eine detaillierte Diskussion der Berechnungsmethode sei auf Abschnitt 2.4.4.3 und die dort angegebenen Referenzen verwiesen.

Analog zur Multiplett-Aufspaltung des  $z'$ -Peaks lässt sich schließen, dass auch die Schulter  $Q$  Intensitätsbeiträge von Multiplettaufspaltungen hat, denn in diesem Bindungsenergiebereich überlappen die Multipletts der Peaks  $z$ ,  $x'$  und  $y'$ . Des Weiteren sind Intensitätsbeiträge von Plasmonen zu berücksichtigen, wie im Folgenden erläutert wird. Wie auch im Fall des  $\text{CeO}_2$ , weist die Wölbung  $P$  in Abb. 5.3 eine asymmetrische Form auf. Zwar konnte im Gegensatz zum Ce3d-Spektrum des  $\text{CeO}_2$  im Rahmen der resonanten HAXPES, die im folgenden Abschnitt diskutiert wird, keine Änderung ihrer spektralen Form erkannt werden, trotzdem wird aufgrund des relativ großen Abstandes von ca. 13.6 eV zum  $z'_2$ -Peaks angenommen, dass es sich um ein oder mehrere Plasmonen handelt. Nimmt man diesen Plasmonenabstand für alle anderen Peaks in Betracht, fällt auf, dass unter der  $\text{Pr}3d_{3/2}$  und insbesondere im Bereich der Schulter  $Q$ , eine relativ breite In-



tensitätsverteilung liegt, die durch die genannten Plasmonen hervorgerufen wird. In Abb. 5.4 sind die Positionen der Plasmonen relativ zu den Hauptlinien eingezeichnet.

### 5.2.2 Resonante HAXPES an PrO<sub>2</sub>

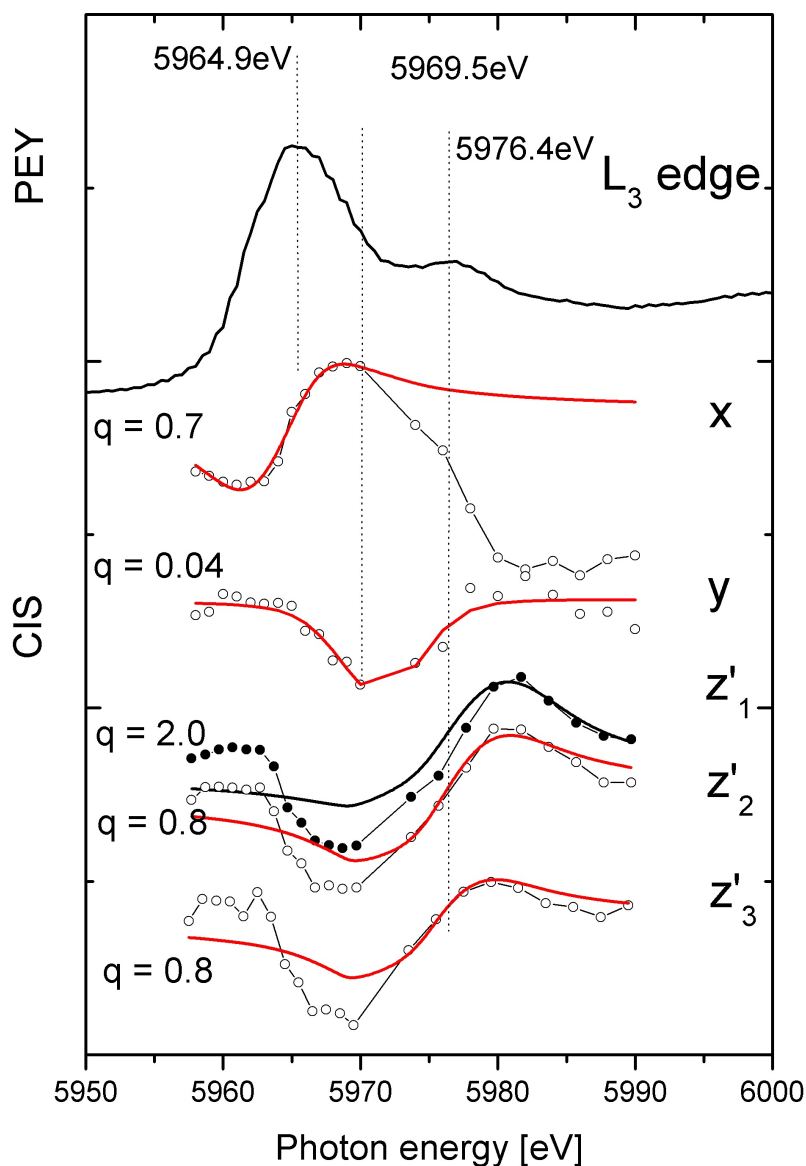
Analog zu der resonanten HAXPES an CeO<sub>2</sub> aus Abschnitt 4.4.1 wird die resonante hochenergetische Photoelektronenspektroskopie im Folgenden angewandt, um die energetische Lage der Absorptionskanten der einzelnen Endzustandskonfigurationen 3d<sup>9</sup>4f<sup>3</sup> ( $x, x'$ ), 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup> ( $y, y'$ ) und 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> ( $z, z'$ ) im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum des PrO<sub>2</sub> zu bestimmen. Im Zuge dessen soll die Natur der Aufspaltung der Struktur  $z'$  untersucht werden.

Abb. 5.5 zeigt das L<sub>3</sub>-PEY-Absorptionsspektrum (*partial electron yield*) des PrO<sub>2</sub> bei 5964 eV zusammen mit den Fano-Profilen der Peaks  $x$ ,  $y$  und den neu identifizierten Peaks  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$ . Das L<sub>3</sub>-PEY-Absorptionsspektrum wurde aufgenommen, indem die Intensität des Untergrunds als Funktion der Photonenenergie aufgenommen wurde. Ähnlich wie im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum des CeO<sub>2</sub> aus Abb. 4.23, zeigt auch das Absorptionsspektrum des PrO<sub>2</sub> zwei Maxima. Um den Verlauf der Fano-Profile darzustellen, wurde zu jedem Punkt in Abb. 5.5 ein Pr3d-Spektrum wie in Abb. 5.3 aufgenommen und die Intensitäten der einzelnen Peaks bestimmt. Dabei werden die Fano-Profile auf den Intensitätsverlauf des L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrums normiert. Wie auch schon im Fall der Fano-Profile des CeO<sub>2</sub>, werden die Positionen der Absorptionskanten der einzelnen Endzustände bestimmt, indem die Fano-Profile durch die Fano-Funktion  $f(q, \Omega) (= \frac{(\Omega+q)^2}{\Omega^2+1})$  angepasst werden, wobei  $\Omega = \hbar\omega - E_B$  gilt.  $E_B$  ist die Bindungsenergie der jeweiligen Absorptionskante. Die Anpassungen durch die Fano-Funktion sind als durchgängige Kurven in Abb 5.5 dargestellt. Für die Position der Absorptionskante des 3d<sup>9</sup>4f<sup>3</sup>-Endzustands ergibt sich ein Wert von 5964.9 eV ± 1.5 eV und die Absorptionskante des 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>-Endzustands liegt bei 5969.5 eV ± 2.5 eV. Die drei Peaks  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  scheinen eine gemeinsame Absorptionskante bei 5976.4 eV zu besitzen, wobei der relative Fehler des  $z'_3$ -Peaks (± 2 eV) höher angesetzt wird, als der der beiden Peaks  $z'_1$  und  $z'_2$  (± 1.5 eV). Somit gehören die drei Peaks  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  im Rahmen des Fehlers zu der 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-Endzustandskonfiguration.

Beim Vergleich der experimentell bestimmten Fano-Profile mit den angepassten Fano-Funktionen zeigen sich deutliche **Abweichungen**, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Aufgrund des gewählten Messbereichs fehlt der linke Ausläufer des Fanoprofils des Peaks  $x$ . Auf der rechten Flanke hingegen zeigt sich ein starker Intensitätsabfall,

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.5:** Intensität der Peaks  $x$ ,  $y$ ,  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  als Funktion der Anregungsenergie im Bereich der  $L_3$ -Absorptionskante (Kreise) zusammen mit der angepassten Fano-Funktion (rote Kurve). Aus dem bestimmten  $q$ -Parameter und der Lage der Fano-Funktion werden die Absorptionskanten der einzelnen Endzustände bestimmt. Die Absorptionskanten der  $4f^3$ -,  $4f^2$ - und  $4f^1$ -Konfiguration mit den Peaks  $x$ ,  $y$  und  $z'$  ( $= z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$ ) liegen bei  $5964.9 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ,  $5969.5 \text{ eV} \pm 0.4 \text{ eV}$  und  $5976.4 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ .

## 5.2 Charakterisierung des Pr3d-Spektrums des PrO<sub>2</sub>

PrO <sub>2</sub>	$x$	$y$	$z'_1$	$z'_2$	$z'_3$
rel. BE posi. [eV]	5964.9	+5.6	+12.6	+12.6	+12.6
Fehler [eV]	±0.2	±0.4	±0.2	±0.2	±0.2

**Tabelle 5.1:** Position der L<sub>3</sub>-Absorptionskanten der Endzustandskonfigurationen des PrO<sub>2</sub>.

der wahrscheinlich durch Einflüsse der Intensitätsmodulationen der anderen Endzustandsbeiträge hervorgerufen wird. Zur Anpassung durch die Fano-Funktion wurden daher nur die 13 ersten Datenpunkte verwendet. Dadurch lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Anpassung erzielen. Da die Kante im Bereich der positiven Steigung liegen muss, lässt sich der Fehler auf den Bereich zwischen dem ersten Minimum und dem Maximum eingrenzen.

Das Fano-Profil des  $y$ -Peaks weist einen unregelmäßigeren Verlauf auf. Wie man aus Abb. 4.23 sieht, ist der Peak  $y$  im Vergleich zum Peak  $x$  sehr breit. Es ist, wie schon im Fall des Fano-Profiles des  $u''$ -Peaks des CeO<sub>2</sub>, zu erwarten, dass Multiplett-Strukturen des Peaks  $x$  im Bereich des Peaks  $y$  liegen und damit die absolute Intensität des 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>-Endzustands  $y$  beeinflussen. Da auch die Intensität des Peaks  $x$  in diesem Energiebereich variiert, ist das Fano-Profil des Peaks  $y$  mit einem höheren Fehler als die anderen Fano-Profile behaftet. Ferner besteht die Möglichkeit, dass Plasmonen des Peaks  $x$  mit dem Ladungstransfer-Peak  $y$  überlappen.

Neben der Bestimmung der Absorptionskanten im L<sub>3</sub>-XAS-Spektrum des PrO<sub>2</sub> war eine wesentliche Motivation die resonante HAXPES zu nutzen, um Informationen über die Natur der  $z'$ -Aufspaltung zu gewinnen.

Die Fano-Profile der beiden Peaks  $z'_1$  und  $z'_2$  haben einen sehr ähnlichen Verlauf und die Anpassung durch die Fano-Funktion deutet auf eine gemeinsame Absorptionskante bei 5973.6 eV ± 1.5 eV hin. Zwar weist das Fano-Profil des  $z'_3$ -Peaks, insbesondere im Bereich vor dem Minimum, einen ähnlichen Verlauf wie das des  $z'_1$ - und  $z'_2$ -Peaks auf, jedoch ist das Maximum weniger ausgeprägt und scheint zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben zu sein. Die Diskrepanz könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Intensität des  $z'_3$ -Peaks im Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>, relativ zu den anderen Komponenten, sehr klein ist. Da sich nach Abb. 5.4 Plasmonen der anderen Komponenten im Bereich der  $z'$ -Struktur befinden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese größeren Einfluss auf die aus der Anpassung des  $z'_3$ -Peak gewonnenen Intensitäten hat, als auf die anderen beiden  $z'$ -Komponenten. Deshalb wird auch die Komponente  $z'_3$  im Rahmen dieser Arbeit der 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-Endzustandskonfiguration zugeordnet und mit einem höheren Fehler behaftet.

## 5. PRASEODYMOXID

---

Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass die abweichende Form des  $z'_3$ -Fano-Profiles von den anderen beiden  $z'$ -Profilen auf die Existenz einer weiteren Endzustandskonfiguration hindeutet, wie sie sich im Fall des  $\text{CeO}_2$  vermuten lässt, jedoch bedarf eine solche Schlussfolgerung weitere detaillierte Experimente. So müsste das  $L_3$ -Absorptionsspektrum mit einer höheren Datendichte abgerastert werden.

### 5.2.3 Fehlerquellen bei der Auswertung

Da der PETRA III-Ring in einem sogenannten top-up Modus betrieben wird, ist die Ringstromintensität (max. 1% Variation) im Rahmen des Experiments zeitlich konstant. Dadurch ist bei gleicher Sweepanzahl pro aufgenommenem Spektrum keine Normierung der Spektren auf eine Referenz notwendig. Die wesentliche Fehlerquelle liegt somit bei der Auswertung des Einzelspektrums. Allerdings gab es während der Messzeit starke Fluktuationen der Strahlintensität<sup>1</sup>, die sich auf die Intensität der EDC-Spektren (*Energy distribution curve*) ausgewirkt haben können. Der zufällige Charakter dieser Fluktuationen lässt leider keine eindeutige Fehlerabschätzung zu.

Wie bereits erwähnt, liegt eine große Fehlerquelle in der Extraktion der Intensitäten der einzelnen Endzustandsbeiträge. Da das  $\text{Pr}3d$ -Spektrum insgesamt drei spin-Orbit-aufgespaltene Peaks und mehrere dazugehörige Multiplettaufspaltungen auf einem Energieintervall von 50 eV beherbergt, kommt es zu starken Überlagerungen von Ladungstransfer-Satelliten, Multipletts und Plasmonen verschiedener Endzustandskonfigurationen. So ist z.B. bereits im nicht-resonanten Fall beim Peak  $y$  nicht ersichtlich, welcher Intensitätsanteil der Endzustandskonfiguration  $4f^2$  und welcher den  $4f^3$  Multipletts zuzuordnen ist. Beim Peak  $y'$  muss zusätzlich sogar noch der Intensitätsbeitrag der Struktur  $Q$  berücksichtigt werden (s. Abb. 5.4 und 5.3). Der Fehler durch solche Überlagerungen lässt sich also minimieren, indem für die Erstellung der Fano-Profile nur die Peaks  $x$ ,  $y$  und  $z'$  ausgewertet werden.

Wie bereits erwähnt, ist es wichtig das PEY-Absorptionsspektrum von den extrahierten Fano-Profilen abzuziehen. Dadurch kann man den Intensitätsverlauf der Endzustandskonfiguration vom Intensitätsbeitrag des resonierenden Untergrunds bereinigen. Im Fall der Peaks  $x$ ,  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  lässt sich der Fehler damit auf die Anpassung der Peaks reduzieren. Die ermittelten Intensitäten der Peaks  $x$ ,  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  sind mit einem Fehler von 5% behaftet.

Zwar sind die Peaks  $x$  und  $y$  stark überlagert, aber im Gegensatz zum Peak  $y$

---

<sup>1</sup>Der Grund für die Intensitätsschwankungen wird in Vibrationen des Monochromators durch die  $\text{N}_2$ -Kühlung vermutet.

ist der Peak sehr scharf und es sind vermutlich keine Überlagerungen mit Multiplettaufspaltungen des Peaks  $y$  zu vermuten. Der Peak  $y$  muss mit mehr als einer Komponente angepasst werden, wobei die exakte Lage der Komponenten nicht eindeutig ist. Ferner sind auch Intensitätsanteile der Multiplett-Aufspaltung des  $x$ -Peaks zu berücksichtigen. Deshalb wird hier ein Fehler von 12% für die Intensitätsbestimmung veranschlagt.

## 5.3 Thermische Reduktion des $\text{PrO}_2$

Die thermische Reduktion des sauerstoffplasmiierten  $\text{PrO}_2$  wurde bereits von Schaefer *et al.* im Rahmen von XPS-Experimenten untersucht [9]. In diesem Abschnitt soll die thermische Reduktion des Sauerstoff-plasmiierten  $\text{PrO}_2$  genutzt werden, um die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Superpositionsmethode für das Pr3d-Spektrum zu verifizieren. Die hier gezeigten Daten wurden an der Strahlführung BW2 am DORIS III-Ring aufgenommen.

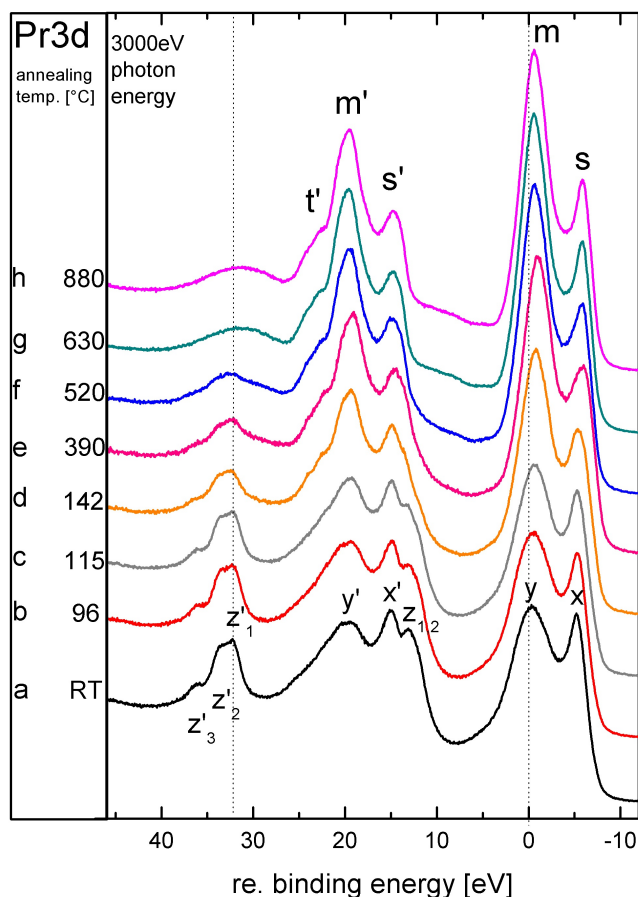
Abb. 5.6 a zeigt das Pr3d-Spektrum nach der Sauerstoffplasma-Behandlung in der AG Bäumeier an der Universität Bremen und anschließendem Transport an die XPS-Kammer der Strahlführung BW2. Aufgrund der geringeren experimentellen Auflösung im Vergleich zur XPS-Anlage an der P09-Strahlführung, lässt sich die  $z'$ -Struktur nicht vollständig auflösen. Dennoch lassen sich die drei Komponenten  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  erkennen. Erste signifikante Änderungen des Pr3d-Spektrums sind ab einer Temperatur von  $142^\circ\text{C}$  zu erkennen. Der gleichmäßige Intensitätsrückgang der  $z'$ -Aufspaltungen deutet auf einen gemeinsamen Ursprung hin, so wie bereits durch die resonante HAXPES gezeigt.

Ab einer Temperatur von  $630^\circ\text{C}$  ist das Praseodymoxid vollständig reduziert und das Pr3d-Spektrum zeigt die für  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  charakteristische Form mit den beiden Komponenten  $m$  und  $s$  ( $m'$  und  $s'$ ), die zu den Endzustandskonfigurationen  $3d^94f^2$  und  $3d^94f^1$  gehören. Das Pr3d-Spektrum des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wurde bereits in Abschnitt 2.5 im Rahmen der CTM-Theorie beschrieben. Entsprechend gehört die Struktur  $t'$  zu Multiplett-Aufspaltungen.

Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, zeigten Gevers *et al.* mittel Röntgenbeugungsexperimenten, dass die  $\text{PrO}_2$ -Phase zunächst in die  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Phase übergeht, bevor sie weiter zum  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert [104]. Allerdings kann aus Abb. 5.6 kein spektroskopischer Unterschied zwischen einer  $\text{PrO}_2$ - und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Phase identifiziert werden.

Um die Superpositionsmethode für die thermische Reduktion des  $\text{PrO}_2$  zu testen, werden daher das Pr3d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  aus Abb. 5.6 a und das des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  aus Abb. 5.6 h als Referenzspektren verwendet. Abb. 5.7 zeigt die Auswertung

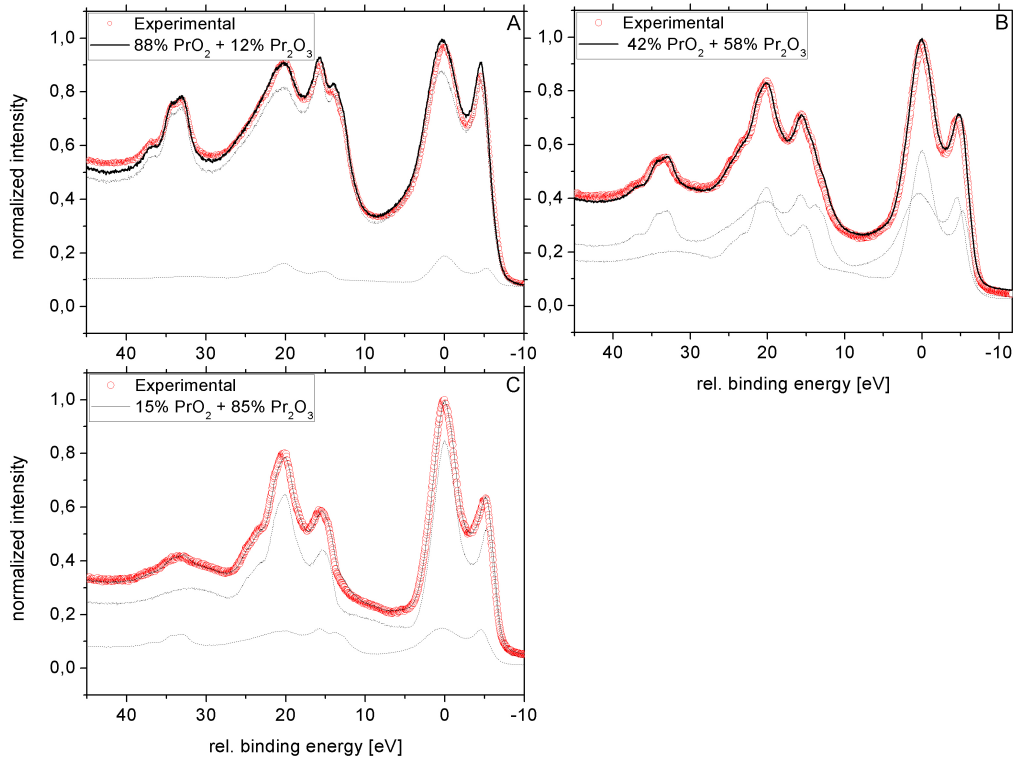
## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.6:** Entwicklung des Pr3d-Spektrums während der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$ . Die Anregungsenergie betrug 3000 eV.

der Konzentration der Oxidphasen aus den Pr3d-Spektren *d*, *e* und *f* aus Abb. 5.6 mit Hilfe der Superpositionsmethode. Nach dem Erwärmen auf 142°C sind 12% des  $\text{Pr}^{4+}$  in  $\text{Pr}^{3+}$  reduziert. Nach dem Erwärmen auf 390°C beträgt der  $\text{Pr}^{3+}$ -Anteil 58% und nach weiterem Heizen der Probe auf 520°C ergibt die Superpositionsmethode einen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Anteil von 85%. Die vorliegenden Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den XRD-Ergebnissen von Gevers *et al.*, denen zufolge die Reduktion bereits bei 300°C komplett abgeschlossen sein sollte [104]. Die vollständige Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{Pr}^{4+}$  ist im Fall der hier vorgestellten XPS-Experimente erst bei einer Temperatur von 630°C zu beobachten. Die Abweichungen der Reduktionstemperaturen könnten auf unterschiedliche Temperaturmessverfahren oder -einstellungen zurückzuführen sein. Allerdings könnte eine andere mögliche Begründung für diese Diskrepanz sein, dass die von Ge-

### 5.3 Thermische Reduktion des $\text{PrO}_2$



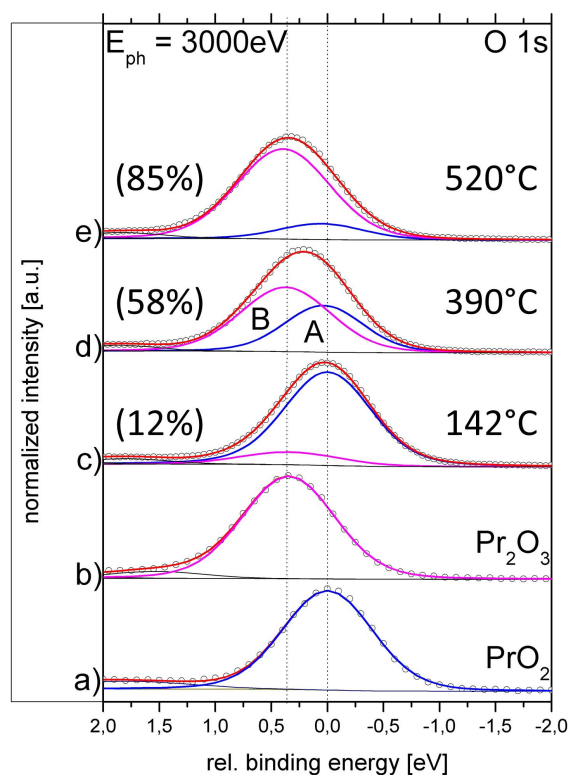
**Abbildung 5.7:** Anwendung der Superpositionsmethode auf Pr3d-Spektren unterschiedlicher Oxidationszustände des Praseodymoxids. Die Spektren A, B und C korrespondieren jeweils zu den Pr3d-Spektren d-f aus Abb. 5.6.

vers *et al.* untersuchten Strukturänderungen durch die thermische Reduktion an konventionell oxidierten  $\text{PrO}_x$ -Proben durchgeführt wurden. Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, bilden konventionell oxidierte  $\text{PrO}_x$ -Proben zwei lateral koexistierende Oxidphasen aus, die als *two column model* bezeichnet werden. Im Fall der Sauerstoffplasmabehandlung wird angenommen, dass eine reine  $\text{PrO}_2$ -Phase vorliegt [104, 105].

Die später eintretende Reduktion im Fall des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$ , könnte mit einer homogenen Verteilung der  $\text{PrO}_2$ -Phase argumentiert werden. Die sauerstoffarme Oxidphase im *two column model* könnte ein Gefälle der Sauerstoffkonzentration bewirken, die sich verstärkend auf die Reduktion auswirkt. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Tatsache, dass nicht plasmiierte  $\text{PrO}_x$  Oberflächen eine stärkere Affinität bezüglich Hydroxidbildung besitzen. Diese könnte zusätzliche Reduktionskanäle öffnen.

Vergleicht man die Superposition der Praseodymoxid-Spektren aus Abb. 5.6 mit

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.8:** Bestimmung der Anpassungsparameter der  $\text{Pr}^{4+}$ -Komponente A und der  $\text{Pr}^{3+}$ -Komponente B. Spektren a) und b) sind die O1s-Spektren der Phasereinen Praseodymoxide  $\text{PrO}_2$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Die Spektren c)-e) gehören zu den Ce3d-Spektren aus Abb. 5.6 d-f. Für eine bessere Übersicht sind die jeweiligen Reduktionstemperaturen angegeben. In Klammern ist der jeweilige  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Anteil angegeben (vgl. Abb. 5.7).

der der Ceroxid-Spektren aus Abb. 4.14 aus Abschnitt 4.2.3 fällt auf, dass die Superpositionsmethode im Fall der Praseodymoxid-Spektren eine bessere Übereinstimmung im Bereich hoher Bindungsenergien liefert, als im Fall der Ceroxid-Spektren. In Abschnitt 4.2.3 wurde die starke Abweichung im Bereich hoher Bindungsenergien damit begründet, dass die  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$ -Referenzspektren von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken stammen. Im Fall des Praseodymoxids stammt das Signal der Pr3d-Spektren von einem Film mit konstanter Schichtdicke. Somit kann die Anwendbarkeit der Superpositionsmethode als bestätigt angesehen werden.

Im Vergleich zum O1s-Spektrum des Ceroxid ist im Fall des O1s-Spektrums des Praseodymoxids, bis auf eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, kei-



## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>

---

ne signifikante Änderung der spektralen Form des O1s-Spektrums während der Änderung der Oxid-Phase sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass die Pr<sup>3+</sup>- und Pr<sup>4+</sup> Komponenten des O1s-Spektrums sehr dicht beieinander liegen. Um dennoch eine quantitative Aussage über den relativen Bindungsenergieabstand treffen zu können, werden zunächst die O1s-Spektren der phasenreinen Oxid-Phasen charakterisiert und die Parameter genutzt, um die O1s-Spektren der Praseodym-Mischoxide anzupassen. So können die Anpassungsparameter der beiden Komponenten selbst-konsistent ermittelt werden.

Abb. 5.8 a und b zeigen die O1s-Spektren der phasenreinen Oxide Pr<sup>4+</sup> und Pr<sup>3+</sup>. Die korrespondierenden Pr3d-Spektren sind in Abb. 5.6 a und h gezeigt. Die O1s-Spektren der Praseodym-Mischoxide gehören zu den Ce3d-Spektren *d, e* und *f*, für die die Oxid-Phasen-Konzentration bereits mit Hilfe der Superpositions- methode bestimmt wurde. Diese aus der Superpositionsmethode ermittelten Kon- zentrationen fließen als festes Intensitätsverhältnis zwischen der PrO<sub>2</sub> (A)- und Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente (B) in die Anpassung des O1s-Spektrums ein. Ferner wird für beide Komponenten eine Lorentzbreite von 0.15 eV nach Prince *et al.* ange- nommen [82]. Für den Gaußanteil der Pr<sup>4+</sup> Komponente ergibt sich ein Wert von 0.81 eV. Die Gaußbreite der Pr<sup>3+</sup> Komponente beträgt 0.76 eV.

Insgesamt ergibt sich für alle drei Spektren ein relativer Abstand von 0.34 eV  $\pm$  0.05 eV zwischen der Pr<sup>4+</sup>-Komponente A und der Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente B. Im Vergleich zum relativen Abstand von 1.05 eV zwischen der Ce<sup>3+</sup> und Ce<sup>4+</sup> Kom- ponente des O1s-Spektrums des Ceroxids erscheint dieser Wert relativ klein. Jüngste Experimente von Schaefer *et al.*<sup>1</sup>, bei denen die Oxidphase zusätzlich durch LEED-Untersuchungen verifiziert wurde, weisen auf einen relativen Bin- dungsenergieabstand von 0.41 eV zwischen der Pr<sup>3+</sup>- und Pr<sup>4+</sup>-Komponente im O1s-Spektrum hin.

Die Abweichung zwischen dem hier ermittelten und von Schaefer *et al.* bestimm- ten Wert könnte mit der unterschiedlichen Informationstiefe beider Experimente zusammenhängen. Aufgrund der relativ niedrigen Anregungsenergie von 1489.3 eV werden Oberflächenzustände stärker gewichtet bei HAXPES-Experimenten.

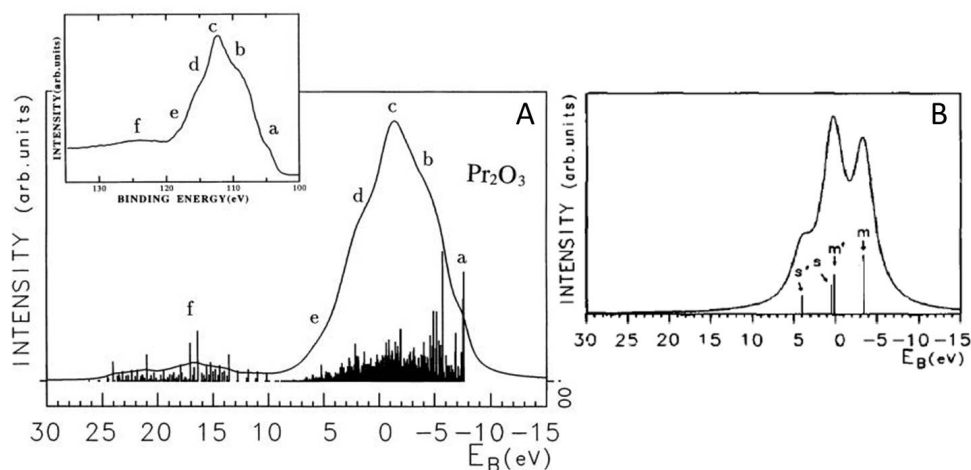
## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>

Während das Pr4d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits auf Grundlage des SIAM von Ko- tani *et al.* untersucht wurde, finden sich in der Literatur keine Untersuchungen zum Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>. Somit wird im vorliegenden Abschnitt die ers- te experimentelle Untersuchung des Pr4d-Spektrums des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup>Persönliche Mitteilung Andreas Schaefer

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.9:** A) Simulation des Pr4d-Spektrums des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Berücksichtigung von Multiplett-Kopplungen (aus [106]). Im Inset ist das entsprechende experimentelle Pr4d-Spektrum gezeigt. B) Pr4d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Berücksichtigung von Multiplett-Kopplungen (aus [22]).

diskutiert.

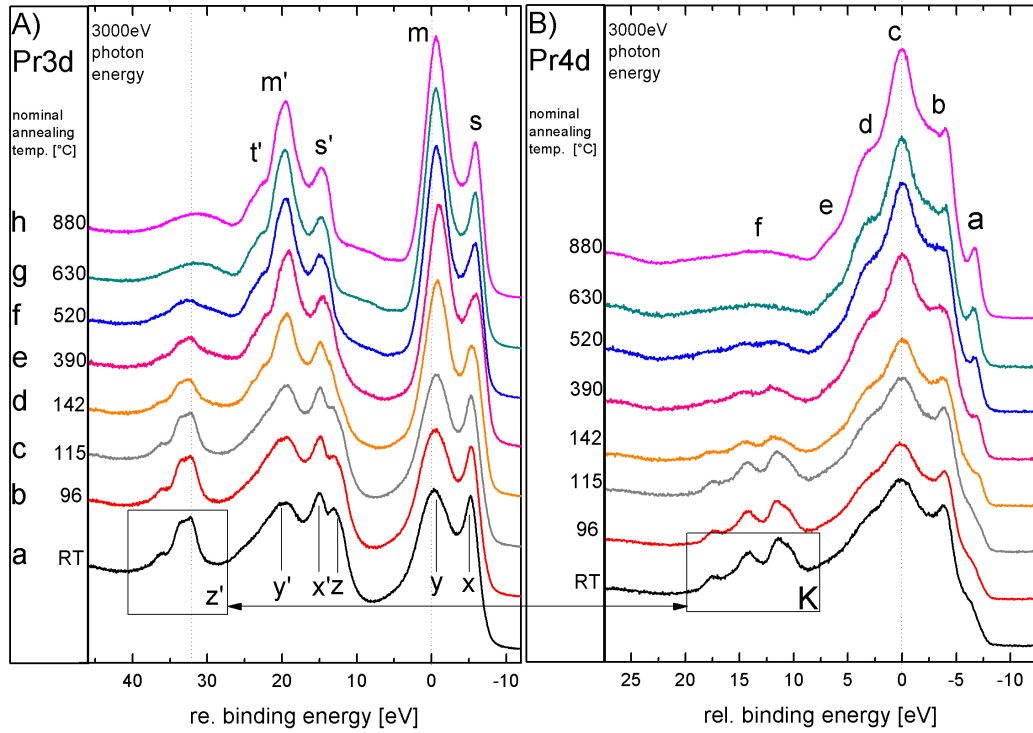
Wie im Folgenden gezeigt wird, weist das Pr4d-Spektrum eine relativ komplizierte Struktur auf. Grund dafür ist eine sehr kleine Spin-Orbit-Aufspaltung und die in der Theorie genannte Kopplung der 4d-Schale mit den Elektronen des 4f-Orbitals, die zu starken Multiplett-Beiträgen führt.

Zunächst werden kurz die Ergebnisse von Kotani *et al.* zum Pr4d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorgestellt, auf dessen Grundlage die Nomenklatur der Peaks im Pr4d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beruht [106].

Im Anschluss wird die Entwicklung des Pr4d-Spektrums im Zuge der thermischen Reduktion des PrO<sub>2</sub> untersucht. Anschließend werden die aus der resonanten Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Informationen mit der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Superpositionsmethode kombiniert, um eine Aussage über die Bindungsenergien der Zustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> zu treffen. Diese Untersuchungen zur Grundlage, soll am Ende dieses Abschnitts eine Nomenklatur der Peaks im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> eingeführt werden.

Abb. 5.9 A zeigt die Simulation des Pr4d-Spektrums des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Grundlage des SIAM und unter Berücksichtigung von Multiplett-Kopplungen. Das Inset zeigt das experimentell aufgenommene Pr4d-Spektrum. Das simulierte Spektrum in Abb. 5.9 A weist sechs Strukturen a – f auf, die durch inter-atomare Ladungstransfereffekte und intra-atomare Multiplett-Kopplungen hervorgerufen werden [106]. Die Lage der Ladungstransfer-Satelliten ohne Multiplett-Kopplungen ist in

## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>



**Abbildung 5.10:** Vergleich der Pr3d- (A) und Pr4d-Spektren (B) während der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub>.

Abb. 5.9 B zeigt. Dabei ist die von Kotani *et al.* verwendete Bezeichnung dieselbe, die für das Pr3d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet wurde [22]. Abb. 5.10 A zeigt die Entwicklung des Pr4d-Spektrums während der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub>. Der Vergleich des Pr4d-Spektrums des voll reduzierten Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spektrum h in Abb.5.10 A) mit den Ergebnissen von Kotani *et al.* aus Abb. 5.9 A weist deutliche Unterschiede auf, die mit der höheren Auflösung der XPS-Anlage an der Strahlführung BW2 zusammenhängen. So lassen sich insbesondere die Struktur a und b sehr gut auflösen. Die bessere Übereinstimmung der Simulation aus Abb. 5.9 A und den experimentellen Daten aus dem Inset sind darauf zurückzuführen, dass Kotani *et al.* die Intensität der berechneten Zustände an entsprechende experimentelle Spektren anpassen. Dieses Vorgehen erlaubte ihnen beispielsweise die Ladungstransfer-Energien des Grund- und Endzustandes  $\Delta$  und  $\Delta_f$  zu berechnen (vgl. Abschnitt 2.4.4.3). Aus dem Vergleich mit dem hier gezeigten Pr4d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lässt sich somit schließen, dass die Intensitäten der einzelnen Zustände des Pr4d-Spektrum im Rahmen der Simulation neu gewichtet werden müssen, wodurch sich ggf. andere Werte für die ermittelten

## 5. PRASEODYMOXID

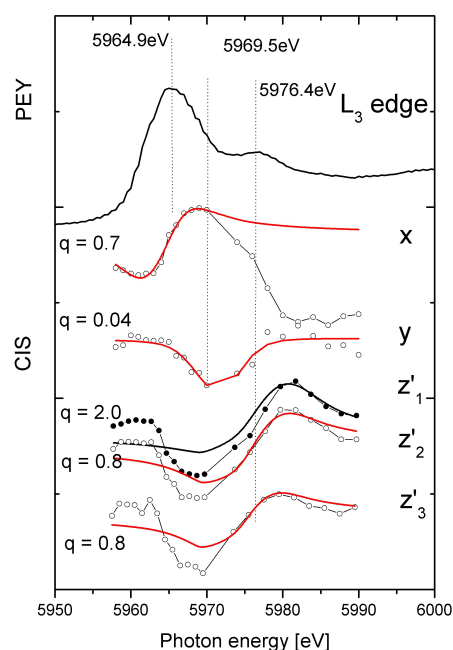
Parameter ergeben könnten (z.B.  $\Delta$ ,  $\Delta_f$ ).

Da sich ohne weitere Experimente und Rechnungen keine weiteren Aussagen über die Natur der Aufspaltungen im Pr4d-Spektrum des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  treffen lassen, sei der Diskussion des Pr4d-Spektrums des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hiermit Genüge getan. Im Weiteren konzentriert sich der vorliegende Abschnitt auf die experimentelle Untersuchung des Pr4d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$ .

Um die Intensitätsbeiträge des Pr4d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  mit denen des Pr3d-Spektrums in Verbindung zu setzen, ist in Abb. 5.10 die temperaturabhängige Entwicklung des Pr4d-Spektrums der des Pr3d-Spektrums gegenübergestellt. Im Vergleich zum Pr3d-Spektrum des voll oxidierten  $\text{PrO}_2$  (Abb. 5.10 a) erfährt die Region  $K$  im Pr4d-Spektrum den selben Intensitätsrückgang wie die Struktur  $z'$  im Pr3d-Spektrum. Das deutet darauf hin, dass die komplette Region  $K$  des Pr4d-Spektrums zu einer  $4f^1$ -Endzustandskonfiguration gehört.

Die Verbreiterung des Peaks  $x$  im Pr3d-Spektrum (Abb. 5.10 A) geht mit einer Intensitätserhöhung der Struktur  $d_1$  bei  $-6.2$  eV im Pr4d-Spektrum einher. Diese Intensitätserhöhung steht im Zusammenhang mit dem Anwachsen der Komponente  $a$  des Pr4d-Spektrums des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , die bei einer relativen Bindungsenergie von  $-6.7$  eV liegt. Parallel dazu ist die Intensitätsänderung des  $3d^9 4f^2$ -Endzustandskonfiguration  $y$  im Pr3d-Spektrum mit einer Intensitätserhöhung der Struktur im Ursprung der relativen Bindungsenergie-Achse des Pr4d-Spektrums in Zusammenhang zu setzen.

Im Folgenden werden die Intensitätsmodulationen des Pr4d-Spektrums während der resonanten Anregung an der  $L_3$ -Absorptionskante mit denen des Pr3d-Spektrums verglichen, um die Strukturen des Pr4d-Spektrums den drei Endzustandskonfigurationen  $4f^1$ ,  $4f^2$  und  $4f^3$  zuzuordnen. Für eine verbesserte Übersicht ist das  $L_3$ -Absorptionsspektrum zusammen mit den Fano-Profilen der Endzustandsbeiträge des Pr3d-Spektrums aus Abb. 5.5 nochmal in verkleinerter Form in Abb. 5.11 dargestellt. Abb. 5.12 a zeigt Pr3d-Spektren für vier verschiedene Anregungsenergien im Bereich



**Abbildung 5.11:**  $L_3$ -XAS und Fano-Profile des Pr3d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  (s. Abb. 5.5)

## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>

---

der L<sub>3</sub>-Absorptionskante und Abb. 5.12 b die korrespondierenden Pr4d-Spektren des PrO<sub>2</sub>. Dabei wurden die Spektren auf die Intensität des Si2p-Peaks und auf die Intensität des L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrums an der entsprechenden Photonenenergieposition normiert.

Spektrum *A* wurde bei einer Anregungsenergie von 5940 eV aufgenommen. Bei dieser Photonenenergie findet keine Absorption durch Pr2p-Elektronen statt. Spektrum *B* zeigt die Pr3d- und Pr4d-Spektren bei einer Anregungsenergie von 5965 eV. Hier liegt das erste Maximum des L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrums (s. Abb. 5.11). Ferner zeigen die Fano-Profile der Pr3d-Endzustände, dass die Intensität der Komponente *x* zunimmt, während die Intensität der *y*-Komponente leicht abnimmt. Hingegen weist die Intensität der *z'*-Komponenten einen starken Abfall auf. Im Pr4d-Spektrum äußert sich die resonante Anregung durch eine Intensitätserhöhung in der Region 4f<sup>3</sup>, bei gleichzeitigem Intensitätsabfall in der Region 4f<sup>1</sup>. Der Bereich 4f<sup>2</sup> hingegen zeigt keine nennenswerte Intensitätsänderung.

Bei einer Anregungsenergie von 5976 eV zeigen die Spektren *C* einen signifikanten Intensitätsanstieg der *y* und *y'* Peaks, relativ zur Intensität der *z*- und *z'*-Struktur. Im Pr4d-Spektrum ist ein signifikanter Intensitätsanstieg im Bereich 4f<sup>2</sup> zu erkennen. Allerdings ist auch in der Sägezahnstruktur im Bereich 4f<sup>1</sup> ein leichter Intensitätsgewinn zu beobachten.

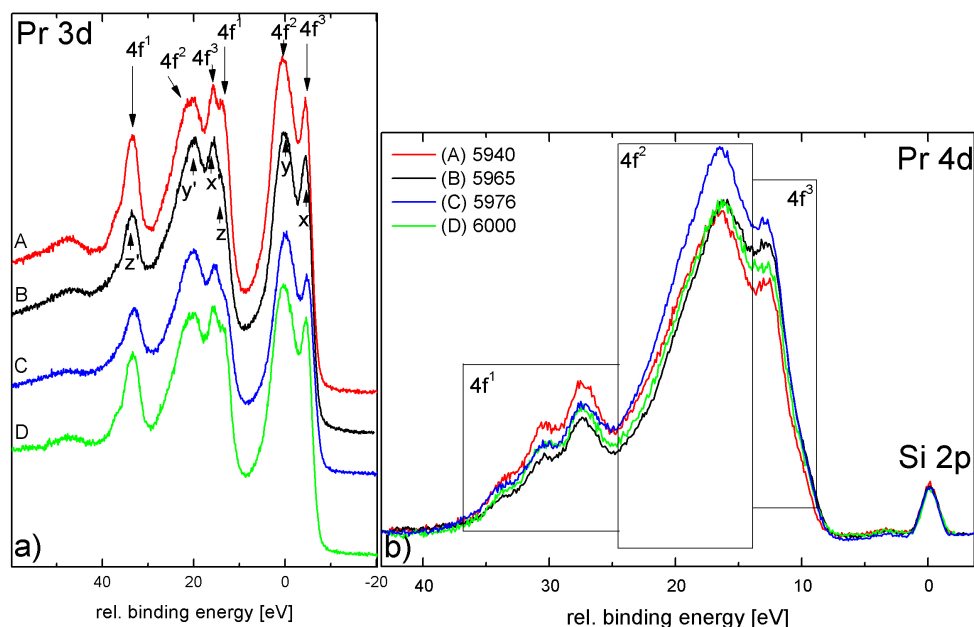
Die Spektren *D* wurden bei einer Photonenenergie von 6000 eV und damit weit hinter der L<sub>3</sub>-Absorptionskante aufgenommen. Zwar sind bei dieser Energie keine resonanten Anregungen mehr zu erwarten, allerdings sind im gesamten Bereich des Pr4d-Spektrums leichte Intensitätsmodulationen zu beobachten. Möglicherweise befinden sich hier noch Ausläufer der L<sub>3</sub>-Absorptionskanten.

Insgesamt lässt sich schließen, dass die Sägezahnstruktur im Bereich 25 eV-37 eV relativer Bindungsenergie zwar hauptsächlich der 4d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-Endzustandskonfiguration zuzuordnen ist, aber auch signifikante Anteile der 4d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>-Endzustandskonfiguration - vermutlich in Form von Multiplett-Aufspaltungen - beherbergen könnte. Das Maximum mit der niedrigsten Bindungsenergie besteht hauptsächlich aus 4d<sup>9</sup>4f<sup>3</sup>-Endzuständen und das globale Maximum hauptsächlich aus 4d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>-Endzuständen. Die einzelnen Bereiche sind in Abb. 5.12 b eingrahmt.

Um eine genauere Aussage über die Bindungsenergien der Endzustandsbeiträge treffen zu können, zeigt Abb. 5.13 die Differenz der Spektren *A* bis *C* aus Abb. 5.12 für die drei möglichen Kombinationen.

Abb. 5.13 a zeigt das Differenzspektrum B-A mit der eindeutig erkennbaren Schulter bei 9.0 eV relativer Bindungsenergie. Ein Vergleich mit der temperaturabhängigen Evolution des Pr4d-Spektrums aus Abb. 5.6 zeigt, dass dies die Position ist, an der im Verlauf des Phasenübergangs von PrO<sub>2</sub> zu Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Peak *a* wächst. Gleichzeitig fällt die Intensität des Maximums bei 11.4 eV signifikant

## 5. PRASEODYMOXID



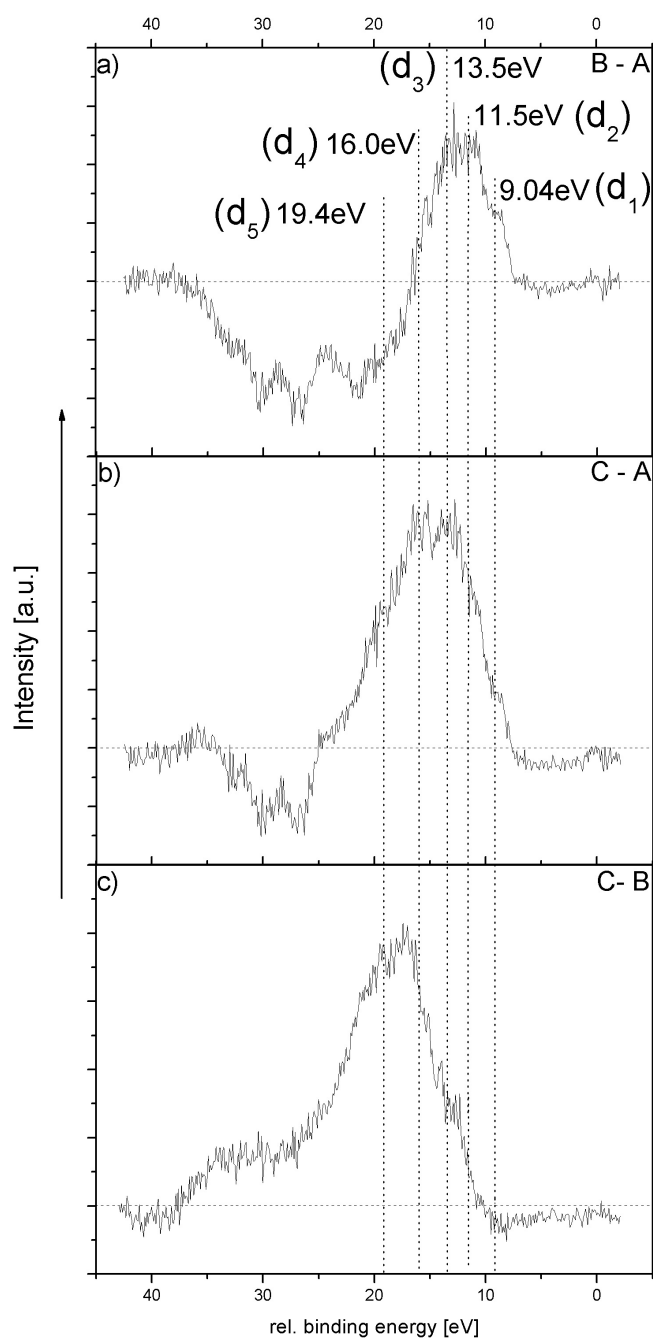
**Abbildung 5.12:** a) Pr3d-Spektren des  $\text{PrO}_2$  für vier verschiedene Anregungsenergien im Bereich der  $L_3$ -Absorptionskante. b) Zu a) korrespondierende Pr4d-Spektren. Aus einem Vergleich der beiden Regionen lassen sich im Pr4d-Spektrum die einzelnen Bereiche identifizieren, in denen die Intensitäten der 4d-Zustände der einzelnen Endzustandskonfigurationen  $4f^1$ ,  $4f^2$  und  $4f^3$  dominieren.

ab.

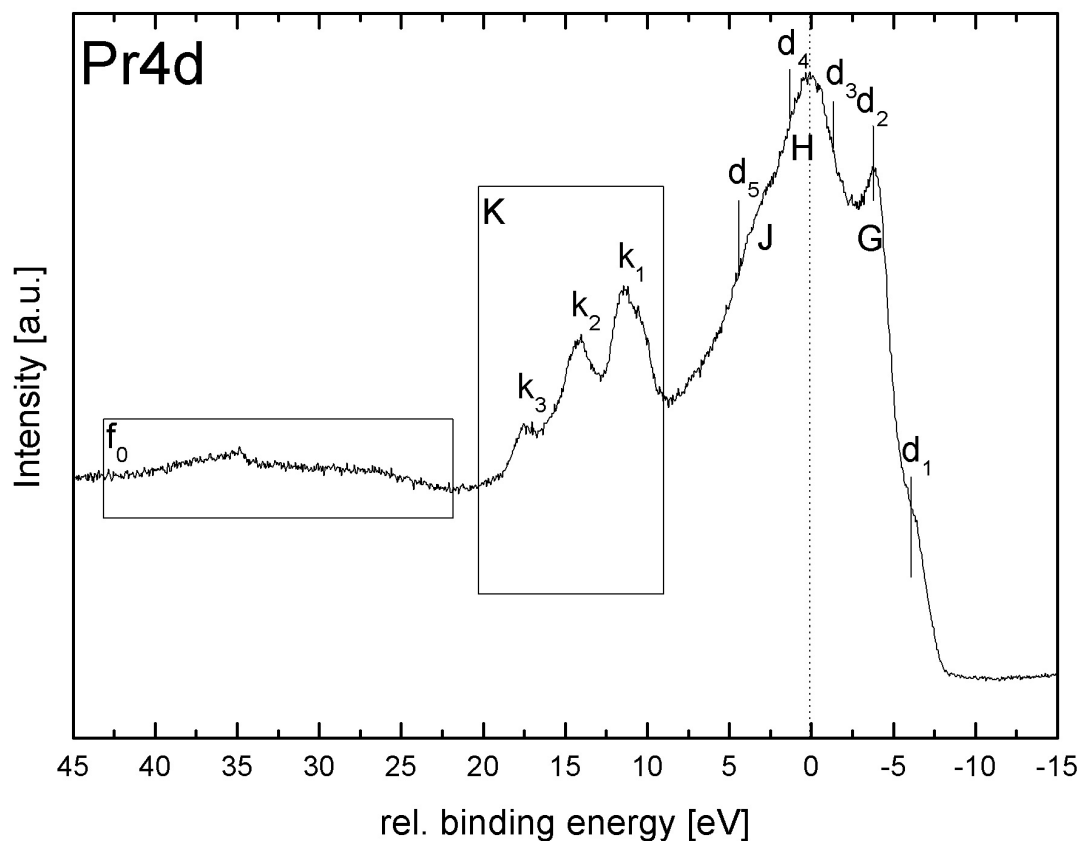
Das Differenzspektrum C-A aus Abb. 5.13b zeigt einen Intensitätsrückgang der rechten Flanke bei gleichzeitiger Intensitätserhöhung der linken Flanke, wobei sich eine deutliche Schulter bei einer relativen Bindungsenergie von 19.4 eV ( $d_5$ ) und ein Maximum bei 16.0 eV ( $d_4$ ) ausprägt. Wie in Abb. 5.12 gezeigt, gewinnen in Abb. 5.13a hauptsächlich Zustände der  $4d^9 4f^3$ -Endzustandskonfiguration an Intensität und in Abb. 5.13b hauptsächlich Zustände der  $4f^2$  Endzustandskonfiguration. Es folgt, dass die Strukturen ( $d_v$ ) bei 16.0 eV und ( $d_5$ ) bei 19.4 eV zu der  $4d^9 4f^2$  Endzustandskonfiguration gehören.

Der Vergleich der Differenzspektren a und b lässt keine zuverlässige Aussage über die Natur der Struktur ( $d_1$ ) bei 9.0 eV zu. Aus diesem Grund zeigt Abb. 5.13c, ergänzend das Differenzspektrum C-B. Die Intensität der Struktur ( $d_1$ ) bei 9.0 eV und das Maximum ( $d_2$ ) bei 11.4 eV aus Abb. 5.13a verschwinden fast vollständig. Demnach gehören diese beiden Strukturen zu der  $4d^9 4f^3$ -

## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>



**Abbildung 5.13:** Aus den Differenzen der Spektren *A*, *B* und *C* aus Abb. 5.12 lassen sich die Bindungsenergien der Pr4d-Zustände des PrO<sub>2</sub>  $d_1=9.04$  eV,  $d_2=11.5$  eV,  $d_3=13.5$  eV,  $d_4=16.0$  eV und  $d_5=19.4$  eV abschätzen.



**Abbildung 5.14:** Vorgeschlagene Nomenklatur des Pr4d-Spektrums des Sauerstoff-plasmierten  $\text{PrO}_2$ . Die  $4d^9 4f^1$ -Region ist mit *K* bezeichnet, die  $4d^9 4f^2$ -Region mit *H* und die  $4d^9 4f^3$ -Region mit *G*. Die Region *J* beherbergt sowohl  $4d^9 4f^1$ - als auch  $4d^9 4f^2$ -Endzustände (siehe Text).

Endzustandskonfiguration. Da das Maximum ( $d_3$ ) bei 13.5 eV sich weder in Abb. 5.13 a noch in Abb. 5.13 b ändert, jedoch in Abb. 5.13 c einen signifikanten Intensitätsverlust erleidet, lässt sich schließen, dass diese Struktur sowohl Intensitätsbeiträge der  $4f^2$  als auch der  $4f^3$  Endzustandskonfiguration beherbergt.

Als **Ergebnis dieses Abschnitts** zeigt Abb. 5.14 das Pr4d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  mit einer Nomenklatur der im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Endzustandsbeiträge. Die Region *G* besteht hauptsächlich aus Intensitätsbeiträgen der  $4d^9 4f^3$ -Endzustandskonfigurationen. Dazu zählen die beiden identifizierten Zustände  $d_1$  (= 9.0 eV) und  $d_2$  (= 11.4 eV). Der Bereich *H* besteht hauptsächlich aus  $4d^9 4f^2$ -Zuständen, allerdings zeigt die resonante HAXPES, dass der Zustand  $d_3$  (=



## 5.4 Endzustände im Pr4d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>

---

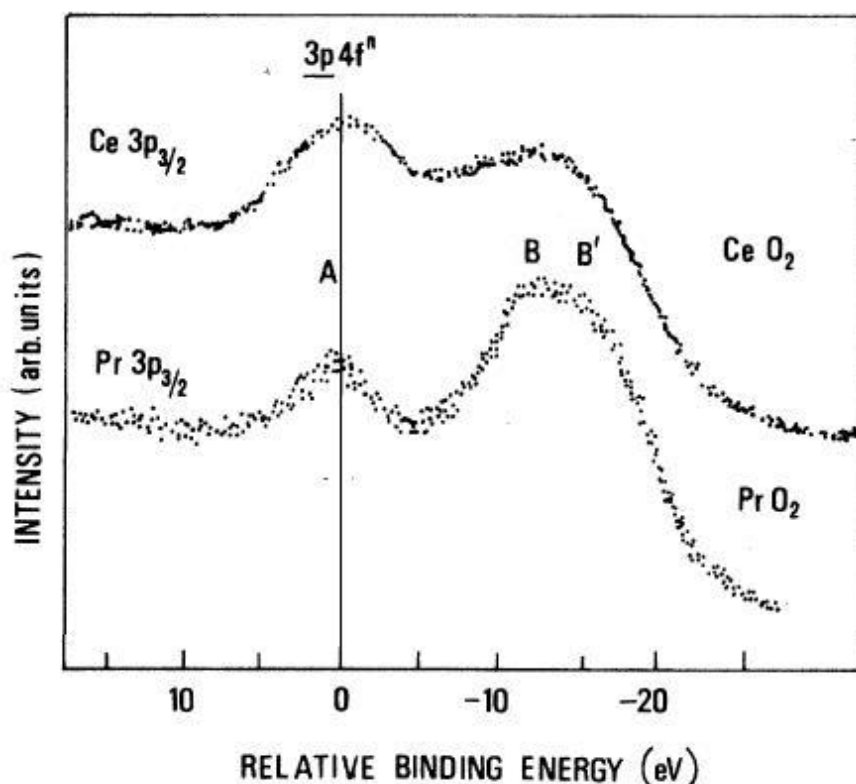
13.5 eV) sowohl zur  $4d^9 4f^3$ - als auch zur  $4d^9 4d^2$ -Konfiguration gehört. Sowohl die Komponente  $d_4$  (= 16.0 eV) als auch die Komponente  $d_5$  (= 19.4 eV) gehören zu der  $4d^9 4f^2$ -Endzustandskonfiguration. Folglich wird auch die Schulter  $J$  von Zuständen der  $4d^9 4f^2$ -Endzustandskonfiguration dominiert. Der Bereich  $K$  wurde bereits im Rahmen der thermischen Reduktion des PrO<sub>2</sub> der  $4d^9 4f^1$ -Endzustandskonfiguration zugeordnet. Der Bereich lässt sich in die drei Strukturen  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  unterteilen, die jeweils eine signifikante Feinstruktur aufweisen. Diese kann ihre Ursache in der Spin-Orbit-Aufspaltung des  $4d^9 4f^1$ -Endzustands haben, allerdings müssen Intensitätsbeiträge durch Multiplett-Aufspaltungen berücksichtigt werden. Vergleicht man den Bereich  $f_0$  mit der Simulation des Pr4d-Spektrums des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lässt sich folgern, dass die Struktur  $f_0$  aus zusätzlichen Multiplett-Zuständen besteht.

### 5.4.1 Fehlerquellen

Die Untersuchung des Pr4d-Spektrums mittels resonanter Photoelektronenspektroskopie erfolgte an der DORIS III-Strahlführung BW2. Das Spektrometer des BW2 kann nur Photoelektronen bis zu einer maximalen kinetischen Energie von 4500 eV detektieren. Bei einer Anregungsenergie von 5723 eV, die im Fall der resonanten HAXPES notwendig ist, haben Pr3d-Elektronen eine mittlere kinetische Energie von ca. 4800 eV und Pr4d-Elektronen eine kinetische Energie von ca. 5600 eV. Um diese Elektronen dennoch detektieren zu können, wird ein positives Potenzial an die Probe angelegt. Im Fall der Pr3d-Elektronen beträgt das minimal anzulegende Potenzial 300 V. Im Fall der Pr4d-Elektronen mindestens 1100 V. Aufgrund des angelegten Potenzials ändert sich die Trajektorie der Photoelektronen, so dass die Spektrometerachse gegen die Strahlachse nach unten verschoben werden muss, um das Signal zu maximieren. Dennoch fällt die gemessene Intensität um ihr zwanzigfaches ab. Damit beträgt die Aufnahmezeit der resonant gemessenen Pr3d- (und Ce3d-) Spektren ca. 90 min. Die Aufnahmezeit der Pr4d-Spektren beträgt sechs Stunden. Für die in Abb. 5.12 gezeigten Spektren war somit eine reine Messzeit von 38 Stunden nötig. Es ist nicht auszuschließen, dass es wegen der hohen Messzeit und des exponentiell abfallenden Ringstroms zu Verschiebungen der Anregungsenergie kommt. Eine solche Verschiebung könnte zur Anregung weiterer, bzw. anderer Zustände führen, die sich auf die Form des 3d- und 4d-Spektrums auswirkt. Jedoch sind beim Vergleich der Si2p-Peaks, die zusätzlich neben den Pr4d-Spektren aufgenommen wurden, keine signifikanten Unterschiede in den Peakbreiten erkennbar. Folglich ist der Einfluss der thermischen Drift des Monochromatorkristalls im Rahmen dieser Untersuchung vernachlässigbar.

## 5.5 Charakterisierung des $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrums

In Abschnitt 4.3 wurde das  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektrum des Ceroxids auf Grundlage des  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrums des  $\text{CeO}_2$ , das bereits von Bianconi *et al.* [92] diskutiert wurde, charakterisiert. Abb. 5.15 zeigt das in Abschnitt 4.3 gezeigte  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -



**Abbildung 5.15:**  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -Spektrum des konventionell oxidierten  $\text{PrO}_2$ , entnommen aus Abb. 4.16. Zum Vergleich ist auch das gemessene  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  dargestellt (aus [92]).

Spektrum des konventionell plasmiierten  $\text{PrO}_2$ . Zum Vergleich ist auch das  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  dargestellt. So wie auch für das  $\text{Ce}3p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{CeO}_2$  zeigen die Rechnungen auf Grundlage des SIAM drei Ladungstransfer-Satelliten (A)  $3p^54f^1$ , (B)  $3p^54f^2$  und (B')  $3p^54f^3$ . Im Folgenden werden zunächst die Anpassungsparameter des  $3p_{3/2}$ -Spektrums des Sauerstoff-plasmiierten  $\text{PrO}_2$  bestimmt und wie schon im Fall des Ceroxids, ein Vergleich zum  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum gezogen. Aus einer selbstkonsistenten Anpassung des  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrums des  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und des Praseodym-Mischoxids werden die Anpassungsparameter der Komponenten  $t$ ,  $s$ ,  $r$  des  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrums des  $\text{PrO}_2$  und der Komponenten  $s_0$  und  $r_0$

## 5.5 Charakterisierung des Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrums

---

des Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrums des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt.

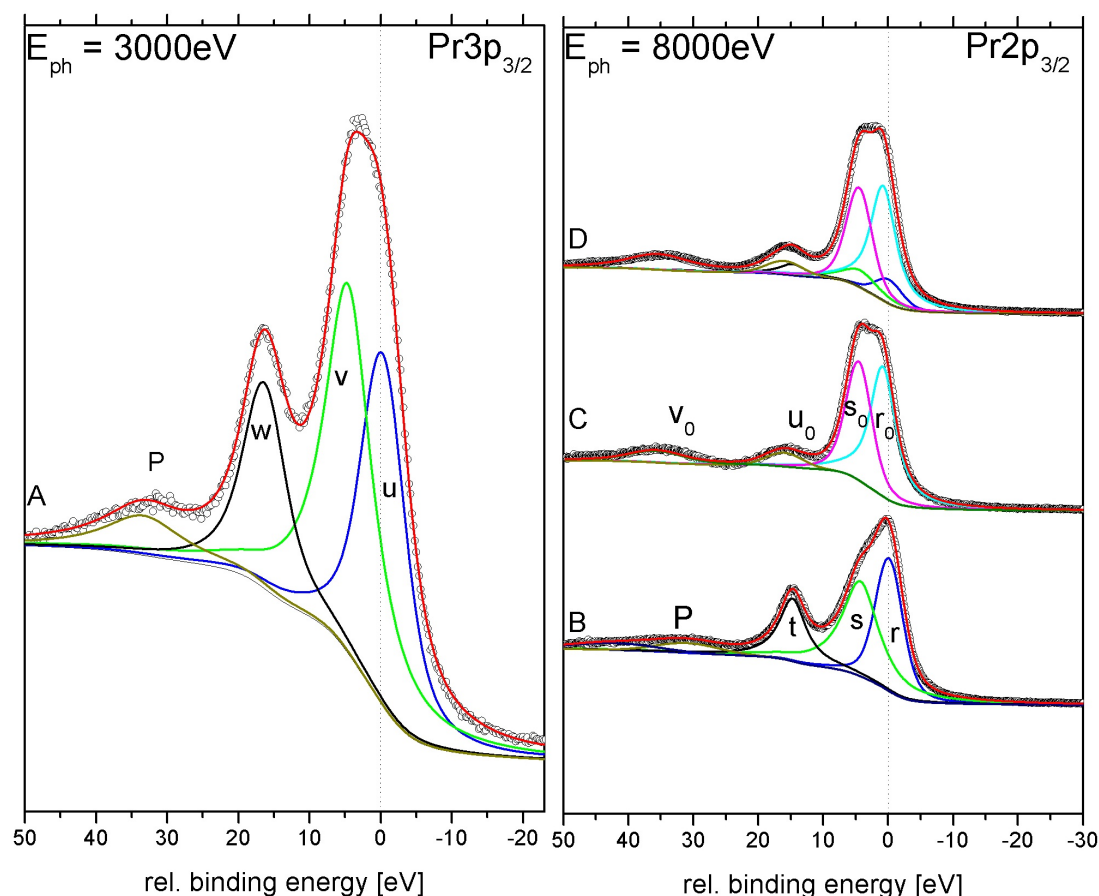
Abb. 5.16 A zeigt das Pr3p<sub>3/2</sub>-Spektrum des Sauerstoff-plasmiierten PrO<sub>2</sub> bei einer Photonenenergie von 3000 eV. Bis auf die Struktur *P* bei 30 eV relativer Bindungsenergie zeigt das Spektrum hohe Übereinstimmung mit dem Pr3p<sub>3/2</sub>-Spektrum von Bianconi *et al.* aus Abb. 5.15. Der relative Abstand zwischen der Struktur *P* und der Komponente *w* beträgt ca. 14 eV ± 1 eV und stimmt damit relativ gut mit dem Abstand der als Plasmon identifizierten Struktur im Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> (Abb. 5.4) überein. Damit wird auch die Struktur *P* auf Intensitätsbeiträge von Plasmonen zugeordnet. Die Anpassung des Spektrums erfolgt mit drei Komponenten *u*, *v* und *w*, die den o.g. Endzustandskonfigurationen 3p<sup>5</sup>4f<sup>3</sup>, 3p<sup>5</sup>4f<sup>2</sup> und 3p<sup>5</sup>4f<sup>1</sup> zugewiesen werden. Der relative Abstand zwischen *u* und *v* beträgt 4.7 eV ± 0.2 eV. Für den Abstand zwischen *u* und *w* ergibt sich ein Wert von 16.5 eV ± 0.2 eV. Die ermittelten Gauß- und Lorentzbreiten sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Der relativ hohe Fehler entsteht dadurch, dass insbesondere die Komponenten *w* und *v* sehr dicht beieinander liegen, wodurch die Anpassungsparameter ohne weitere Informationen nicht eindeutig bestimmbar sind.

In Analogie zum Pr3p<sub>3/2</sub>-Spektrum wird das Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des PrO<sub>2</sub> in Abb. 5.16 B mit den drei Komponenten *r*, *s* und *t* mit den Endzustandskonfigurationen 3p<sup>5</sup>4f<sup>3</sup>, 3p<sup>5</sup>4f<sup>2</sup> und 3p<sup>5</sup>4f<sup>1</sup> angepasst. Dabei beträgt der relative Abstand zwischen *r* und *s* 4.4 eV ± 0.1 eV. Der Abstand zwischen *r* und *t* beträgt 14.8 eV ± 0.1 eV. Da die Anpassungsparameter hier über eine selbstkonsistente Anpassung der Spektren B-D erfolgt, sind die Energiewerte in diesem Fall mit einem kleineren Fehler behaftet. Auch hier befindet sich in einem Abstand von ca. 14 eV ± 1 eV relativ zur Komponente *t* eine Struktur *P* im Untergrund, die ebenfalls von Plasmonen stammen könnte.

Der Vergleich der Pr2p<sub>3/2</sub>- und Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektren aus Abb. 5.16 A und B zeigt, wie schon im Fall der Ce2p- und Ce3p-Spektren, starke Unterschiede der spektralen Form. Auf der Grundlage von Simulationen von Cr2p- und Cr3p-Spektren von Uozumi *et al.* [95] wurde die unterschiedliche Form der 2p- und 3p-Spektren in Abschnitt 4.3 dadurch begründet, dass die Form der 2p-Spektren hauptsächlich durch Ladungstransfereffekte geprägt ist, während bei der Beschreibung der spektralen Form der 3p-Spektren zusätzliche Multiplett-Kopplungen berücksichtigt werden müssen.

Abb. 5.16 C zeigt das Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den Komponenten *s*<sub>0</sub> und *r*<sub>0</sub>. Die Simulation des Pr4d-Spektrums des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Abb. 5.9 zeigt weite Ausläufer der Multiplett-Beiträge. Somit könnten die Strukturen *u*<sub>0</sub> und *v*<sub>0</sub> ebenfalls zu Multiplett-Beiträgen gehören, da sich im Pr3d-Spektrum des Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein Plasmon erkennen lässt, ist nicht ausgeschlossen, dass auch die Strukturen *u*<sub>0</sub> und *v*<sub>0</sub> Intensitätsanteile von Plasmonen beinhalten. Die beiden Komponenten *r*<sub>0</sub>

## 5. PRASEODYMOXID



**Abbildung 5.16:**  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (A),  $\text{PrO}_2$  (B) und des  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$  Mischphase (C). Die Anpassungsparameter sind in Tab. 5.2 gelistet. Das  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{PrO}_2$  (D), weist signifikante Unterschiede zum  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum auf (siehe Text).

und  $s_0$ , die zu den Endzustandskonfigurationen  $2p^54f^3$  und  $2p^54f^2$  gehören, liegen  $4.6\text{ eV} \pm 0.1\text{ eV}$  auseinander. Auch hier ergibt sich der relativ kleine Fehler aus der selbstkonsistenten Anpassung der Spektren B-D. Die Gauß- und Lorentzbreiten sind zusammen mit den Anpassungsparametern der anderen Spektren in Tab. 5.2 gegenübergestellt.

Abb. 5.16 D ist das  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum einer Praseodym-Mischoxidphase. Zur Anpassung werden die drei Komponenten  $r$ ,  $s$  und  $t$  des  $\text{PrO}_2$  und die beiden Komponenten  $s_0$  und  $r_0$  des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  gewichtet kombiniert. Darüber hinaus wird auch der Einfluss der Strukturen  $u_0$  und  $v_0$  berücksichtigt. Es zeigt sich, dass, wie im Fall des  $\text{Ce}2p$ -Spektrums, auch hier die von Romeo *et al.* [65] vorgeschlagene Me-

Pr3p <sub>3/2</sub>		u	v	w	
rel. BE Posi. [eV]		0	+4.7±0.2	+16.5±0.1	
Gaußbreite [eV]		2.88	3.67	6.59	
Lorentzbreite [eV]		4.0	7.9	2.0	
Pr2p <sub>3/2</sub>	r	s	t	r <sub>0</sub>	s <sub>0</sub>
rel. BE Posi. [eV]	0	+4.4±0.2	+14.8±0.1	+0.89±0.2	4.6±0.2
Gaußbreite [eV]	4.0	6.7	5.0	1.78	3.54
Lorentzbreite [eV]	1.7	1.0	1.28	4.0	2.0

**Tabelle 5.2:** Anpassungsparameter für das Pr3p<sub>3/2</sub>- und Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des Praseodymoxids. Die absolute Bindungsenergieposition des Pr3p<sub>3/2</sub>-Spektrums liegt laut dem *x-ray data booklet* bei 1242 eV und die des Pr2p<sub>3/2</sub>-Spektrums bei 5964 eV [96]. Für den Fehler der bestimmten Gauß- und Lorentzbreiten werden ±0.2 eV veranschlagt.

thode anwendbar ist. Ferner lässt sich aus der Anpassung der relative Abstand zwischen den beiden Komponenten  $r$  und  $r_0$  zu  $0.89 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$  bestimmen.

## 5.6 Zusammenfassung

Dank der Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES) konnte in Abschnitt 5.2.1 die Struktur  $z'$  im Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub> aufgelöst und die drei Einzelpeaks  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  identifiziert werden. Dabei liegen die Bindungsenergien bei  $z'_1 = +32 \text{ eV}$ ,  $z'_2 = +33 \text{ eV}$  und  $z'_3 = +35.5 \text{ eV}$ . Der Vergleich mit einer der Literatur entnommenen Pr3d-Simulation des BaPrO<sub>3</sub> zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Pr3d-Spektrum des PrO<sub>2</sub>. Der Theorie zufolge lässt sich die Aufspaltung der  $z'$ -Struktur durch eine Kopplung der während der Photoelektronenemission entstandenen Vakanz mit dem 4f<sup>1</sup> Elektron im Valenzband erklären. Dieses Bild liefert auch die resonante hochenergetische Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an der L<sub>3</sub>-Absorptionskante. Die gute Übereinstimmung der Fano-Profile der Peaks  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$  weist darauf hin, dass alle drei Peaks zur 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-Endzustandskonfiguration gehören. Damit wurde experimentell bestätigt, dass die Aufspaltung der  $z'$ -Struktur ihren Ursprung in einer Multiplett-Kopplung hat.

Des Weiteren wurden aus den experimentellen Fano-Profilen der 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-, 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>- und 3d<sup>9</sup>4f<sup>3</sup>-Endzustandskonfigurationen  $z'$ ,  $y$  und  $x$  die Bindungsenergieposition der entsprechenden Absorptionskanten im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum bestimmt.

## 5. PRASEODYMOXID

---

Für die  $3d^9 4f^1$ -,  $3d^9 4f^2$ - und  $3d^9 4f^3$ -Endzustandskonfigurationen  $z'$ ,  $y$  und  $x$  ergeben sich die Werte  $5964.9 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ,  $5969.5 \text{ eV} \pm 0.4 \text{ eV}$  und  $5976.5 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ . Diese Werte sind zusammen mit den Ergebnissen für die Bestimmung der Absorptionskanten im  $\text{CeO}_2$  in Tab. 5.1 aufgelistet. Der relativ große Fehler für die Bindungsenergie-Position des  $3d^9 4f^2$ -Endzustands  $y$  wurde damit begründet, dass in diesem Bereich des Spektrums ein starker Einfluss von Multiplett-Beiträgen der andere Endzustandskonfigurationen berücksichtigt werden muss.

Im Gegensatz zum O1s-Spektrum des Ceroxids zeigt das O1s-Spektrum des Praseodymoxids keine signifikante spektrale Änderung während der thermischen Reduktion des  $\text{PrO}_2$ . Um den relativen Bindungsenergieabstand der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{PrO}_2$ -Komponente zu bestimmen, wird das O1s-Spektrum der Zwischenoxidzustände angepasst, indem das relative Intensitätsverhältnis der Komponenten aus den korrespondierenden Pr3d-Spektren bestimmt wird. Dafür wurde zunächst die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Superpositionsmethode auf die Pr3d-Spektren während der temperaturabhängigen Reduktion des  $\text{PrO}_2$  angewandt und die  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{PrO}_2$ -Konzentrationen für die verschiedenen Zwischenoxidphasen bestimmt. Die Gaußbreiten dieser Komponenten wurden durch die Auswertung der reinphasigen Spektren bestimmt. Für den relativen Abstand der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{PrO}_2$ -Komponente des O1s-Spektrums ergibt sich in allen Fällen ein Wert von  $0.34 \text{ eV}$ . Durch den iterativen Ansatz wird diesem Wert nur ein Fehler von  $\pm 0.05 \text{ eV}$  beigemessen.

Nachdem zuvor die Bindungsenergien der Absorptionskanten im  $L_3$ -Absorptionsspektrum identifiziert werden konnten, wurde die resonante HAXPES an der  $L_3$ -Absorptionskante in Abschnitt 5.4 genutzt, um durch die resonante Anregung der einzelnen Endzustände, Intensitätsänderungen des Pr3d-Spektrums denen des Pr4d-Spektrums des  $\text{PrO}_2$  zuzuordnen. Durch die systematische Subtraktion der Pr4d-Spektren bei verschiedenen Anregungsenergien wurden die Bindungsenergien einzelner Endzustandsbeiträge im Pr4d-Spektrum identifiziert. Als Ergebnis dieser Untersuchung ergibt sich, dass die Sägezahnstruktur im Bereich  $25 \text{ eV}$ - $37 \text{ eV}$  relativer Bindungsenergie zur  $4d^9 4f^1$ -Endzustandskonfiguration gehört. Beiträge der  $4d^9 4f^2$ -Endzustandskonfigurationen liegen bei den Bindungsenergien  $16.0 \text{ eV}$  und  $19.4 \text{ eV}$  und Beiträge der  $4d^9 4f^3$ -Endzustandskonfiguration liegen bei  $9.0 \text{ eV}$  und  $11.4 \text{ eV}$  relativer Bindungsenergie. Die ermittelte Struktur bei  $13.5 \text{ eV}$  gehört sowohl zur  $4d^9 4f^2$  also auch zur  $4d^9 4f^3$ -Endzustandskonfiguration.

Im letzten Abschnitt 5.5 wurde zunächst das  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{PrO}_x$  identifiziert und charakterisiert. Die ermittelten Anpassungsparameter der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{PrO}_2$ -Komponenten sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Wie schon im Fall des  $\text{CeO}_2$  zeigt auch hier der Vergleich der  $\text{Pr}2p_{3/2}$ - und  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -Spektren des  $\text{PrO}_2$  signifikante Unterschiede in den relativen Intensitäten der einzelnen Zustände. In Abschnitt

4.3 wurden diese Unterschiede mit der unterschiedlichen Radialfunktion für Orbitale mit  $n=2$  und  $n=3$  erklärt. Ferner wurden sowohl für das  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum als auch für die des  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -Spektrum eine Nomenklatur der einzelnen Komponenten eingeführt. So haben die Komponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  des  $\text{Pr}3p_{3/2}$ -Spektrums die Endzustandskonfigurationen  $3p^54f^3$ ,  $3p^54f^2$  und  $3p^54f^1$ . Diese Konfigurationen gehören gleichzeitig zu den  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Komponenten  $r$ ,  $s$  und  $t$ . Die Struktur P wurde als Plasmon identifiziert. Das  $\text{Pr}2p_{3/2}$ -Spektrum des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  setzt sich zusammen aus den beiden Komponenten  $r_0$  und  $s_0$  mit den Endzustandskonfigurationen  $3p^54f^3$  und  $3p^54f^2$ . Die beiden Strukturen  $u_0$  und  $v_0$  bestehen vermutlich sowohl aus Multiplett-Anteilen als auch aus Intensitätsbeiträgen von Plasmonen.

## 5. PRASEODYMOXID

---



# Kapitel 6

## Cer-Praseodym-Mischoxid

Während sich die vorherigen beiden Kapitel mit der Untersuchung des Cer- und Praseodymoxids befassten, sollen die gewonnenen Informationen im Rahmen dieses Kapitels genutzt werden, um die thermische Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  zu untersuchen.

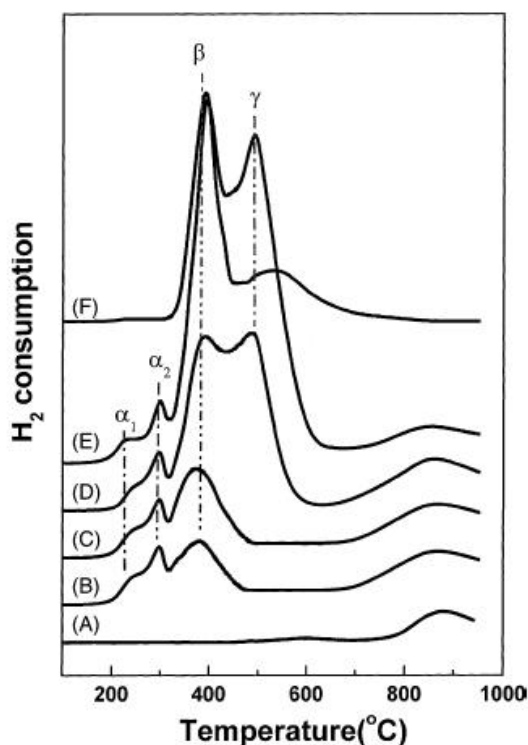
Dabei wird die zuvor vorgestellte Superpositionsmethode angewandt, um die Konzentrationen der einzelnen Oxidphasen aus den Pr3d- und Ce3d-Spektren zu bestimmen. Da diese beiden Regionen im Spektrum relativ dicht beieinander liegen ( $\approx 10$  eV), kann sich der Untergrund des Ce3d-Spektrums auf die Intensität des Pr3d-Spektrums auswirken. Insbesondere weil das Plasmon P im Ce3d-Spektrum des  $\text{CeO}_2$  mit der Pr3d $_{5/2}$ -Region überlappt. Deshalb werden die in den vorangegangenen Abschnitten charakterisierten Ce2p- und Pr2p-Regionen im Rahmen der winkelabhängigen Tiefenprofilierung herangezogen, um die Homogenität des Mischoxids während der thermischen Reduktion zu untersuchen.

Allgemein umfasst das Zuschneiden physikalischer- und chemischer Festkörpereigenschaften durch die Kombination verschiedener Elemente ein weitreichendes Themengebiet, dessen Umfang im Rahmen dieses Abschnitts nur angerissen werden kann.

Beispielsweise wird durch die Kombination von  $\text{CeO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  [107],  $\text{SiO}_2$  [108],  $\text{HfO}_2$  [109],  $\text{CuO}$  [110],  $\text{ZrO}_2$  [111, 112, 113] und  $\text{NiO}$  [114] versucht, die thermische Stabilität und die Sauerstoffspeichereigenschaften des  $\text{CeO}_2$  zu verbessern. Abb. 6.1 zeigt Wasserstoff-TPR-Spektren (TPR, *temperature programmed reduction*) des  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  für verschiedene Werte von  $x$  [114]. Dabei wird die Probe unter Wasserstofffluss graduell erwärmt, sodass die Probenoberfläche reduziert wird, indem der Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) desorbiert, durch den Sauerstoff im  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  oxidiert und als  $\text{H}_2\text{O}$  wieder desorbiert. Wie deutlich zu erkennen

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID

---



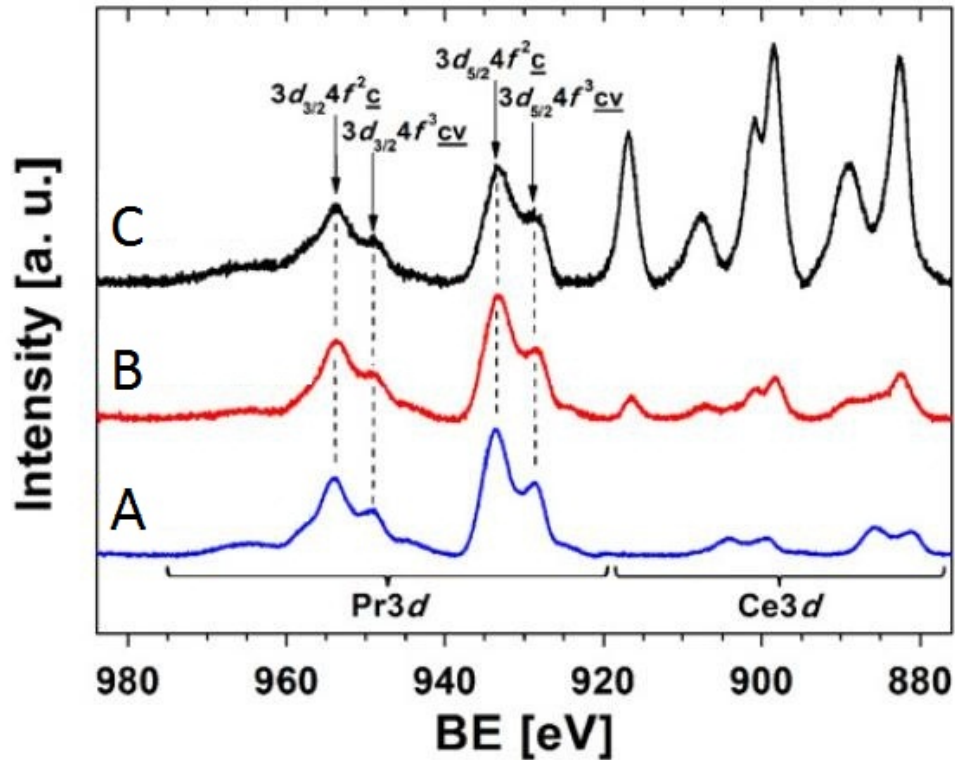
**Abbildung 6.1:** TPD-Profile des CeO<sub>2</sub>, NiO und Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. (A) CeO<sub>2</sub>, (B) x=0.05, (C) x=0.1, (D) x=0.3, (E) x=0.5 und (F) NiO (aus [114]).

ist, lässt sich das Reduktionsverhalten durch Änderung der Cer- und Nickel-Konzentration im Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> signifikant variieren.

Durch die Dotierung des tetravalenten CeO<sub>2</sub> mit trivalenten Kationen lässt sich sowohl die Sauerstoff-Mobilität als auch die Reaktivität steigern [16]. Ähnliches lässt sich auch für das Praseodymoxid beobachten. Bei ambienten Bedingungen ist das Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> der höchste Oxidationszustand und beinhaltet damit einen Pr<sup>3+</sup>-Anteil von mehr als 50%, wodurch das Praseodymoxid die höchste Sauerstoffmobilität unter den Oxiden der Lantanoidenreihe besitzt [17].

Da Ceroxid in der Regel den tetravalenten Ce<sup>4+</sup>-Zustand und Praseodymoxid den trivalenten Pr<sup>3+</sup>-Zustand präferiert, beide Elemente jedoch ähnliche Gitterkonstanten haben, wird erwartet, dass durch simultanes Wachstum auf Si(111) sehr homogene Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>-Filme mit hoher Kristallinität erzeugt werden können. Durch die so erreichbare hohe kristalline Qualität der Oberfläche, lassen sich Modellstudien durchführen, um die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften vom Konzentrationsparameter  $x$  zu untersuchen.

Erste konzentrationsabhängige Untersuchungen nass-chemisch hergestellter Cer-



**Abbildung 6.2:** Ce3d- und Pr3d-Region des  $Ce_xPr_{1-x}O_y$  für drei verschiedene Konzentrationen mit (A)  $x=0.2$ , (B)  $x=0.3$  und (C)  $x=0.7$  (aus [57]).

Praseodym-Mischoxide wurden 1949 von McCulloch *et al.* mittels Röntgenbeugung durchgeführt [115]. Dabei wurde bereits gezeigt, dass sich die Gitterkonstante des Mischoxids zwischen  $5.411 \text{ \AA}$  für 100%  $CeO_2$  und  $5.468 \text{ \AA}$  für 100%  $Pr_2O_3$ , variieren lässt.

Die ersten Untersuchungen an epitaktisch gewachsenen  $Ce_xPr_{x-1}O_y$ -Mischoxiden auf Si(111) wurden 2012 von Zoellner *et al.* mittels XPS- und XRD-Experimenten durchgeführt [57]. Dabei wurde die kristalline Struktur und der Oxidationszustand in Abhängigkeit von der Cer- und Praseodymkonzentration untersucht.

Abb. 6.2 zeigt die Ce3d- und Pr3d-Region des  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$  für  $x=0.2$ ,  $x=0.3$  und  $x=0.7$ . Der Konzentrationsparameter  $x$  ergibt sich dabei aus dem Verhältnis der Flächen der beiden 3d-Regionen. Während das Ce3d-Spektrum für Ce-Konzentrationen von 20% die für  $Ce^{3+}$  charakteristische Form mit den beiden Endzuständen  $3d^9 4f^0$  und  $3d^9 4f^1$  annimmt, ist bei einer Ce-Konzentration von 70% das für  $Ce^{4+}$  charakteristische Ce3d-Spektrum zu erkennen. Im Bereich zwischen diesen beiden Werten ist bei einer Ce-Konzentration von 30% ein Cer-Mischoxid

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID

---

zu erkennen, wie es bereits in Kapitel 4 dieser Arbeit diskutiert wurde.

Aus den XRD-Messungen ergibt sich, dass für  $x=0.7$   $\text{CeO}_2$  in einer Fluorit-Struktur vorliegt, wobei  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen stellenweise durch  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen substituiert werden. Dadurch entsteht eine Erhöhung der Gitterkonstante um 0.73% von 5.41 Å für  $\text{CeO}_2$  zu 5.45 Å für  $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ . Hingegen wird für eine Ce-Konzentration von 30%, eine Gitterkonstante von  $a=5.51$  Å ermittelt, die mit einer Abweichung von 1.3% relativ nah an der Gitterkonstante der Bixbyit-Struktur des  $\text{cub-Pr}_2\text{O}_3$  ( $a/2=5.576$  Å) liegt. Die Kontraktion wird dabei mit dem Einfluss der Fluorit-Struktur der  $\text{Ce}^{4+}$ -Phase begründet. Bei einer Ce-Konzentration von 20% liegt eine hexagonale Kristallstruktur vor, bei der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen substituiert werden [57].

Basierend auf diesen Experimenten wurden im Rahmen dieser Dissertation erste einführende spektroskopische Untersuchungen zur Plasmaoxidation und thermischen Reduktion des o.g.  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$  durchgeführt. Diese Experimente sollen zusammen mit den Ergebnissen von Zöllner *et al.* [57] den Grundstein für quantitative XPS-, XRD- und TPD-Untersuchungen legen, bei denen der Einfluss der Plasmaoxidation auf die Struktur, das Reduktionsverhalten und die katalytischen Eigenschaften für verschiedene Cer-Konzentrationen im  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  untersucht werden soll.

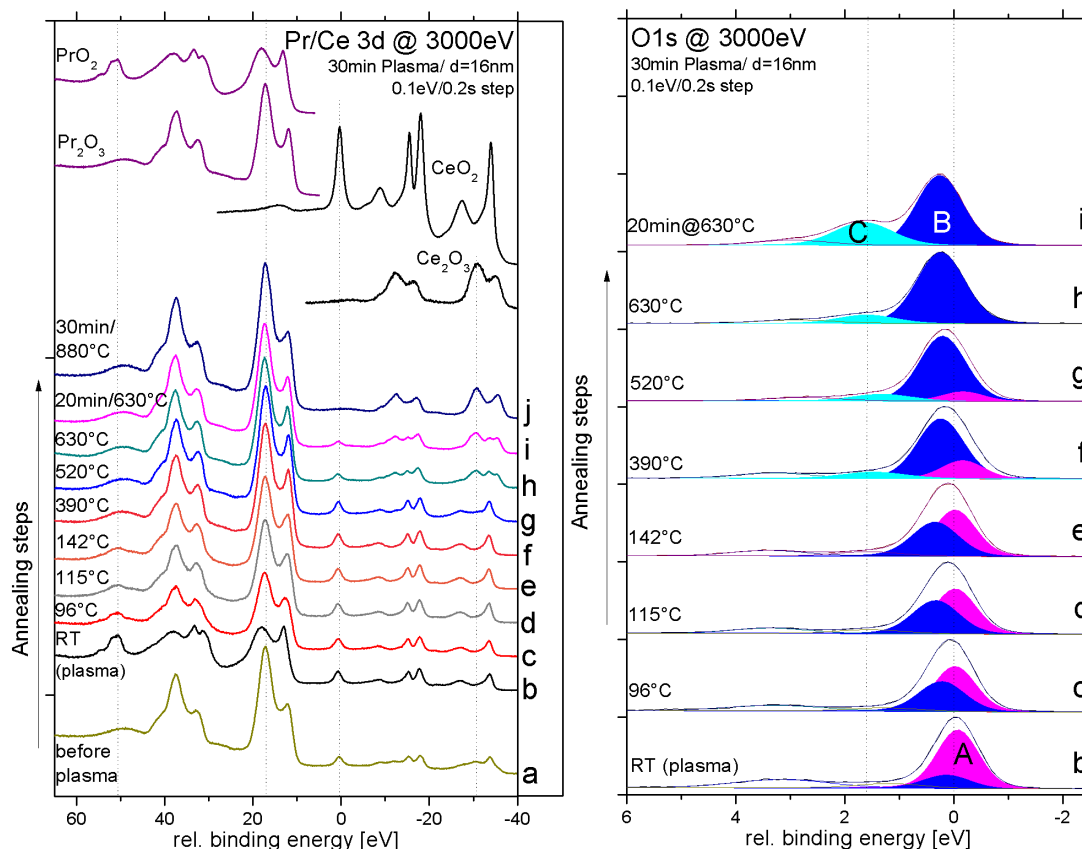
### 6.1 Kontinuierliche Variation des Oxidationszustands

Abb. 6.3 *links* zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der 3d-Region des plasmaoxidierten  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ . Für  $x$  ergibt sich für das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Ce3d- und Pr3d-Regionen ein Wert von  $0.70 \pm 0.05\%$ .

Spektrum (a) in Abb.6.3 *links* zeigt die 3d-Region des Mischoxids vor der Sauerstoffplasma-Behandlung. Dabei liegt das Praseodym in einem  $3^+$ -Oxidationszustand vor, während das Cer in einer  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Mischphase vorliegt. Aus der Anwendung der Superpositionsmethode aus Abschnitt 4.2.3 ergibt sich ein relativer  $\text{Ce}^{4+}$  Anteil von 86%.

Spektrum (b) zeigt die Ce3d- und Pr3d-Region nach dreißigminütiger Sauerstoffplasma-Behandlung in der AG Bäumeier und anschließendem Probentransport im Exsikkator an die Strahlführung BW2. Zu erkennen ist das Pr3d-Spektrum des  $\text{PrO}_2$  und das Ce3d-Spektrum des  $\text{CeO}_2$ , die in den vorangegangenen Kapiteln bereits charakterisiert und diskutiert wurden. Die Spektren (c-i) zeigen die Spektren der Ce3d- und Pr3d-Region während der thermischen Reduktion des

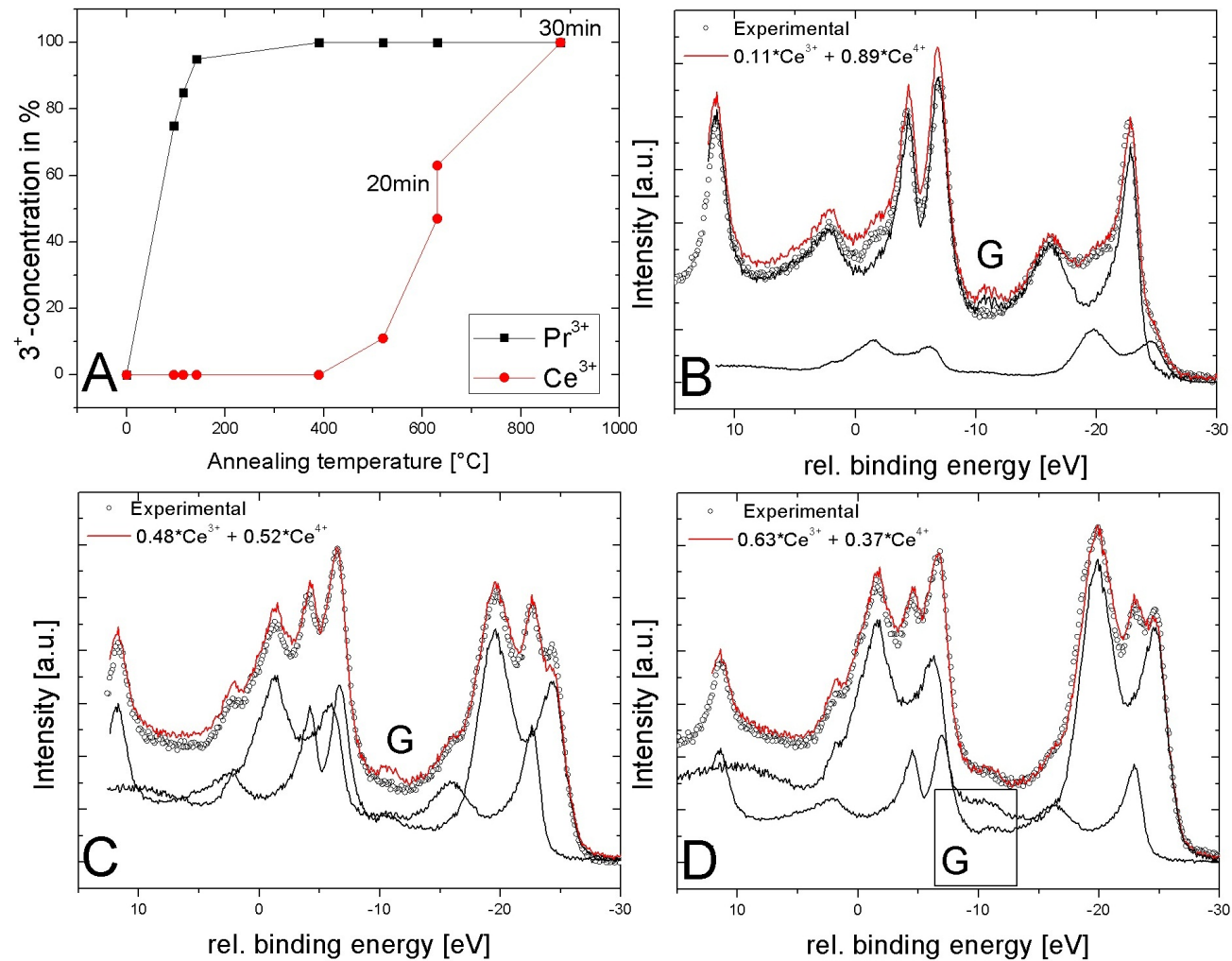
## 6.1 Kontinuierliche Variation des Oxidationszustands



**Abbildung 6.3:** Links: Temperaturabhängige Evolution der Pr3d- und Ce3d-Region des plasmaoxidierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$  zusammen mit den Referenzspektren, entnommen aus den vorangegangenen Abschnitten. Nach der Oxidation lässt sich der Oxidationszustand im Mischoxid durch kontrolliertes Erwärmen der Probe einstellen (s. Text). Rechts: Temperaturabhängige Änderung des O1s-Spektrums. Die Komponente A gehört zum  $\text{PrO}_2$ . In Spektrum b gehört die Komponente B zu einer  $\text{CeO}_2$ -Phase. In den Spektren c-i besteht die Komponente B aus einer Überlagerung eines  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Anteils. Die Komponente C besteht aus Intensitätsbeiträgen des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CeSi}_x\text{O}_y$ -Silikats (s. Text).

$\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ . Im Fall des Mischoxids ist das  $\text{PrO}_2$  bereits bei einer Temperatur von  $390^\circ\text{C}$  zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert. Im Fall des reinen  $\text{PrO}_2$  aus Abb. 5.6 aus Abschnitt 5.4 ist die vollständige Reduktion allerdings erst bei einer Temperatur von  $630^\circ\text{C}$  erreicht.

Auf der anderen Seite tritt im Gegensatz zum reinen  $\text{CeO}_2$  für das eine Sauerstoff-Desorptionstemperatur von ca.  $800^\circ\text{C}$  bekannt ist [116], die Reduktion des Cer-



**Abbildung 6.4:** A)  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Pr}^{3+}$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Heiztemperatur. B-D) Anwendung der Superpositionsmethode zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration. Das  $\text{Ce}^{4+}$  weist nach der Plasmabehandlung eine zusätzliche Struktur *G* auf. Die relativ schlechte Anpassung im Bereich der  $\text{Ce}_{3/2}$ -Region deutet darauf hin, dass sich hier zusätzliche Beiträge von *G* befinden könnten.

## 6.1 Kontinuierliche Variation des Oxidationszustands

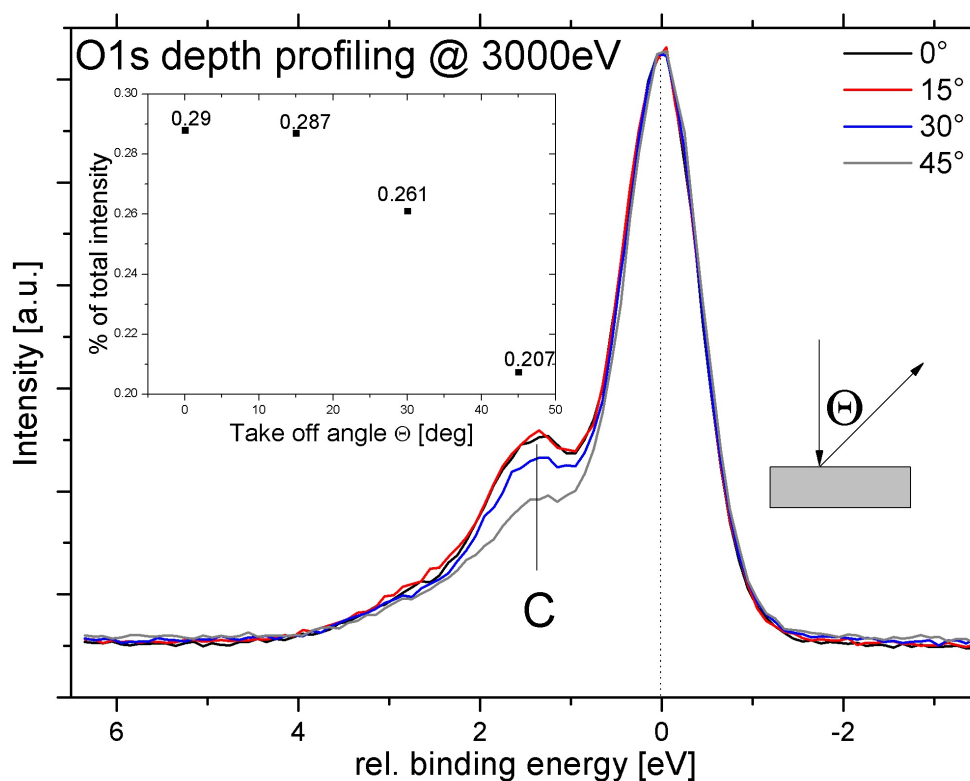
---

oxids im  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$  bereits bei einer Temperatur von  $520^\circ\text{C}$  ein. Bei einer Temperatur von  $880^\circ\text{C}$  sind beide Oxidspezies vollständig in den  $3^+$ -Oxidationszustand reduziert. Offensichtlich wird im Mischoxid die Reduktionskinetik der einzelnen Oxidspezies stark beeinflusst. Die früher eintretende Reduktion des  $\text{PrO}_2$  zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  könnte durch die sauerstoffaffinen Fehlstellen im  $\text{CeO}_2$ -Gitter induziert sein, da in der Regel Praseodymoxid den  $3^+$ -Zustand und Ceroxid den  $4^+$ -Zustand vorzieht. Die früher eintretende Reduktion des  $\text{CeO}_2$  lässt sich sehr gut im Rahmen der bisher vorgestellten Literatur erklären. Wie bereits die Untersuchungen von Zoellner *et al.* zeigten, liegt Ceroxid bei hohen Pr-Konzentrationen hauptsächlich als  $\text{Ce}^{3+}$  und bei niedrigen Pr-Konzentrationen hauptsächlich als  $\text{Ce}^{4+}$  vor [57]. Dies wird damit begründet, dass sich  $\text{Ce}^{3+}$  leichter ins Kristallgitter des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  einbauen lässt und sich durch die Reduktion des  $\text{CeO}_2$  Verspannungen des Gitters abbauen lassen [57, 117]. Somit bestätigt die hier diskutierte thermische Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$  den Ansatz, dass die Anwesenheit des  $\text{Pr}^{3+}$  die Reduktion des  $\text{CeO}_2$  katalysiert [57, 117].

Zur Bestimmung der **Konzentrationen der einzelnen Oxidphasen** wurde die Superpositionsmethode angewandt. Abb. 6.4 A zeigt die  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration als Funktion der Heizschritte. Die Ungenauigkeit der Anpassung beträgt  $\pm 2\%$  und die Größe der dargestellten Datenpunkte entspricht der Größe der Fehlerbalken. Abb. 6.4 B-D zeigen die Anpassungen der  $\text{Ce}3d$ -Region der Spektren  $g-i$  aus Abb. 6.3 *links*. Als reinphasige Referenzen wurden die Spektren  $a$  und  $j$  aus Abb. 6.3 *links* verwendet. Der Vergleich mit den Ergebnissen des reinen  $\text{CeO}_x$ -Systems (Abb. 4.14 aus Abschnitt 4.2.3) zeigt, dass die Anpassung der  $\text{Ce}3d_{3/2}$ -Region mit abnehmendem  $\text{Ce}^{4+}$ -Anteil besser wird. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das  $\text{Ce}^{4+}$ -Referenzspektrum eine zusätzliche Struktur  $G$  aufweist. Diese Struktur könnte weitere Komponenten haben, die die spektrale Form in der  $\text{Ce}3d_{3/2}$ -Region beeinflussen und somit eine optimale Anpassung verhindern. Anscheinend verschwindet die Struktur  $G$  bereits nach der ersten Reduktion des  $\text{CeO}_2$  bei  $520^\circ\text{C}$ . Dafür spricht insbesondere die starke Abweichung der angepassten Kurve von den Datenpunkten im Bereich  $G$  in den Abb. 6.4 B und C. Eine mögliche Schlussfolgerung ist, dass die Struktur  $G$  durch die Sauerstoffplasma-Behandlung und die damit einhergehende Änderung der kristallinen Struktur entstanden sein könnte.

Abb. 6.3 *rechts* zeigt die zu Abb. 6.3 *links* korrespondierende **Entwicklung des O1s-Spektrums** des  $\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_{1-\delta}$  während der thermischen Reduktion. Die Anwendung der in Kapitel 4 und 5 bestimmten Parameter für die O1s-Komponenten des Cer- und Praseodymoxids ergibt einen Intensitätsanteil von  $29\% \pm 3\%$  für  $\text{CeO}_2$  und  $71\% \pm 3\%$  für die  $\text{PrO}_2$  Komponente. Dieser Wert stimmt gut mit der

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID



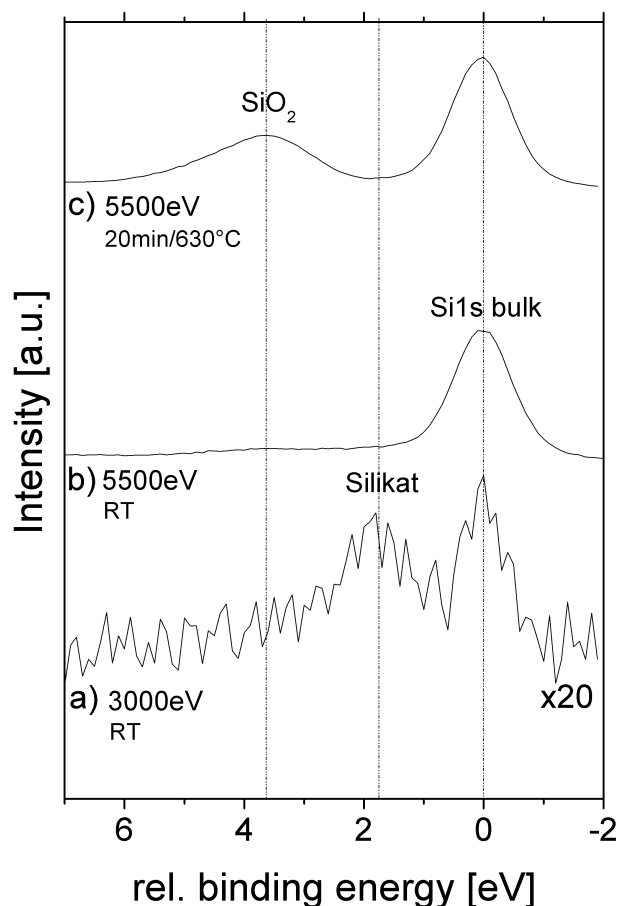
**Abbildung 6.5:** O1s-Spektrum (i) aus Abb. 6.3 B für verschiedene Emissionswinkel der Photoelektronen. *Inset:* Relative Intensität der Komponente C als Funktion des Emissionswinkels der Photoelektronen.

Ceroxid-Konzentration von  $30\% \pm 3\%$  überein, die sich aus der Auswertung der 3d-Region ergibt. Damit wird im Rahmen dieser Arbeit für den Bindungsenergieabstand zwischen den  $\text{PrO}_2$ - und  $\text{CeO}_2$ -Komponenten A und B ein Wert von 0.3 eV ermittelt.

Im Verlauf der thermischen Reduktion nimmt die Intensität der  $\text{PrO}_2$  Komponente stetig ab. Die Gaußbreite der  $\text{CeO}_2$ -Komponente ändert sich von 0.93 eV auf 1.15 eV und nimmt stetig an Intensität zu. Die Verbreiterung ist mit dem Wachstum der  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Komponente zu begründen<sup>1</sup>. Diese hat einen Abstand von 0.03 eV relativ zur  $\text{CeO}_2$  Komponente. Ab einer Temperatur von 630°C wird die Komponente B wieder schmaler und nimmt nach dem letzten Heizschritt mit einer Gaußbreite von 0.88 eV den Wert an, der für die O1s-Komponente des reinen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  bestimmt wurde.

<sup>1</sup>Aufgrund der sehr dicht beieinander liegenden O1s-Komponenten ist es nicht möglich, die  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Komponenten separat anzupassen.





**Abbildung 6.6:** Si1s-Spektren; aufgenommen bei a) 3000 eV, b) 5500 eV und c) bei 5500 eV nach Heizen der Probe auf 630°C.

Ab einer Temperatur von 390°C erscheint eine zusätzliche Komponente *C* bei 1.1 eV relativer Bindungsenergie, die der  $Ce_2O_3$ -Spezies zugeordnet wird. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Ce3d-Spektrums gegen Änderungen der Oxidphase, ist bei dieser Temperatur keine Änderung der Ce3d-Region zu erkennen. Gleichzeitig steigt die Intensität der  $Ce_2O_3$ -Komponente *C*. Nach dem letzten Heizschritt bei 630°C ist auch das Ceroxid komplett zu  $Ce_2O_3$  reduziert. Der relative Intensitätsanteil der Komponente *C* im O1s-Spektrum beträgt  $29\% \pm 3\%$  und stimmt damit gut mit dem bestimmten Ce/Pr-Verhältnis von  $30\% \pm 3\%$  überein.

Abb. 6.5 zeigt die relative Intensität der Komponente *C* und das Inset in Abb. 6.5 zeigt die Änderung der Form des O1s-Spektrums in Abhängigkeit vom Emis-

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID

---

sonswinkel der Photoelektronen.

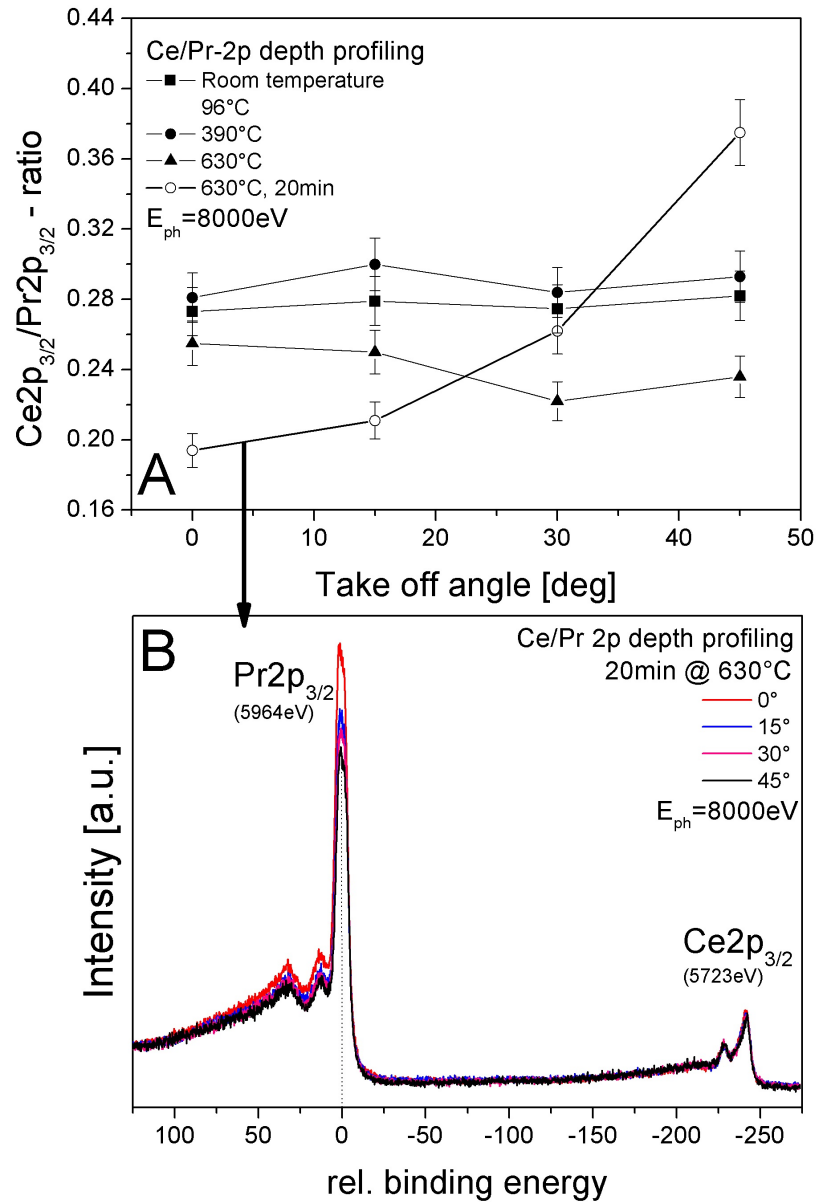
Mit steigendem Emissionswinkel sinkt die relative Intensität der Komponente  $C$ , bis sie bei einem Winkel von  $45^\circ$  nur noch 20% beträgt. Dies entspricht dem  $Ce^{3+}$ -Anteil, den man aus der Anwendung der Superpositionsmethode auf die  $Ce3d$ -Region des Spektrums aus Abb. 6.3 i erhält. Da vor der Deposition des Mischoxid-Films eine  $Pr_2O_3$ -Pufferschicht auf der  $Si(111)$ -Oberfläche gewachsen wird, könnte der zusätzliche Intensitätsbeitrag von 10%, der bei maximaler Tiefenempfindlichkeit zu detektieren ist, von einem Pr-Silikat an der Silizium-Grenzfläche stammen, das sich während des Heizens bildet. Zwar beträgt die Dicke des Mischoxid-Films 9 nm, allerdings zeigt Abb. 6.6 a, dass das  $Si1s$ -Signal des Si-Substrats ( $E_B = 1839.4$  eV [118]) bei einer Photonenenergie von 3000 eV noch erkennbar ist. Zum Vergleich ist in Abb. 6.6 b das  $Si1s$ -Spektrum bei einer Anregungsenergie von 5500 eV gegenübergestellt. Nach dem letzten Heizschritt ist in Abb. 6.6 c eine deutliche  $SiO_2$ -Komponente bei einer relativen Bindungsenergie von 3.6 eV erkennbar [118]. Unter der Annahme, dass auch hier, wie schon für das Ceroxid-Wachstum auf  $Si(111)$  (Abschnitt 4.2.2) diskutiert, die Oxidation des Siliziums durch die Bildung von Pr-Silikaten katalysiert wird, stützen die  $Si1s$ -Spektren die Annahme, dass die  $O1s$ -Komponente  $C$  aus Abb. 6.5 eine Pr-Silikat-Komponente enthalten könnte.

### 6.2 Thermische Stabilität des Mischoxids

Bei der Tiefenprofilierung wird der Untergrund eines Spektrums aufgrund der Änderung der zu hinterlegenden Wegstrecke der Elektronen im Festkörper verändert. Im Fall des  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -Mischoxids liegen die  $Ce3d$ - und  $Pr3d$ -Region ca. 15 eV auseinander, ferner zeigt der Vergleich mit Abschnitt 4.4.2, dass die Plasmonen des  $CeO_2$  im Bereich des  $Pr3d_{5/2}$ -Spektrums liegen. Demnach eignet sich die  $3d$ -Region des  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -Mischoxids nicht für die Tiefenprofilierung. Ein Alternative stellen die in den Abschnitten 4.3 und 5.5 charakterisierten  $2p$ -Regionen des Cer- und Praseodymoxids dar. Wie in Abb. 6.7 B zu sehen ist, liegt das  $Pr2p_{3/2}$ -Spektrum bei einer Bindungsenergie von 5964 eV und das  $Ce2p_{3/2}$ -Spektrum bei einer Bindungsenergie von 5723 eV. Aufgrund der Bindungsenergie-differenz von  $\approx 241$  eV kann der Einfluss des Untergrunds des  $Ce_{3/2}$ -Spektrums auf das  $Pr-2p_{3/2}$  Spektrum vernachlässigt werden.

Um die Homogenität des Mischoxids zu untersuchen, werden für die verschiedenen Heizschritte aus Abb. 6.3  $Ce2p_{3/2}$ - und  $Pr2p_{3/2}$ -Spektren in Abhängigkeit vom Emissionswinkel der Photoelektronen bei einer Anregungsenergie von 8000 eV aufgenommen. Zum einen ist dies die Energie, bei der sowohl das  $Ce2p$ - als

## 6.2 Thermische Stabilität des Mischoxids



**Abbildung 6.7:** A) Winkelabhängige Tiefenprofilierung mit Hilfe der  $\text{Pr}2p_{3/2}$ - und  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Regionen. Nach Heizen auf  $630^\circ\text{C}$  für 20 min deutet die Tiefenprofilierung auf eine Änderung der Verteilung der Cer- und Praseodym-Atome hin. B) Winkelabhängige Änderung der  $\text{Pr}2p_{3/2}$ - und  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektren nach dem Heizen auf  $630^\circ\text{C}$  für 20 min.

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID

---

auch das Pr2p-Spektrum in den vorangegangenen Kapiteln charakterisiert wurden und zum anderen entspricht die kinetische Energie der Ce2p<sub>3/2</sub>-Elektronen bei dieser Photonenenergie jener der Ce3d-Elektronen bei einer Anregungsenergie von 3000 eV. Somit sind die erhaltenen Daten aus der Tiefenprofilierung mit den Ce3d/Pr3d-Daten der thermischen Reduktion vergleichbar.

Abb. 6.7 A zeigt die 2p<sub>3/2</sub>-Region für verschiedene Heizschritte und Emissionswinkel  $\Theta$ . Bis zu einer Temperatur von 390°C ist das Intensitätsverhältnis der beiden Regionen im Rahmen der Fehlerbalken konstant. Folglich liegt eine homogene Verteilung der Ce- und Pr-Anteile vor. Dabei ergibt sich für die Ceroxid-Konzentration ein Wert von 29%  $\pm$  2%, der sehr gut mit der aus der 3d-Region bestimmten Konzentration von 30%  $\pm$  3% übereinstimmt und bereits von Zöllner *et al.* bestimmt wurde [57]. Nach dem Heizen auf 630°C ist ein Abfall des Ce2p<sub>3/2</sub>/Pr2p<sub>3/2</sub>-Intensitätsverhältnisses um 4%  $\pm$  2% zu erkennen. Weiteres Heizen der Probe bei 630°C für 20 min führt zu einer signifikanten Änderung des winkelabhängigen Intensitätsverhältnisses.

Die letzten beiden Heizschritte deuten darauf hin, dass entweder das Cer an die Oberfläche dringt, oder das Praseodym in Richtung Silizium-Grenzfläche diffundiert. Für das zweite Szenario spricht insbesondere die Präparation der Probe. Wie bereits in der Diskussion der O1s-Analyse der thermischen Reduktion des Ce<sub>0.3</sub>Pr<sub>0.7</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  und in der Probenpräparation erwähnt, wird vor dem Wachstum des Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  eine dünne Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf die Si(111)-Oberfläche gewachsen, um besseres epitaktisches Wachstum der Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> -Schicht zu erreichen. Diffundieren nun beim Heizen auf 630°C Praseodym-Atome ins Siliziumsubstrat, wird ihr gemessenes Photoelektronensignal, aufgrund ihrer limitierten inelastischen mittleren freien Weglänge, effektiv abgeschwächt. Allerdings zeigen Heizexperimente einer unbehandelten Probe (keine Plasmaoxidation) aus dem selben Wafer (M1937) bei einer Temperatur von 880°C für 30 min keine signifikanten Änderungen des 2p-Tiefenprofils.

Demnach könnte die erhöhte Mobilität der Praseodym-Atome durch eine Änderung der Kristallstruktur durch die Plasmabehandlung hervorgerufen worden sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Phasendiagramm des Ce<sub>0.3</sub>Pr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>-Mischoxid im Bereich der eingestellten Temperatur von 630°C eine Mischungslücke aufweist. Dies könnte erklären, weshalb beim Heizen der unplasmierten Probe auf 880°C keine Änderung der Cer-Praseodym-Verteilung beobachtet werden konnte.

### 6.3 Ergebnis und Ausblick

Insgesamt sollten die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente und Ergebnisse die Grundlage für weiterführende Untersuchungen des Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>

Mischoxidsystems bilden. Deshalb soll die folgende Zusammenfassung der Ergebnisse als kurzer Ausblick auf potenzielle weiterführende Experimente formuliert werden. Zum einen konnte gezeigt werden, dass der Oxidationszustand des  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$  durch kombinierte Plasmaoxidation und thermische Reduktion variiert werden kann. Wird die hier gezeigte Variation des Oxidationszustands mit ausführlichen TPD-Experimenten (TPD, *thermal programmed desorption*) kombiniert, eröffnet sich die Möglichkeit, den Oxidationszustand und die Struktur des Mischoxids kontinuierlich und definiert zu variieren und den Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des  $Ce_xPr_{1-x}O_2$ -Mischoxids unter streng definierten Oxidationszuständen und Strukturen untersuchen. Diese Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften könnten beispielsweise mit standardmäßigen CO- und Methanol-Desorptionsexperimenten beginnen. Um Aufschluss über die elektronische Struktur des  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -Mischoxids zu erlangen, könnte die Bandlücke in Abhängigkeit vom Oxidationszustand und dem Cer-Praseodym-Mischverhältnis mit Hilfe der inversen Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. So zeigen z.B. kombinierte Valenzband-XPS- und OK-XAS-Experimente an  $Pr_{2-x}Y_xO_3$  ( $x=0-2$ ), dass sich die Bandlücke zwischen der des  $Pr_2O_3$  und der des  $Y_2O_3$ , variieren lässt [119].

Aus methodischer Sicht konnte die zuvor eingeführte Superpositionsmethode erfolgreich angewandt werden, um die Konzentrationen der einzelnen Oxidphasen relativ schnell und genau zu bestimmen. Da gezeigt wurde, dass die Auswertung des O1s-Spektrums aufgrund dicht beieinanderliegender chemisch verschobener Komponenten, sehr kompliziert ist, verspricht die Superpositionsmethode insbesondere für das hier vorgestellte  $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -Mischoxidsystem eine präzise Möglichkeit, die Oxidphasen-Konzentrationen während der Präparation, Plasmabehandlung und Reduktion quantitativ zu untersuchen. Allerdings zeigte sich auch, dass die Anwendbarkeit der Superpositionsmethode auf Grenzen stößt, wenn sich, wie im vorliegenden Fall der Struktur  $G$ , unbekannte chemische Strukturen ausbilden oder verschwinden, ohne dass konkrete Referenzspektren vorliegen.

Ferner wurden im Rahmen der HAXPES-Untersuchung des  $Ce_{0.3}Pr_{0.7}O_2$  zum ersten Mal die zuvor charakterisierten 2p-Spektren des Ceroxid und Praseodymoxid genutzt, um Informationen über die chemische Struktur eines Probenystems zu gewinnen. Durch diesen Ansatz konnte gezeigt werden, dass es im  $Ce_{0.3}Pr_{0.7}O_2$ -Film zur Diffusion von Praseodym-Atomen kommt. Ob diese Diffusion im Bereich der Si-Grenzfläche oder innerhalb des Mischoxid-Films erfolgt, muss im Rahmen weiterer quantitativer Experimente geklärt werden. Da die unplasmiierte Referenzprobe keine erhöhte Mobilität der Praseodym-Atome zeigt, wäre ein poten-

## 6. CER-PRASEODYM-MISCHOXID

---

zieltes weiterführendes Experiment, die Untersuchung des sauerstoffplasmiierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$ -Films mittels strukturaufklärenden XRD-Experimenten.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die drei untersuchten Systeme  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{PrO}_x$  und  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$  diskutiert und die Ergebnisse am Ende eines jeden Kapitels zusammengefasst. In diesem Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse kapitelübergreifend zusammengefasst, um sie in einen allgemeinen Kontext zu setzen.

Ein wichtiger Teilbereich bei der Erforschung und Konzipierung katalytisch aktiver Materialien umfasst die Untersuchung einzelner katalytischer Prozesse im Rahmen von Modellstudien. Um ein tieferes Verständnis katalytischer Prozesse zu gewinnen, ist es zum einen wichtig den Oxidationszustand eines Katalysators möglichst genau quantifizieren zu können; zum anderen ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Konfiguration des Katalysatormaterials essentiell für das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Insbesondere im Fall der Seltenerd-Oxide, zu denen die in dieser Arbeit untersuchten Cer- und Praseodymoxide gehören, stellt die Bestimmung des Oxidationszustands mittels XPS aufgrund der relativ komplizierten und stark diskutierten elektronischen Struktur eine Herausforderung dar.

Die ersten beiden Kapitel verfolgten zwei Ziele: **(i)** Ausarbeitung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration. **(ii)** Untersuchung der elektronischen Struktur des  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$  mittels HAXPES und resonanter HAXPES.

Zur Konzipierung katalytisch aktiver Materialien besteht ein Ansatz darin, unterschiedliche katalytisch aktive Stoffe zu kombinieren. In diesem Zusammenhang die dritte Zielsetzung **(iii)** dieser Arbeit, die Ergebnisse zum Cer- und Praseodymoxid zu kombinieren, um die thermische Reduktion des sauerstoffplasmiierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$  zu verstehen.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

(i) Da insbesondere die Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration des Ceroxid mittels XPS seit Jahrzehnten diskutiert wird, wurden im ersten Teil dieser Arbeit Methoden zur Konzentrationsbestimmung der beiden Oxidphasen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  ausgearbeitet. Dabei wurde HAXPES als chemisch sensitive Messmethode genutzt, um bei der Untersuchung des Ceroxid-Wachstums auf Si(111) die einzelnen O1s-Komponenten zu identifizieren und ihre Anpassungsparameter zu ermitteln. Auch wurde die winkelabhängige O1s-Tiefenprofilierung mit TEM-Aufnahmen und Röntgenbeugungsdaten kombiniert, um die vertikale Phasenseparation des Ceroxids während des Wachstums auf Si(111) zu erklären.

Durch den Vergleich von Ce3d- und O1s-Spektren für verschiedene Oxidationszustände konnte die Methode der Superposition reinphasiger Ce3d-Spektren eingeführt werden. Diese stellt im Gegensatz zur konventionellen Anpassung durch die zehn möglichen Komponenten  $v, v'', v''', v_0$  und  $v'$  ( $u, u'', u''', u_0$  und  $u'$ ) eine schnelle und sehr genaue Alternative dar. Die Anwendbarkeit dieser Methode konnte schließlich im Rahmen der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten  $\text{PrO}_2$  verifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurde, ist die Auswertung des  $2p_{3/2}$ -Spektrums. Nachdem für das Ceroxid die  $\text{Ce}^{4+}$ -Komponenten  $r, r''$  und  $r'''$  und  $\text{Ce}^{3+}$ -Komponenten  $r'$  und  $r_0$  und für das Praseodymoxid die  $\text{Pr}^{4+}$ -Komponenten  $r, s, t$  und  $\text{Pr}^{3+}$ -Komponenten  $r_0$  und  $s_0$  identifiziert und charakterisiert wurden, konnte qualitativ gezeigt werden, dass sich die  $2p_{3/2}$ -Spektren des Cer- und Praseodymoxid sehr gut eignen, um die Oxidphasen-Konzentration im HAXPES-Regime zu bestimmen.

Durch Anwendung der Superpositionsmethode konnte gezeigt werden, dass sich die Intensität des  $u'''$ -Peaks des Ce3d-Spektrums des  $\text{CeO}_2$ , im Gegensatz zu zu Ergebnissen älterer Arbeiten [65, 70, 71], linear zur  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration im Ceroxid verhält. Damit wurde die Grundlage für quantitative Untersuchungen der Intensitätsabhängigkeit der  $u'''$ -Komponente gelegt.

Auf Grundlage der hier ausgearbeiteten Methoden wird die Superpositionsmethode inzwischen von Andreas Schäfer in der AG Bäume für die Bestimmung der Oxidphasen-Konzentrationen im Cer- und Praseodymoxid eingesetzt. Dabei zeigt sich, dass diese Methode insbesondere bei XPS-Anlagen geringen Auflösungsvermögens, ein geeignetes Mittel zur quantitativen Konzentrationsbestimmung ist. Insbesondere im Rahmen von Adsorptionsexperimenten von Gasen wie CO, bei denen das O1s-Spektrum stark beeinflusst wird, könnte diese Methode sich als vorteilhaft erweisen.

Auch soll an der HAXPES-Anlage des P09 in Zukunft auf die Auswertung des  $\text{Ce}2p_{3/2}$ -Spektrums zurückgegriffen werden, wenn es darum geht, die Konzentra-



---

tion der Ceroxid-Phasen zu ermitteln <sup>1</sup>.

Insgesamt wurden drei Methoden für jeweils verschiedene experimentelle Gegebenheiten ausgearbeitet und vorgestellt. Weiterführende Experimente auf Grundlage dieser Arbeit könnten die Abhängigkeit des Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrums vom Oxidationszustand untersuchen. Wie auch das Ce2p<sub>3/2</sub>-Spektrum hat das Ce3p<sub>3/2</sub>-Spektrum im Vergleich zum Ce3d-Spektrum eine relativ einfache spektrale Form. Aufgrund der relativ niedrigen Bindungsenergie von 1187 eV ist diese Region auch konventionellen XPS-Anlagen mit einer Al<sub>K $\alpha$</sub> -Anode zugänglich.

(ii) Zur Untersuchung der elektronischen Struktur des CeO<sub>2</sub> und des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub>, wurde die resonante HAXPES herangezogen. Dabei wurden in beiden Fällen 3d-Spektren bei Photonenenergien im Bereich der L<sub>3</sub>-Absorptionskante 3d-Spektren aufgenommen. Aus den Intensitätsmodulationen der einzelnen Endzustandsbeiträge der 3d-Spektren konnten zunächst die Positionen der Resonanzen der einzelnen Endzustandsbeiträge im L<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum identifiziert werden.

Aus einem Vergleich der Spektren ließ sich im Ce3d-Spektrum des CeO<sub>2</sub> die Lage der Plasmonen relativ zu ihren Hauptlinien bestimmen. Ferner konnte ein zusätzliches Fano-Profil identifiziert werden, das mit dem Fano-Profil des 3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>-Endzustands interferiert. Hier liegt die Interpretation nahe, dass es sich hierbei um einen zusätzlichen 3d<sup>9</sup>5d<sup>n</sup>-Endzustand handelt, der von Kotani *et al.* im Rahmen des SIAM nicht berücksichtigt wird [22]. Somit konnte gezeigt werden, dass für ein tieferes Verständnis der elektronischen Konfiguration des CeO<sub>2</sub> weitere theoretische Untersuchungen notwendig sind. Nachdem die Struktur  $z'$  dank des hohen Auflösungsvermögens der HAXPES-Anlage an der Strahlführung P09 zum ersten Mal aufgelöst werden konnte, zeigte die resonante HAXPES eine starke Übereinstimmung der Fano-Profile der drei Unterstrukturen  $z'_1$ ,  $z'_2$  und  $z'_3$ . Daraus wurde gefolgert, dass alle drei Peaks zur 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>-Endzustandskonfiguration gehören. Die Aufspaltung der Struktur  $z'$  wurde bereits von Kotani und Hu für das Pr3d-Spektrum des BaPrO<sub>3</sub> postuliert [94]. Eine Überlagerung von Fano-Profilen, wie im Fall des CeO<sub>2</sub> konnte hier nicht beobachtet werden. Ferner wurde die resonante HAXPES, in Kombination mit der thermischen Reduktion des plasmaoxidierten PrO<sub>2</sub> genutzt, um die Endzustandsbeiträge des Pr4d-Spektrums des PrO<sub>2</sub> zu identifizieren und eine Nomenklatur der einzelnen Strukturen einzuführen.

Im Folgenden sollen die hier gewonnen Ergebnisse kurz in einen Kontext mit den

---

<sup>1</sup>Private Mitteilung Andrei Gloskovskii.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

theoretischen Ergebnissen von Kotani *et al.* auf Grundlage des SIAM gesetzt werden: Zum einen zeigt die resonante HAXPES am  $\text{CeO}_2$  die mögliche Existenz einer weiteren Ce5d-O2p-Hybridisierung. Zum anderen zeigten die HAXPES-Pr4d-Daten des  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  mehr Details als das von Kotani *et al.* simulierte Pr4d-Spektrum [22, 106]. Die niedrige Auflösung des simulierten  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ -Spektrum kann folgende Gründe haben: (i) So könnten Kotani *et al.* eine zusätzliche experimentelle Verbreiterung angenommen haben, um das simulierte Spektrum dem experimentellen anzupassen. (ii) Da Kotani *et al.* die Intensität der Ladungstransfer- und Multiplett-Satelliten den experimentellen Spektren anpassen, um Informationen über Ladungstransferenergien und 4f-Besetzungszahlen zu erhalten, ist nicht ausgeschlossen, dass die durch die Simulation erhaltenen Werte korrigiert werden müssen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Kooperation mit Prof. Paul Bagus von der University of North Texas aufgebaut. Leider standen während des Verfassens dieser Arbeit noch keine konkreten Ergebnisse zur Verfügung.

Auf experimenteller Seite könnten die hier diskutierten Experimente auf die Untersuchung des plasmaoxidierten  $\text{TbO}_2$  erweitert werden. Neben Cer und Praseodym ist Terbium das einzige 4f-Element, das als Dioxid vorliegen kann. Aus dem Vergleich hochaufgelöster Tb3d-Spektren mit Simulationen von Kotani *et al.* könnten weitere Informationen über die "wahrelektronische Konfiguration der Seltenerd-Dioxide gewonnen werden.

(iii) Ein wichtiger Teilbereich der Katalysatorforschung ist das Zuschneiden katalytischer Eigenschaften durch die Kombination katalytisch aktiver Substanzen. In diesem Zusammenhang bestand ein Aspekt der vorliegenden Dissertationsschrift darin, die für das zum Cer- und Praseodymoxid ausgearbeiteten Methoden zu kombinieren, um die thermische Reduktion des sauerstoffplasmiierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$  zu untersuchen. Dabei wurde zunächst die zuvor eingeführte Superpositionsmethode reinphasiger Spektren angewandt, um die Konzentration der einzelnen Oxidphasen in Abhängigkeit der Heiztemperatur zu bestimmen. Es zeigte sich, dass durch die Kombination von Sauerstoffplasmierung und thermischer Reduktion der Oxidationszustand des  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$  variiert werden kann und die Superpositionsmethode aufgrund der hohen Komplexität des O1s-Spektrums sehr gut für eine Bestimmung der Oxidphasen-Konzentration geeignet ist. Ob die in diesem Zusammenhang beobachtete Struktur  $G$  im Ce3d-Spektrum des sauerstoffplasmiierten  $\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{O}_2$  durch die Anwesenheit der Praseodym-Atome verursacht wird, könnte beispielsweise durch einen Vergleich mit sauerstoffplasmiierten Ceroxid-Proben ermittelt werden. Falls das plasmaoxidierte  $\text{CeO}_2$  keine Struktur  $G$  aufweist, könnte ein weiterer Schritt die Untersuchung der Abhängigkeit  $G$  von der Pr-Konzentration sein.

---

Um die Temperaturabhängigkeit der Homogenität des Mischoxids zu untersuchen, wurden die zuvor charakterisierten Ce $2p_{3/2}$ - und Pr $2p_{3/2}$ -Spektren im Rahmen einer winkelabhängigen Tiefenprofilierung angewandt. Durch diesen Ansatz konnte gezeigt werden, dass es im Ce $_{0.3}$ Pr $_{0.7}$ O $_2$ -Film zur Diffusion von Praseodym-Atomen kommt. Ob diese Diffusion im Bereich der Si-Grenzfläche oder innerhalb des Mischoxid-Films erfolgt, muss durch weitere quantitative Experimente geklärt werden.

Da die unplasmiierte Referenzprobe keine erhöhte Mobilität der Praseodym-Atome zeigte, wäre ein potenzielles weiterführendes Experiment, die Untersuchung des sauerstoffplasmiierten Ce $_{0.3}$ Pr $_{0.7}$ O $_2$ -Films mittels strukturaufklärenden Röntgenbeugungs-Experimenten. Aufgrund sehr ähnlicher Streuquerschnitte von Cer und Praseodym gestaltet sich die strukturelle Untersuchung des Ce $_x$ Pr $_{1-x}$ O $_{2-\delta}$  jedoch schwierig. Eine Alternative könnte hier die resonante XRD sein, bei der die Photonenenergie im Bereich der L $_3$ -Absorptionskante eines der Elemente eingestellt wird. Wird z.B. für die Photonenenergie die Energie der CeL $_3$ -Kante bei 5723 eV gewählt, erhöht sich die Photoabsorption der Cer-Atome, wodurch der gestreute Anteil reduziert wird. Dadurch entsteht das Beugungsbild hauptsächlich durch Steuerung an Praseodym-Atomen.

Ferner muss untersucht werden, welchen Einfluss die Änderung des Oxidationszustands des Ce $_x$ Pr $_{1-x}$ O $_{2-\delta}$  auf die katalytischen Eigenschaften hat. Hierfür könnten zunächst TPD-Studien eingesetzt werden, um das Sauerstoff-Desorptionsverhalten für unterschiedliche Cer-Konzentrationen  $x$ , vor und nach einer Sauerstoffplasma-behandlung zu studieren.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

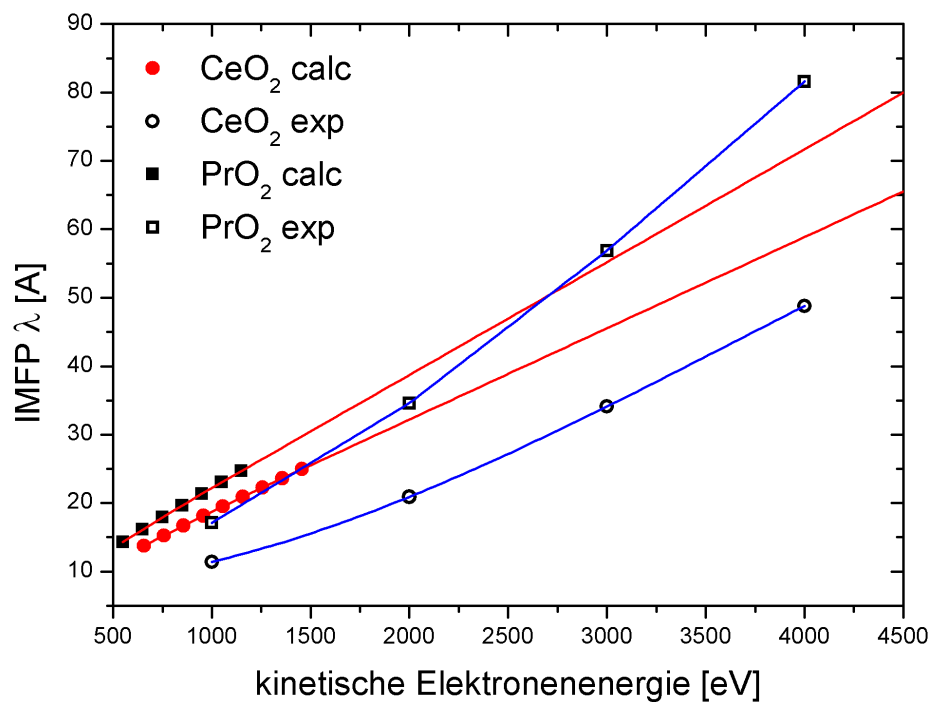
# Anhang A

## Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglänge

Abb. A.1 zeigt den Vergleich zwischen der mit SESSA berechneten und mit EPES (*elastic peak electron spectroscopy*) bestimmten inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen in  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$ . Zur experimentellen Bestimmung von  $\lambda$  wurde die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen für vier verschiedene kinetische Energien gemessen. Die erhaltenen Daten wurden dann am Institut ATOMKI ausgewertet, um die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  zu bestimmen. Die Daten der berechneten inelastischen mittleren freien Weglänge stammen von der NIST-Datenbank (*National institute of standards and technology*). Dabei wurde für  $\text{CeO}_2$  eine Dichte von  $7.8 \text{ g/cm}^3$ , eine Bandlücke von  $2.4 \text{ eV}$  und eine mittlere Anzahl von fünf Valenzelektronen angenommen. Da weder Daten zur Dichte noch zur Bandlücke des voll-oxidierten  $\text{PrO}_2$  gefunden wurden, wurde für die Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge in  $\text{PrO}_2$  die Dichte des  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mit einem Wert von  $6.5 \text{ g/cm}^3$  und eine Bandlücke von ca.  $3 \text{ eV}$  angenommen. Die Zahl der Valenzelektronen ist  $N_V=5$ . Trotz der genannten Näherungen für die Berechnung von  $\lambda_{\text{PrO}_2}$  ist eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für  $\text{PrO}_2$  zu beobachten. Für  $\text{CeO}_2$  beträgt die durchschnittliche Abweichung der experimentellen Kurve von der theoretischen Kurve  $65.6\%$ . Ein Grund hierfür könnten die unterschiedlichen Schichtdicken der beiden Proben sein. Während der untersuchte  $\text{PrO}_2$ -Film eine Schichtdicke von  $16 \text{ nm}$  hat, bewegt sich die Schichtdicke des untersuchten  $\text{CeO}_2$ -Films im Bereich von  $4 \text{ nm}$ , wodurch Einflüsse der Silizium-Grenzschicht und des Silizium-Substrats zu berücksichtigen wären. Allerdings ist zu beachten, dass für die theoretische Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglänge in  $\text{PrO}_2$  im Wesentlichen die Parameter des  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  angenommen wurden. Demnach ist die gu-

## A. BESTIMMUNG DER INELASTISCHEN MITTLEREN FREIEN WEGLÄNGE

---



**Abbildung A.1:** Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten inelastischen mittleren freien Weglänge in  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$ .

te Übereinstimmung zwischen der theoretischen und experimentellen Kurve des  $\text{PrO}_2$  nicht zwangsläufig echt. Allgemein ist zu beachten, dass die TPP2 Methode in erster Näherung für elementare Festkörper gültig ist, es sich bei  $\text{CeO}_2$  und  $\text{PrO}_2$  jedoch um Oxide mit komplexer elektronischer Struktur handelt.

# Danksagung

Die Reihenfolge der genannten Personen ist unabhängig von meiner Dankbarkeit.

Einen besonderen Dank möchte ich **Prof. Jens Falta** aussprechen, der sich nicht nur bereit erklärt hat, als erster Gutachter der vorliegenden Dissertation zu fungieren, sondern in den vergangenen fünf Jahren meiner Arbeitsgruppenzugehörigkeit auch das Privileg ermöglicht hat, meine eigenen Wege in der Forschung zu gehen und hinter meinen eigenen Ideen zu stehen.

**Prof. Thomas Schröder** lernte ich sowohl fachlich als auch freundschaftlich sehr zu schätzen. Ich möchte ihm nicht nur dafür danken, dass er sich als zweiter Gutachter für meine Dissertation zur Verfügung gestellt hat, sondern insbesondere dafür, dass er mich in das DFG-Projekt zur Untersuchung von Cer-Praseodymoxiden eingebunden hat. So konnte ich im Rahmen dieser Arbeit die Spektroskopie am Ceroxid durch HAXPES-Untersuchungen des Praseodymoxids ergänzen und mich in das für mich neue, spannende und zukunftssträchtige Thema der Mischoxide einarbeiten.

In diesem Kontext gebührt ein ganz besonderer Dank den beiden Personen, aus deren Forschungstätigkeit und Fragestellungen meine Dissertation im Wesentlichen hervorgegangen ist. **Dr Jan Ingo Flege** und **Dr Andreas Schaefer**; sie haben zu jeder Zeit mit Lust und Euphorie Anteil an meinen Fragen und Ideen genommen, haben sich stets intensiv und produktiv in die Thematik hineingedacht und wesentliche Denkanstöße gegeben.

Am DESY möchte ich mich zunächst bei **Dr Wolfgang Drube** dafür bedanken, dass er mich freundlich in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Durch unsere Unterhaltungen hatte ich das Privileg, neue und weniger bekannte Aspekte der Photoelektronenspektroskopie kennenzulernen und für meine Arbeit zu verwenden. Für die freundschaftliche, geduldige und kompetente Hilfe bei nächtelangen Experimenten und deren Auswertung und Diskussion möchte ich mich ganz besonders bei **Dr Sebastian Thieß** und **Dr Andrei Gloskovskii** bedanken.

**Heiko Schulz-Ritter** und **Frank Okrent** waren stets für jede waghalsige Konstruktion zu haben und garantierten auch spontan und zu später Stunde den

## A. BESTIMMUNG DER INELASTISCHEN MITTLEREN FREIEN WEGLÄNGE

---

erfolgreichen Ablauf der Messzeiten. Vielen Dank für euren Einsatz und den kurzen Dienstweg, Laserschweißen, Tiegel drehen, ausheizen, schrauben, usw.

Durch intensive Gespräche mit Prof. Paul Bagus von der University of North Texas und Prof. Louis Piper von der University of Binghamton bei ihrem Besuch in der AG Falta in Bremen hatte ich die Möglichkeit, tiefgehende theoretische Grundlagen zur Physik von Seltenerd-Oxiden zu gewinnen. Ich danke ihnen für diese Möglichkeit und freue mich über zukünftige potenzielle Kooperationen.

**Torsten Laurus** möchte ich für seine Hilfe bei der Anpassung der Fano-Profile und fürs Korrekturlesen der Arbeit danken. Ich möchte mich auch ganz herzlich bei **Björn Kaemena** (IFP/Bremen), **Jan Höcker** (IFP/Bremen), **Marvin Zöllner** (IHP/Frankfurt(Oder)), **Hendrik** (AG Wollschläger/Osnabrück) für die Zusammenarbeit und Beantwortung vieler Fragen bedanken. In diesem Kontext möchte ich auch **Carsten Richter** vom HASYLAB/DESY meinen Dank für die Messung und Bestimmung der Schichtdicken der Ceroxid-Filme mittels XRR danken.

Ein ganz persönlicher Dank geht an meine Büro-Crew 214, **Torsten Laurus**, **Bente Walz** und **Sebastian Thieß**. Zu wissen, dass ihr da seid, war immer Motivation genug, zur Arbeit zu kommen. Es war eine tolle unvergessliche Zeit mit euch.

Ein ganz persönlicher Dank gebührt meiner Partnerin **Sarah Braun** für ihre permanente Unterstützung und Geduld während der vergangenen Jahre. Möge das Aufbruchjahr beginnen.

Natürlich möchte ich mich auch ganz herzlich bei meiner **Mutter Taraneh** und Ihrem Mann **Wolfgang** und meiner **Tante Kobra** und ihrer Familie für ihre Unterstützung danken.

Nicht zu vergessen sind die Dienstags-Fussballer und Paintball-Aktivisten.



# Abkürzungs- verzeichnis

<b>DESY</b>	Deutsches Elektronensynchrotron	<b>ARUPS</b>	Angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy
<b>HASYLAB</b>	Hamburger Synchrotronlabor	<b>HAXPES</b>	Hard x-ray photoelectron spectroscopy
<b>WTO</b>	World trade organization	<b>PES</b>	Photoelectron spectroscopy
<b>MOS</b>	Metal-oxide on silicon	<b>XAS</b>	X-ray emission spectroscopy
<b>REO</b>	Rare earth oxide	<b>XES</b>	X-ray emission spectroscopy
<b>FET</b>	Feldeffekttransistor	<b>EELS</b>	Electron energy loss spectroscopy
<b>UHV</b>	Ultra high vacuum	<b>PED</b>	Photoelectron diffraction
<b>MCP</b>	Multi-channel plate	<b>XSW</b>	X-ray standing waves
<b>EDC</b>	Energy distribution curve	<b>TER-XSW</b>	Total external reflection XSW
<b>CIS</b>	Constant initial state	<b>RBS</b>	Rutherford backscattering spectroscopy
<b>CTM</b>	Charge transfer multiplet theory	<b>RHEED</b>	Reflection high-energy electron diffraction
<b>SIAM</b>	Single impurity Anderson model	<b>LEED</b>	Low energy electron diffraction
		<b>XRR</b>	X-ray reflectometry
		<b>XANES</b>	X-ray absorption near edge structure spectroscopy
		<b>TEY</b>	Total electron yield
		<b>PEY</b>	Partial electron yield

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

# Referenzen

- [1] **China kappt die weltweite Versorgung mit Industriemetallen.** *Handelsblatt*, 2011. 1
- [2] **Knappe Rohstoffe: USA drohen China mit Handelskampf um Seltene Erden.** *Spiegel Online*, 2010. 1
- [3] X. LIN, L. ZHOU, T. HUANG, AND A. YU. **Cerium Oxides as Oxygen Reduction Catalysts for Lithium-Air Batteries.** *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**(9550), 2012. 2
- [4] B. HIRSCHAUER, M. GOETHELID, M. DAVILA, AND U.O. KARLSSON. **Oxidation of Ce on Si(111) studied by high-resolution photoelectron spectroscopy.** *Surf. Sci.*, **464**(117-122), 2000. 2, 45, 51, 57, 58, 59, 60, 63, 67, 68, 69, 70, 73, 74, 97, 98
- [5] A. I. KINGON, J.-P. MARIA, AND S.K. STREIFFER. **Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices.** *Nature*, **406**(1032), 2000. 4
- [6] **High-k and Metal Gate Transistor Research.** *www.intel.com*. 4
- [7] T.V. SEMIKINA. **Optical properties of dielectric layers with CeO<sub>2</sub>.** *Semiconduc. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics*, **7**(291), 2004. 4
- [8] P. DE ROUFFIGNAC AND R.G. GORDON. **Atomic Layer Deposition of Praseodymium Aluminum Oxide for Electrical Applications.** *Chemical Vapour Deposition*, **12**(152), 2006. 4
- [9] A. SCHAEFER, S. GEVERS, V. ZIELASEK, T. SCHROEDER, J. FALTA, J. WOLLSCHLÄGER, AND M. BÄUMER. **Photoemission study of praseodymia in its highest oxidation state: the necessity of in-situ plasma treatment.** *J. Chem. Phys.*, **134**(054701), 2011. 4, 106, 115
- [10] FU-CHIEN CHIU, CHUN-YEN LEE, AND TUNG-MING PAN. **Current conduction mechanisms in Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxynitride laminated gate dielectrics.** *J. Appl. Phys.*, **105**(074103), 2009. 4
- [11] T. AMI, Y. ISHIDA, N. NAGASAWA, A. MACHIDA, AND M. SUZUKI. **Room-temperature epitaxial growth of CeO<sub>2</sub>(001) thin films on Si(001) substrates by electron beam evaporation.** *Appl. Phys. Lett.*, **78**(1361), 2001. 4
- [12] M.A.A.M. VAN WIJCK, M.A.J. VERHOEVEN, E.M.C.M. REUVEKAMP, G.J. GERRITSMAN, D.H.A. BLANK, AND H. ROGALLA. **CeO<sub>2</sub> as insulation layer in high T<sub>c</sub> superconducting multilayer and crossover structures.** *Appl. Phys. Lett.*, **68**(553), 1996. 4
- [13] T. WEISEMOELLER, F. BERTRAM, S. GEVERS, A. GREULING, C. DEITER, H. TOBERGTE, M. NEUMANN, J. WOLLSCHLÄGER, A. GIUSSANI, AND T. SCHROEDER. **Post-deposition annealing induced transition from hexagonal Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to cubic PrO<sub>2</sub> films on Si(111).** *J. Appl. Phys.*, **105**(124108), 2009. 4, 104
- [14] J. I. FLEGE, B. KAEMENA, S. GEVERS, BERTRAM F., T. WILKENS, D. BRUNS, J. BÄTJER, T. SCHMIDT, J. WOLLSCHLÄGER, AND J. FALTA. **Silicate-free growth of high-quality ultrathin cerium oxide films on Si(111).** *Phys. Rev. B*, **84**(235418), 2011. 4, 45, 55, 69, 72, 73
- [15] S. COLUSSI, C. DE LEITENBURG, G. DOLCETTI, AND A. TROVARELLI. **The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts.** *J. Alloy. Compd.*, **374**(387), 2004. 6
- [16] S. BABU, R. THANNEERU, T. INERBAEV, R. DAY, A.E. MASUNOV, A. SCHULTE, AND S. SEAL. **Dopant-mediated oxygen vacancy tuning in ceria nanoparticles.** *Nanotechnology*, **20**(085713), 2009. 6, 136
- [17] P. SONSTRÖM, J. BIRKENSTOCK, Y. BORCHERT, L. SCHILINSKY, P. BEHREND, K. GRIES, K. MÜLLER, A. ROSENAUER, AND M. BÄUMER. **Nanostructured Praseodymium Oxide: Correlation Between Phase Transitions and Catalytic Activity.** *ChemCatChem*, **2**(694), 2010. 6, 136
- [18] K. SIEGBAHN. **Electron spectroscopy for chemical analysis (e.s.c.a.).** *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **268**(33), 1970. 7
- [19] K. SIEGBAHN. **Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors.** *Rev. of Mod. Phys.*, **75**(473), 2003. 7
- [20] AKIO KOTANI AND FRANK DE GROOT. **Core level spectroscopy of solids.** *CRC Press*, 2008. 8, 11, 13, 18, 20, 25, 26, 28, 79
- [21] STEFAN HÜFNER. **Photoelectron Spectroscopy.** *Springer*, **5. Auflage**, 2003. 8, 11, 22, 24, 25
- [22] AKIO KOTANI AND HARUHIKO OGASAWARA. **Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides.** *J. of elect. spectr. and rel. phenom.*, **60**(257-299), 1992. 8, 25, 28, 29, 30, 31, 79, 120, 121, 151, 152
- [23] S. TANUMA, C.J. POWELL, AND D.R. PENN. **Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFP).** *Surf. and Interf. Anal.*, **20**(77), 1993. 9
- [24] S. TANUMA, C.J. POWELL, AND D.R. PENN. **Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFP). VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation.** *Surf. and Interf. Anal.*, **35**(268), 2003. 9
- [25] S. TANUMA, C.J. POWELL, AND D.R. PENN. **Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFP). IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range.** *Surf. and Interf. Anal.*, **43**(689), 2010. 9

## REFERENZEN

---

- [26] FRANZ SCHWABL. **Quantenmechanik**. Springer, 6. Auflage, 2005. 13, 22, 84
- [27] F. SCHREIBER, K.A. RITLEY, I.A. VARTANYANTS, H. DOSCH, J. ZEGENHAGEN, AND B.C.C. COWIE. **Non-Dipolar contributions in XPS detection of X-ray standing waves**. *Surf. Sci. Lett.*, **486**(519), 2001. 15, 16
- [28] J.W. COOPER. **Multipole corrections to the angular distribution of photoelectrons at low energies**. *Phys. Rev. A*, **42**(6942), 1990. 15
- [29] SEBASTIAN THIESS. **Interface Structure and Electronic Properties of SrTiO<sub>3</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Crystals and Thin Films**. *Dissertation*, 2007. 16
- [30] W. LENGTH, F. LUTZ, J. BARTH, AND C. KALKOFFEN, G. ABD KUNZ. **Giant Resonance Enhancement of the 4f, 5p, and 5s States in the Photoemission Spectra of Rare-Earth Compounds**. *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1185), 1978. 17
- [31] J.W. ALLEN, L.I. JOHANSSON, R.S. BAUER, I. LINDAU, AND S.B.M. HAGSTRÖM. **Surface 4d-4f Photon Absorption and Surface Mixed Valence in Sm Metal**. *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1499), 1978. 17
- [32] UGO FANO. **Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts**. *Physical Review*, **124**(6), 1961. 19
- [33] P. M. TH. N. VAN ATTEKUM AND J.M. TROOSTER. **Bulk- and surface-plasmon-loss intensities in photoelectron, Auger, and electron-energy-loss spectra of Al metal**. *Phys. Rev. B*, **18**(3872), 1978. 23
- [34] A. JABLONSKI, B. LESIAK, AND G. GERGELY. **Derivation of the electron inelastic mean free path from the elastic peak intensity**. *Surf. and Interf. Anal.*, **39**(363), 1989. 23
- [35] H. TOKUTAKA, N. ISHIHARA, K. NISHIMORI, S. KISHIDA, AND K. ISOMOTO. **Background Removal in X-ray Photoelectron Spectroscopy**. *Surf. and Interf. Anal.*, **18**(697), 1992. 24
- [36] AKIO KOTANI, T. JO, AND J.C. PARLEBAS. **Many-body effects in core-level spectroscopy of rare-earth compounds**. *Advances in Physics*, **37**(37-85), 1988. 25, 79
- [37] P.W. ANDERSON. **Localized Magnetic States in Metals**. *Phys. Rev.*, **124**(41), 1961. 27
- [38] A. KOTANI AND Y. TOYOZAWA. **Photoelectron Spectra of Core Electrons in Metals with an Incomplete Shell**. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37**(912), 1974. 27, 79
- [39] H. OGASAWARA, A. KOTANI, R. POTZE, G.A. SAWATZKY, AND B.T. THOLE. **Many-body effects in core-level spectroscopy of rare-earth compounds**. *Phys. Rev. B*, **44**(5465), 1991. 29
- [40] ATSUSHI FUJIMORI. **Mixed-valent ground state of CeO<sub>2</sub>**. *Phys. Rev. B*, **28**(2281), 1983. 31
- [41] B. WUILLOUD, E. DELLEY, W.-D. SCHNEIDER, AND Y. BEAR. **Spectroscopic Evidence for Localized and Extended f-Symmetry States in CeO<sub>2</sub>**. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(202), 1984. 31
- [42] A. KOTANI, H. MIZUTA, T. JO, AND J.C. PARLEBAS. **Theory of core photoemission spectra in CeO<sub>2</sub>**. *Solid State comm.*, **53**(9), 1985. 31
- [43] W. DRUBE, H. SCHULTE-SCHREPPING, H.G. SCHMIDT, AND G. TREUSCH, R. UND MATERLIK. **Design and performance of the highflux/highbrightness xray wiggler beamline BW2 at HASYLAB**. *Rev. of scient. instrum.*, **66**(1668), 1995. 35, 36, 39
- [44] THORSTEN EICKHOFF. **Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzsichten SiO<sub>2</sub>/Si, SiO<sub>2</sub>/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0-5,5keV Röntgenstrahlung**. *Dissertation*, 2002. 36, 39
- [45] W. DRUBE, TH. EICKHOFF, H. SCHULTE-SCHREPPING, AND J. HEUER. **High Energy Photoemission at HASYLAB**. *AIP Conf. Proc.*, **705**(1130), 2004. 37, 38
- [46] P. HEINEMANN, J.F. VAN DER VEEN, AND D.E. EASTMAN. **Structure-dependent surface core level shifts for the Au(111), (100), and (110) surfaces**. *Solid State Communications*, **38**(7), 1981. 40
- [47] C.J. POWELL. **Elemental binding energies for X-ray photoelectron spectroscopy**. *Appl. Surf. Sci.*, **89**(2), 1995. 40
- [48] J. STREMPFER, S. FRANCOUAL, D. REUTHER, D. KUMAR SHUKLA, A. SKAUGEN, H. SCHULTE-SCHREPPING, T. KRACHT, AND H. FRANZ. **Resonant scattering and diffraction beamline P09 at PETRA III**. *J. of synchrotron radiation*, **67**(000-000), 2011. 40, 41
- [49] A. GLOSKOVSKII, G. STRYGANYUK, G. H. FECHER, C. FELSER, S. THIESS, H. SCHULZ-RITTER, W. DRUBE, G. BERNER, M. SING, R. CLAESSEN, AND M. YAMAMOTO. **Magnetometry of buried layers—Linear magnetic dichroism and spin detection in angular resolved hard X-ray photoelectron spectroscopy**. *J. Elect. Spect. and rel. Phenom.*, **185**(47), 2012. 41, 42, 43
- [50] SPECS GMBH. **Specs-Delayline and Spin Detector Manual**. *Manual, Version 1.0*(3a), 2011. 42, 43
- [51] W.V. AMMON. **Crystal Growth - From Fundamentals to Technology**. Elsevier, ISBN 0-444-51386-8, 2004. 44
- [52] W.C. DASH. **Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations**. *J. Appl. Phys.*, **30**(459), 1959. 44
- [53] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIROA, S. TAKAHASHIA, AND M. TAKAHASHIA. **Structure Analysis of Si(111)-7 $\times$ 7 Reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction**. *Surface Science*, **164**(367), 1985. 44, 45
- [54] J. I. FLEGE. **Charakterisierung der Photonenstimulierten Desorption von halogenierten Siliziumoberflächen mit stehenden Röntgenwellenfeldern**. *Dissertation, Universität Hamburg*, 2003. 45

- [55] A. PALENZONA AND S. CIRAFICI. **The Ce-Mo (Cerium-Molybdenum) system.** *J. of phase equilibria*, **17**(57), 1996. 46
- [56] M.H. ZOELLNER, J. DABROWSKI, M. ZAUMSEIL, P. GIUSSANI, A. SCHUBERT, G. LUPINA, H. WILKENS, J. WOLLSCHLÄGER, M. REICHLING, M. BÄUMER, AND T. SCHRÖDER. **Stacking behavior of twin-free type-B oriented CeO<sub>2</sub>(111) films on hexagonal Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)/Si(111) systems.** *Phys. Rev. B*, **85**(035302), 2012. 47
- [57] M.H. ZOELLNER, P. ZAUMSEIL, H. WILKENS, S. GEVERS, J. WOLLSCHLÄGER, M. BÄUMER, YA-HONG XIE, GANG NIU, AND T. SCHRÖDER. **Stoichiometry-structure correlation of epitaxial Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>(x=0-1) thin films on Si(111).** *J. Cryst. Growth*, **355**(159), 2012. 47, 48, 137, 138, 141, 146
- [58] A. SCHAEFER, T. SCHROEDER, G. LUPINA, Y. BORCHERT, J. DABROWSKI, CH. WENGER, AND M. BÄUMER. **Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on Si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts.** *Surf. Sci.*, **601**(1473), 2007. 47, 104
- [59] ANDREAS SCHAEFER. **Herstellung und Charakterisierung dünner Praseodymoxid-Schichten auf Silizium-Substraten als Modellsystem für die Katalyse und Mikroelektronik.** *Dissertation*, 2010. 47, 48, 103
- [60] J.P. LIU, P. ZAUMSEIL, E. BUGIEL, AND J. OSTEN. **Epitaxial growth of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N<sub>2</sub> annealing.** *Appl. Phys. Lett.*, **79**(671), 2001. 47
- [61] RONALD HESSE. **Spectrum Processing, Analysis and Presentation Software for XPS and XAS.** *Unifit Scientific Software GmbH*, **2013**, 2013. 48
- [62] P. LE FEVRE, H. MAGNAN, D. CHANDESRI, J. VOGEL, V. FORMOSO, AND F. COMIN. **High-energy resonant photoemission and resonant Auger spectroscopy in Ce-Rh compounds.** *Phys. Rev. B*, **58**(1080), 1998. 52, 62, 87, 88, 90, 92, 101
- [63] D.R. MULINS, S.H. OVERBURY, AND D.R. HUNTLEY. **Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces.** *Surface Science*, **409**(307-319), 1998. 53, 54, 57, 63
- [64] P. BURROUGHS, A. HAMNETT, A. F. ORCHARD, AND T. GEOFFREY. **Satellite structure in the x-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium.** *Dalton Trans.*, **17**(1686), 1976. 53
- [65] M. ROMEO, K. BAK, J. EL FALLAH, F. LE NORMAND, AND L. HILAIRE. **XPS study of the reduction of cerium dioxide.** *Surf. and Interf. Anal.*, **20**(508), 1993. 53, 54, 56, 74, 76, 77, 78, 79, 85, 98, 130, 150
- [66] E.J. PREISLER, O.J. MARSH, R.A. BEACH, AND T.C. MCGILL. **Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy.** *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(4), 2001. 53, 54, 55, 57, 58, 59, 61, 63, 72, 74, 97
- [67] W.C. CHUEH, H. MCDANIEL, M.E. GRASS, Y. HAO, N. JABEEN, Z. LIU, S.M. HAILE, K.F. MCCARTY, H. BLUHM, AND F.E. GABALY. **Highly Enhanced Concentration and Stability of Reactive Ce<sup>3+</sup> on doped CeO<sub>2</sub> surface revealed In Operando.** *Chem of Mater.*, **24**(1876), 2012. 53
- [68] P. LUCHES, F. PAGLIUCA, AND S. VALERI. **Morphology, Stoichiometry, and Interface Structure of CeO<sub>2</sub> Ultrathin Films on Pt(111).** *J. Phys. Chem.*, **115**(10718), 2011. 53
- [69] J.P. HOLGADO, R. ALVAREZ, AND G. MUNUERA. **Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>.** *Appl. Surf. Sci.*, **161**(301), 1999. 56, 98
- [70] J.Z. SHYU, W.L.H. OTTO, K. WATKINS, G.W. GRAHAM, R.K. BELITZ, AND H.S. GANDHI. **Charakterization of Pd/γ-alumina catalysts containing ceria.** *Journal of Catalysis*, **114**(23), 1988. 56, 78, 98, 150
- [71] M. HOANG, A.E. HUGHES, AND T.W. TURNERY. **An XPS study of Ru-promotion for Co/CeO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts.** *Appl. Surf. Sci.*, **72**(55), 1993. 56, 78, 98, 150
- [72] E. PAPAARAZZO. **On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides.** *Materials Research Bulletin*, **46**(323), 2012. 56
- [73] L. TRUFFAULT, M.T. TA, T. DEVERS, K. KONSTANTINOV, V. HAREL, C. SIMMONARD, C. ANDREAZZA, I. P. NEVIRKOVETS, A. PINEAU, O. VERON, AND J.-P. BLONDEAU. **On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides.** *Materials Research Bulletin*, **47**(3941), 2011. 56
- [74] A. PLATAU, L.I. JOHANSSON, A.L. HAGSTRÖM, S.E. KARLSSON, AND S.B.M. HAGSTRÖM. **Oxidation of cerium and titanium studied by photoelectron spectroscopy.** *Surface Science*, **63**(153-161), 1977. 56, 57
- [75] G. PRALINE, B.E. KOEL, R.L. HANCE, H-I LEE, AND J.M. WHITE. **X-ray photoelectron study of the reaction of oxygen with cerium.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **21**(17-30), 1980. 56, 57
- [76] D.A. CREASER AND P.G. HARRISON. **X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation and reduction of a cerium(III) oxide/cerium foil substrate.** *Catalysis Letters*, **23**(12-24), 1994. 56, 57
- [77] V. MATOLÍN, I. MATOLÍNOVÁ, L. SEDLÁČEK, K.C. PRINCE, AND T. SKÁLA. **A resonant photoemission applied to cerium oxide based nanocrystals.** *Nanotechnology*, **20**(215706), 2009. 58
- [78] T. INOUE, Y. YAMAMOTO, S. KÓYAMA, S. SUZUKI, AND Y. UEDA. **Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> layers on silicon.** *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1332), 1990. 58, 73
- [79] H. NAGATA, M. YOSHIMOTO, AND H. KOINUMA. **Type-B epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> thin film on Si(111) substrate.** *J. Cryst. Growth*, **123**(1), 1992. 58
- [80] B. HIRSCHAUER, M. CHAIA, G. GOETHELID, AND U.O. KARLSSON. **Studies of highly oriented CeO<sub>2</sub> films grown on Si(111) by pulsed laser deposition.** *Thin Solid Films*, **348**(3), 1998. 59, 60, 63, 97

## REFERENZEN

- [81] F.U. HILLEBRECHT, M. RONAY, D. RIEGER, AND F.J. HIMPSEL. **Enhancement of Si oxidation by cerium overlayers and formation of cerium silicate.** *Phys. Rev. B*, **34**(5377), 1986. 59, 61, 71
- [82] K.C. PRINCE, M. VONDRACEK, J. KARVONEN, M. CORENO, R. CAMILLONI, L. AVALDI, AND M. DE SOMONE. **A critical comparison of selected 1s and 2p core hole widths.** *J. elec. spectr. and rel. phenom.*, **101-103**(141-147), 1999. 67, 68, 119
- [83] DP. H. CITRIN, P. EISENBERGER, AND D. R. HAMANN. **Phonon Broadening of X-Ray Photoemission Line-widths.** *Phys. Rev. Lett.*, **33**(16), 1974. 68, 69
- [84] M. SUNJIC AND A. LUCAS. **Phonon contribution to the x-ray photoemission linewidths in polar crystal films.** *Chem. Phys. Lett.*, **42**(3), 1976. 68
- [85] S. MOCHIZUKI. **Radiative Optical Modes of Vibration in CeO<sub>2</sub> Thin Films.** *Phys. Stat. Sol.*, **128**(23), 1985. 68
- [86] T. YAMAMOTO, H. MOMIDA, T. HAMADA, T. UDA, AND T. OHNO. **First-principles study of dielectric properties of cerium oxide.** *Thin Solid Films*, **486**(136), 2005. 68
- [87] S. ZEC AND S. BOSKOVIC. **Cerium silicates formation from mechanically activated oxide mixtures.** *J. Mat. Sci.*, **39**(5283-5286), 2004. 69, 71
- [88] J. HÖCKER. **Strukturelle und chemische Charakterisierung dünner epitaktischer Ceroxidfilme auf Si(111) mit Röntgenbeugung und Photoelektronenspektroskopie.** *Diplomarbeit, Universität Bremen*, 2012. 69, 72
- [89] F. PAGLIUCA, P. LUCHES, AND S. VALERI. **Interfacial interaction between cerium oxide and silicon surfaces.** *Surf. Sci.*, **607**(164), 2013. 71, 72
- [90] E. BLECHE, P. CHARVIN, D. PARARNAU, S. ABANADES, AND G. FLAMANT. **Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>).** *Surf. and Interf. Anal.*, **40**(264), 2007. 74
- [91] B.A. ORLOWSKI, S. MICEVICIUS, M. CHERNYSHOVA, I. DEMCHENKO, A.Y. SIPATOV, T. STORY, V. MEDICHERLA, AND W. DRUBE. **Photoemission study of EuS layers buried in PbS.** *J. elec. spec. rel. phenom.*, **137**(763), 2004. 74
- [92] MIYAHARA T. BIANCONI, A., A. KOTANI, Y. KITAJIMA, T. YOKOYAMA, H. KURODA, M. FUNABASHI, H. ARAI, AND T. OHATA. **Correlation satellites in deep metal 3p core x-ray photoemission of tetravalent oxide MO<sub>2</sub> (M=Ce,Pr,Tb,Hf) and Of LaF<sub>3</sub>.** *Phys Rev. B*, **39**(3380), 2089. 79, 80, 81, 82, 128
- [93] J.F. HERBST AND J.W. WILKINS. **Relativistic calculations of 2p excitation energies in the rare-earth metals.** *Phys. Rev. B*, **26**(1689), 1982. 79
- [94] Z. HU, G. KAINDL, H. OGASAWARA, A. KOTANI, AND I. FELNER. **Ln-4f/ligand-2p covalence in BaLnO<sub>3</sub> and Cs<sub>3</sub>LnF<sub>7</sub> (Ln, Ce, Pr, Tb).** *Chem Phys. Lett.*, **325**(241-250), 2000. 79, 108, 109, 151
- [95] T. UOZUMI, A. KOTANI, Y. TEZUKA, S. SHIN, K. OKADA, R. ZIMMERMANN, P. STEINER, AND S. HÜFNER. **Theoretical and experimental studies on the electronic structure of M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds by systematic analysis of high-energy spectroscopy.** *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **83**(9), 1997. 82, 83, 100, 129
- [96] ALBERT *et al.* THOMSON. **X-ray data booklet.** 2005. 88, 131
- [97] T. JO AND A. KOTANI. **Theory of core photoabsorption spectra in CeO<sub>2</sub>.** *Solid State Commun.*, **54**(451), 1985. 92
- [98] L.D. FINKELSTEIN, A.V. POSTNIKOV, N.N. EFREMOVA, AND E.Z. KURMAEV. **X-ray Ce L<sub>III</sub> absorption in CeO<sub>2</sub>, and BaCeO<sub>3</sub> experiment and interpretation on the basis of LMTO band structure calculations.** *Materials Letters*, **14**(115), 1992. 92, 93, 101
- [99] D.D. KOELLING, A. M. BORING, AND J. H. WOOD. **The electronic structure of CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>2</sub>.** *Solid State Comm.*, **47**(227), 1983. 93
- [100] C.J. NELIN, P.S. BAGUS, E.S. ILTON, S.A. CHAMBERS, H. KUHLENBECK, AND H.-J. FREUND. **Relationships between complex core level spectra and materials Properties.** *J. Quant. Chem.*, **110**(2752), 2010. 93
- [101] P.S. BAGUS, C.J. NELIN, E.S. ILTON, M. BARON, H. ABBOTT, E. PRIMORAC, H. KUHLENBECK, S. SHAIKHUTDINOV, AND H.-J. FREUND. **The complex core level spectra of CeO<sub>2</sub>: An analysis in terms of atomic and charge transfer effects.** *Chem. Phys. Lett.*, **487**(237), 2010. 93
- [102] T. WEISEMOELLER, C. DEITER, F. BERTRAM, S. GEVERS, A. GIUSSANI, P. ZAUMSEIL, T. SCHROEDER, AND WOLLSCHLÄGER J. **Epitaxy of single crystalline PrO<sub>2</sub> films on Si(111).** *Appl. Phys. Lett.*, **93**(032905), 2008. 104
- [103] S. GEVERS, J.I. FLEGE, B. KAEMENA, D. BRUNS, T. WEISEMOELLER, J. FALTA, AND WOLLSCHLÄGER J. **Improved epitaxy of ultrathin praseodymia films on chlorine passivated Si(111) reducing silicate interface formation.** *Appl. Phys. Lett.*, **97**(242901), 2010. 104
- [104] S. GEVERS, T. WEISEMOELLER, B. ZIMMERMANN, F. BERTRAM, C. DEITER, AND WOLLSCHLÄGER J. **Structural phase transition of ultra thin PrO<sub>2</sub> films on Si(111).** *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**(175408), 2009. 104, 105, 115, 116, 117
- [105] S. GEVERS, T. WEISEMOELLER, D. BRUNS, A. GIUSSANI, T. SCHROEDER, AND J. WOLLSCHLÄGER. **Postdeposition annealing of praseodymia films on Si(111) at low temperatures.** *J. phys.: Condens. Matter*, **23**(115904), 2011. 104, 106, 117
- [106] A. KOTANI AND H. OGASAWARA. **Interplay between intra-atomic multiplet coupling and intra-atomic hybridization in core-level spectroscopy.** *J. of Elec. Spectros. and Rel. Phenom.*, **86**(65), 1997. 120, 152
- [107] R.K. USMEN, G.W. GRAHAM, W.L.H. WATKINS, AND R.M. MCCABE. **Incorporation of La<sup>3+</sup> into a Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** *Catal. Lett.*, **30**(53), 1995. 135

- [108] A. BENSARLEM, F. BOZON VERDURAZ, M. DELAMAR, AND G. BUGLI. **Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria.** *Appl. Catal. A: Gen.*, **121**(81), 1995. 135
- [109] F. IAMAR, C. TROVARELLI, C. DE LEITENBURY, AND G. DOLCETTI. **CeO<sub>2</sub>-based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9**(965), 1995. 135
- [110] G. AVGOUROPULOS, T. IOANNIDES, H.K. MATRALIS, J. BATISTA, AND S. HOCEVAR. **CO oxidation activity of Cu–CeO<sub>2</sub> nano-composite catalysts prepared by laser vaporization and controlled condensation.** *Catal. Lett.*, **73**(33), 2001. 135
- [111] J. KASPAR, P. FORNASIERO, AND M. GRAZIANI. **Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis.** *Catal. Today*, **50**(285), 1999. 135
- [112] F. FALLY, V. PERRICHON, H. VIDAL, J. KASPAR, G. BLANCO, J.M. PINTADO, S. BERNAL, G. COLON, M. DAURI, AND J.C. LAVALLEY. **Modification of the oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides after redox cycling aging.** *Catal. Today*, **59**(373), 2000. 135
- [113] M. DATURI, E. FINOCCHIO, C. BINET, J.C. LAVALLEY, F. FALLY, V. PERRICHON, N. VIDAL, H. HICKEY, AND J. KASPAR. **Reduction of High Surface Area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides.** *J. Phys. Chem. B*, **104**(9186), 2000. 135
- [114] W. SHAN, M. LUO, P. YING, W. SHEN, AND C. LI. **Reduction property and catalytic activity of Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for CH<sub>4</sub> oxidation.** *Appl. Catal. A: General*, **246**(1), 2003. 135, 136
- [115] J.D. McCULLOGH. **An X-Ray Study of the Rare-earth Oxide Systems: Ce<sup>IV</sup>-N<sup>III</sup>, Cr<sup>IV</sup>-Pr<sup>III</sup>, Ce<sup>IV</sup>-Pr<sup>IV</sup> and Pr<sup>IV</sup>-Nd<sup>III</sup>.** *JACS*, **72**(1386), 1949. 137
- [116] ALESSANDRO TROVARELLI. **Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials.** *Catal. Rev.: Science and Engineering*, **38**(439), 2006. 139
- [117] S. ROSSIGNOL, F. GERARD, D. MESNARD, C. KAPPENSTEIN, AND D. DUPREZ. **Structural changes of Ce–Pr–O oxides in hydrogen: a study by in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy.** *J. Mat. Chem.*, **13**(3017), 2003. 141
- [118] TH. EICKHOFF, V. MEDICHERLA, AND W. DRUBE. **Final state contribution to the Si 2p binding energy shift in SiO<sub>2</sub>/Si(100).** *J. of Elect. and Rel. Phenom.*, **137**(85), 2004. 144
- [119] O. SEIFARTH, M.A. SCHUBERT, A. GIUSSANI, KLENOV D.O., D. SCHMEISSER, AND T. SCHROEDER. **Single crystalline Pr<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0-2) on Si with tailored electronic and crystallographic structure.** *J. Appl. Phys.*, **108**(10), 2010. 147