

# Photoelektronenspektroskopie an mit Ionenunterstützung aufgedampften Seltenerdfluoridfilmen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Axel Schnellbügel  
aus Hamburg

Hamburg  
1999

**dissertation.de**  
**Verlag im Internet**

Sonderausgabe des Werkes mit der ISBN-Nummer: 3-89825-160-8

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. R. Anton, Prof. Dr. B. Sonntag
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. R. Anton, Prof. Dr. C. Benndorf
Datum der Disputation:	26.11.1999
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

**dissertation.de**  
**Verlag im Internet**

Fritschestr. 68

10 585 Berlin

E-Mail:

URL:

[dissertation.de@snafu.de](mailto:dissertation.de@snafu.de)

<http://www.dissertation.de>

*für Albert und Gathi*

# Abstract

This thesis investigates the ion assisted deposition (IAD) of fluorides of the rare earths yttrium and ytterbium and also samarium and dysprosium. The final goal was to optimize the IAD-process in such a way that the replacement of the radioactive thoriumfluoride, having been used in thin film coatings for CO<sub>2</sub>-laser optics so far, would become possible. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to study the fluorine deficiency caused by the ion bombardment, the valence changes of the rare earth ions from +3 to +2 and the amount and type of oxygen compounds present before and after exposure to ambient air. Quantitative results obtained by XPS were confirmed by Rutherford backscattering spectrometry. In combination with the <sup>15</sup>N-nuclear reaction analysis (NRA) for determination of the hydrogen content the long-term durability of the films was tested.

The problem of background subtraction in quantitative analysis of XP-spectra of insulators by use of the Tougaard method is dealt with in detail. The calculation of differential cross-sections for inelastic electron scattering from energy-loss spectra of fast electrons (FEELS) is demonstrated; results obtained by quantitative analysis of ytterbiumfluoride XP-spectra with three different cross-sections of various degrees of generality are compared.

*In situ* XPS was employed to study artifacts produced by ion bombardment as applied in *ex situ* XPS and sputter depth analysis. In doing so it could be clearly established that mobile fluorine species originating from within the sample depth were refilling surface dips of fluorine content caused by this bombardment.

The ability to form stable difluorides proved to be the determining factor for the optical properties of the fluorides investigated: While those lanthanide fluorides having positive LnF<sub>2</sub> disproportionation enthalpies, ytterbium- and samariumfluoride, were compensating any fluorine deficiency caused by ion bombardment by forming a corresponding amount of difluoride, *in situ* XP-spectra of yttriumfluoride furnished evidence of metallic yttrium, which increased the absorption to very high values.

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem ionenunterstützten Aufdampfen (Ion assisted deposition, IAD) der Seltenerdfluoride Yttrium- und Ytterbiumfluorid, sowie Samarium- und Dysprosiumfluorid. Ziel war die Ermittlung optimaler Bedingungen zur Herstellung von dünnen Filmen für die Vergütung von CO<sub>2</sub>-Hochleistungslaseroptiken, die das bislang hierbei verwendete radioaktive Thoriumfluorid bei vergleichbaren Leistungsdaten ersetzen können. Mit dem eingesetzten Analyseverfahren, der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie (XPS), wurde insbesondere das durch den Ionenbeschuß verursachte Fluordefizit, die zwischen +3 und +2 variierende Wertigkeit der Seltenerdionen und die Art und Menge der vor und nach Luftexposition vorhandenen Sauerstoffkontamination untersucht. Die Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (RBS) wurde zur Kontrolle der quantitativen Eichung der XPS eingesetzt und in Verbindung mit der <sup>15</sup>N-Methode zum Wasserstoffnachweis (Nuclear Reaction Analysis, NRA) zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Filme.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der bei Isolatoren anzuwendenden Form des Untergrundabzuges nach Tougaard. Die Berechnung differentieller Wirkungsquerschnitte für inelastische Elektronenstreuung aus Energieverlustspektren schneller Elektronen und die Auswirkungen unterschiedlich realistischer Untergrundverläufe auf die quantitativen Resultate werden am Beispiel von Ytterbiumfluorid vorgeführt.

Mit *in situ*-XPS-Messungen wurden darüberhinaus durch den zur Tiefenprofilierung und bei *ex situ*-Messungen zur Probenreinigung eingesetzten Ionenbeschuß verursachte Artefakte untersucht. Dabei wurde eine Auffüllung durch diesen Beschuß verursachter oberflächlicher Absenkungen des Fluorgehaltes durch bewegliche Fluorspezies aus der Probentiefe nachgewiesen.

Als entscheidend für die optischen Eigenschaften stellte sich die unterschiedliche Neigung der untersuchten Fluoride zur Difluoridbildung heraus: Während die Lanthanidfluoride mit positiver LnF<sub>2</sub>-Disproportionsenthalpie, Ytterbium- und Samariumfluorid bei Ionenbeschuß entstehende Fluordefizite stets durch Bildung einer entsprechenden Difluoridkomponente kompensierten, wurde bei Yttriumfluorid metallisches Yttrium nachgewiesen, das hohe Absorptionswerte der betreffenden Filme verursacht.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Eigenschaften der Seltenen Erden . . . . .	4
2.2	Ionenunterstütztes Aufdampfen . . . . .	6
2.3	Analyseverfahren . . . . .	8
2.3.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	8
2.3.2	Rutherford Rückstreuungsspektroskopie . . . . .	10
2.3.3	Wasserstoffprofilierung mit der $^{15}\text{N}$ -Methode . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau und -durchführung</b>	<b>15</b>
3.1	XPS . . . . .	15
3.2	Probenpräparation . . . . .	16
3.2.1	Thermische Verdampfung . . . . .	16
3.2.2	IAD . . . . .	18
3.3	RBS . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Quantifizierung der XPS-Messungen</b>	<b>21</b>
4.1	Photoemissionsspektren der Lanthanide . . . . .	21
4.2	Untergrundabzug . . . . .	28
4.2.1	Der „universelle“ inelastische Streuquerschnitt . . . . .	29
4.2.2	Berechnung von $K(T)$ aus FEEL-Spektren . . . . .	33
4.2.3	Untergrund von SE $F_3$ -Spektren mit $K(T)$ nach FEELS . . . . .	43
4.2.4	$\text{YbF}_x$ -Analyse mit $K_{\text{FEELS}}(T)$ vs. $K_{\text{uni8}}(T)$ vs. $K_{\text{uni}}(T)$ . . . . .	46
4.3	Bestimmung der Peakparameter . . . . .	52
4.3.1	F $1s$ -Modellspektren . . . . .	53
4.3.2	Ln $4f$ -Modellspektren . . . . .	54
4.4	Bestimmung der Elementkonzentrationen . . . . .	58
4.4.1	Räumliche Anisotropie der Emissionsintensität . . . . .	59
4.4.2	Berechnung der Elektronenaustrittstiefe . . . . .	60
4.4.3	Berechnung partieller Photoionisationsquerschnitte . . . . .	64
4.4.4	Empirische Empfindlichkeitsfaktoren . . . . .	65

<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>66</b>
5.1	Ytterbiumfluorid . . . . .	66
5.1.1	XPS-Empfindlichkeitsfaktoren . . . . .	66
5.1.2	Ex situ-XPS . . . . .	69
5.1.3	In situ-XPS . . . . .	76
5.1.4	Reaktion mit Sauerstoff unter Vakuumbedingungen . . . . .	79
5.1.5	Postpräparativer Ionenbeschuß . . . . .	84
5.1.6	RBS und NRA . . . . .	89
5.2	Yttriumfluorid . . . . .	93
5.2.1	In situ-XPS . . . . .	95
5.3	Samariumfluorid . . . . .	100
5.3.1	Ältere Untersuchungen . . . . .	100
5.3.2	In situ-XPS . . . . .	101
5.4	Dysprosiumfluorid . . . . .	103
5.4.1	In situ-XPS . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Ionenzerstäuben und Diffusion</b>	<b>111</b>
A.1	Ionenzerstäubung . . . . .	111
A.2	Diffusion . . . . .	112
<b>B</b>	<b>„XPS_DAU.PRG“</b>	<b>113</b>
B.1	Externe Routinen . . . . .	113
B.2	Einbindung in das System . . . . .	114
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Für die Entwicklung immer leistungsfähigerer CO<sub>2</sub>-Laser z. B. für die Lasermaterialbearbeitung werden optische Komponenten (Resonatorspiegel, strahlformende Transmissionsoptiken, Auskoppelfenster) mit extrem niedriger Absorption und hoher Leistungsverträglichkeit benötigt. Dies bedingt den Einsatz von auf dem Interferenzprinzip beruhenden Vergütungsschichten für die CO<sub>2</sub>-Laserwellenlänge  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ . Interferenzvergütungsschichten sind aus einer Abfolge alternierender hoch- und niedrigbrechender Materiallagen aufgebaut, die es bei entsprechender Kontrolle der einzelnen Schichtdicken erlauben, die gewünschten spektralen Eigenschaften der Substrat-Schichtkombination sehr genau „maßzuschneidern“. Für den Einsatz bei  $10.6 \mu\text{m}$  hat sich die Materialpaarung aus ZnSe als hochbrechender und ThF<sub>4</sub> als niedrigbrechender Komponente bewährt. Entsprechend vergütete Komponenten erreichen Gesamtabsorptionswerte um 0.1% und Leistungsverträglichkeiten, ausgedrückt durch die laserinduzierte Zerstörschwelle (*laser induced damage threshold*) 50%-LIDT von 10–20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Zur Herstellung dieser Schichten mit genau einzuhaltenden Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich haben sich physikalische Beschichtungsverfahren, etwa durch thermisches Verdampfen, durchgesetzt.

Die Verarbeitung der beiden genannten Materialien ist aufgrund ihrer Toxizität und insbesondere der Radioaktivität des Thoriums jedoch problematisch und ihr Ersatz durch harmlosere Substanzen wünschenswert. Mit ZnS steht praktisch ein hochbrechendes Alternativmaterial bereits zur Verfügung, solange die Substrattemperatur bei der Beschichtung 150°C nicht überschreitet. Als Ersatz für ThF<sub>4</sub> bieten sich aufgrund ihrer exzellenten Transmission im IR, die bis ins UV reicht, Seltenerdfluoride an, die zudem mit hohen Zerstörschwellen aufwarten und im Unterschied zu vielen anderen Fluoriden nicht hygroskopisch sind [Gme76, Lin90].

Auch wenn die Packungsdichte bei Raumtemperatur aufgedampfter Seltenerdfluoridfilme höher als bei vielen anderen Fluoriden ist, erreicht sie doch nur rund 80% der Festkörperdichte des massiven Materials. Bei Entnahme aus dem Vakuum der Aufdampfanlage dringt Wasserdampf aus der Luft in die in diesen Schichten enthaltenen Mikrohohlräume ein, womit sich ihr Brechungsindex verschiebt. Während sich diese Verschiebung beim Schichtdesign z.T. im voraus berücksichtigen läßt, führt die nicht zu vernachlässigende Absorption von H<sub>2</sub>O bei  $10.6 \mu\text{m}$  bei den z.T. extremen Photonenströmen ausgesetzten Laserkomponenten zu nicht

tolerablen Herabsetzungen der Zerstörschwelle. Überdies stehen diese Schichten i.a. unter hohen Zugspannungen, weisen eine ungenügende Haftung zum Substrat und mangelhafte mechanische Stabilität auf.

Der Ausweg, die Beweglichkeit der kondensierenden Teilchen durch Erhöhung der Substrattemperatur soweit zu erhöhen, daß alle ihre Gleichgewichtspositionen vor dem Erstarren erreichen, macht bei den hier betrachteten Fluoriden Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius erforderlich [Mov69], schließt also wiederum den gemeinsamen Einsatz u.a. mit ZnS aus und würde überdies die Umlaufzeiten und damit die Produktivität einer kommerziellen Vergütungsanlage deutlich herabsetzen. Eine Alternative zur Erhöhung der Substrattemperatur besteht darin, einem thermisch verdampften Film zusätzliche Energie durch simultanen Beschuß mit niederenergetischen ( $E_0 \leq 1 \text{ keV}$ ) Ionen zuzuführen (*Ion assisted deposition*, IAD). Tatsächlich lassen sich mit IAD deutlich homogenere Filme ohne Hohlräume mit nahezu Festkörperdichte präparieren, die keine Tendenz zur Wasseraufnahme an Luft mehr zeigen. Der Ionenbeschuß ist allerdings stets auch mit der teilweisen Wiederzerstäubung des kondensierenden Filmmaterials verbunden. Da die Zerstäubungsraten verschiedener Elemente i.a. differieren, sind bei mehrkomponentigen Substanzen Störungen der Filmstöchiometrie zu erwarten. Bei den Seltenerdfluoriden ergibt sich ein je nach Intensität des Ionenbeschusses ausgeprägtes Fluordefizit, bis hin zum Auftreten einer metallischen Komponente, die hohe Absorptionswerte der Schicht verursacht. Weiterhin birgt die IAD die Gefahr des Einbaus von Fremdschubstanzen infolge Ionenbeschußinduzierter Sorption aus dem Restgas [Tar88, Hum81] oder direkt aus dem verwendeten Arbeitsgas selbst. Das IAD-Verfahren muß also hinsichtlich einer maximalen Kompaktierung der Filme bei weitgehender Vermeidung der geschilderten Nachteile optimiert werden. Hierzu wurden in der vorliegenden Arbeit vier Seltenerdfluoride mit Schwerpunkt auf Yttrium- und Ytterbiumfluorid untersucht, die sich in ihrer Fähigkeit, neben dem Trifluorid  $\text{SEF}_3$  stabile Difluoride zu bilden, deutlich voneinander unterscheiden.

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit vom Ausmaß der Ionenunterstützung bei der IAD wurde die röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) eingesetzt, die neben einer sehr guten Nachweisempfindlichkeit für Fluor (sowie für Sauerstoff) den Vorzug besitzt, zwischen zwei- und dreiwertigen Seltenerdionen zu unterscheiden, sowie Informationen über den chemischen Bindungszustand der nachgewiesenen Elemente zu liefern. So läßt sich beispielsweise erkennen, ob als Kontamination vorhandener Sauerstoff in Form von Wasser vorliegt oder als Oxid bzw. Oxifluorid. Diese Eigenschaft zusammen mit ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit macht die XPS zu einem überaus wertvollen Werkzeug zur Klärung der wichtigen Frage (s. etwa [Tar88]) nach Ursprung und Verlauf der Sauerstoffkontaminierung Ionenbeschossener Filme, insbesondere in Verbindung mit einer *in situ*-Experimentiertechnik, die hier zusätzlich zu *ex situ*-Messungen angewendet wurde. Die *in situ*-Analyse erlaubt nicht nur den Ausschluß von Artefakten durch den bei *ex situ*-Messungen (sowie auch bei Tiefenprofilanalysen) zur Entfernung oberflächlicher Kontaminationsschichten erforderlichen postpräparativen Ionen-

beschuß, sondern auch die Auswirkungen eines solchen in gezielten Beschußexperimenten zu studieren. Natürlich profitiert auch die Ermittlung von Empfindlichkeitsfaktoren, wie sie zur Umrechnung gemessener XPS-Intensitäten in Teilchenkonzentrationen benötigt werden, stark von der Möglichkeit der *in situ*-Spektroskopie.

Vorbedingung für die korrekte Bestimmung der XPS-Signalintensitäten selbst ist die Kenntnis des Anteils zu höherenergetischen Spektrallinien gehörender Photoelektronen, die nur infolge auf ihrem Weg zur Probenoberfläche erlittener inelastischer Streuverluste bei der gerade betrachteten Emissionsenergie nachgewiesen werden. Ein weit verbreitetes Verfahren zum Abzug dieses allen XP-Spektren eigenen Untergrundes wurde von Tougaard [Tou90b] vorgeschlagen. Die in dieser Arbeit untersuchten Salze unterscheiden sich jedoch als Isolatoren mit großer Bandlücke entscheidend von den bei Herleitung dieses Untergrundes in seiner „universellen“ Form betrachteten Metallen. Die Existenz der Bandlücke führte insbesondere bei der Intensitätsbestimmung der XP-Signale trivalenten Lanthanidionen  $\text{Ln}^{3+}$  zu Problemen, da diese gerade in jenem Verlustenergiebereich der  $\text{Ln}^{2+}$ -Emission liegen, in dem der metalltypische Verlauf des „universellen“ Wirkungsquerschnittes für inelastische Elektronenstreuung [Tou87] besonders unrealistisch ist. Aus diesem Grunde wurden zwei alternative Untergrundverläufe unter Berücksichtigung der Bandlücke bzw. experimenteller Elektronenverlustspektroskopiedaten von Dysprosiumfluorid untersucht.

Als weitere unabhängige Analysemethode wurde die *Rutherford Rückstreuungsspektroskopie* (RBS) eingesetzt. Die RBS ergänzt XPS-Messungen in idealer Weise: Sie liefert vom chemischen Bindungszustand völlig unbeeinflusste Signalintensitäten, die ohne Rückgriff auf empirische Empfindlichkeitsfaktoren direkt in Teilchenkonzentrationen umgerechnet werden können. Lediglich die genau bekannten Atommassen werden benötigt. Da der mit RBS erfaßte Probenbereich einige Mikrometer in die Tiefe reicht, läßt sich zudem der Frage nachgehen, inwieweit die XPS-Resultate repräsentativ für das Probenvolumen sind. Wie mit XPS läßt sich neben Fluor auch Sauerstoff noch gut nachweisen, mit einem leicht veränderten Versuchsaufbau unter Ausnutzung passender Kernreaktionen sogar Wasserstoff (*Nuclear Reaction Analysis*, NRA), womit sich Fluoridfilme, die bei Luftexposition Wasser aufgenommen haben, direkt von oxid- bzw. oxifluoridhaltigen unterscheiden lassen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Eigenschaften der Seltenen Erden

Unter dem Begriff „Seltene Erden“ werden die Elemente<sup>†</sup> Scandium, Yttrium sowie die *Lanthanide* Lanthan ( $Z = 57$ )<sup>‡</sup> bis Lutetium ( $Z = 71$ ) zusammengefaßt. Letztere zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihnen die  $4f$ -Elektronenschale sukzessive aufgefüllt wird. Bedingt durch das starke Zentrifugalpotential ( $l = 3$ ), beginnt diese Auffüllung erst verspätet im Periodensystem, sodaß die Lanthanide (Ln) bereits vollständig besetzte  $5s$ - und  $5p$ -Schalen besitzen. Theoretische Berechnungen zeigen, daß bei La ein plötzlicher Abfall der räumlichen Ausdehnung wie der Bindungsenergie der  $4f$ -Eigenfunktion einsetzt, die bis hin zu Ba ( $Z = 56$ ) noch eine weit außen liegende Bahn eines schwach gebundenen  $4f$ -Elektrons erwarten läßt (*externes*  $4f$ -Elektron) [RE78], wohingegen die Ln $4f$ -Elektronenbahnen wesentlich kernnäher verlaufen und noch innerhalb derjenigen der 5. und 6. Schalen liegen (*internes*  $4f$ -Elektron) (Abb. 2.1).

Die wechselseitige Abschirmung der  $4f$ -Elektronen ist aufgrund der starken Winkelanisotropie der  $4f$ -Orbitale (Abb. 2.2) sehr ineffektiv — weit mehr als etwa bei  $d$ -Elektronen. Dies hat eine weitere Kontraktion der  $4f$ -Schale (und in geringerem Ausmaß auch der weiter außen liegenden  $5d$ - und  $6s$ -Orbitale) mit steigendem  $Z$  zur Folge, die sogenannte „Lanthanidkontraktion“. Mit Ausnahme der leichtesten Lanthanide bleiben die  $4f$ -Elektronen daher auch im Festkörper lokalisiert und behalten atomaren Charakter. Abb. 2.1 illustriert dies für metallisches Samarium: Im Gegensatz zu den das Leitungsband bildenden  $6s$ - und  $5d$ -Orbitalen überlappen die  $4f$ -Wellenfunktionen benachbarter Atome praktisch nicht, die  $4f$ -Ladungsdichte beim Wigner-Seitz-Radius ist sehr gering.

Alle Lanthanide bilden dreiwertige Verbindungen mit drei Valenzelektronen ( $6s^2 5d$ ) und liegen in wäßriger Lösung als dreiwertige Ionen  $\text{Ln}^{3+}$  vor. Gleiches gilt für die Seltenen Erden Scandium und Yttrium, bei denen die  $4s$ - und  $3d$ - (Sc) bzw.  $5s$ - und  $4d$ - (Y) an die Stelle der Ln $6s$ - und  $5d$ -Elektronen treten. Infolge ihrer Abschirmung gegen die Nachbaratome durch die weiter außen liegenden, kugelsymmetrischen  $5s$ - und  $5p$ -Schalen beeinflussen die

---

<sup>†</sup>Eigentlich deren Oxide, doch ist die Verwendung des Begriffs für die Elemente weit verbreitet

<sup>‡</sup>Nach [RE87]. Lanthan wird oftmals nicht zu den Lanthaniden gezählt.

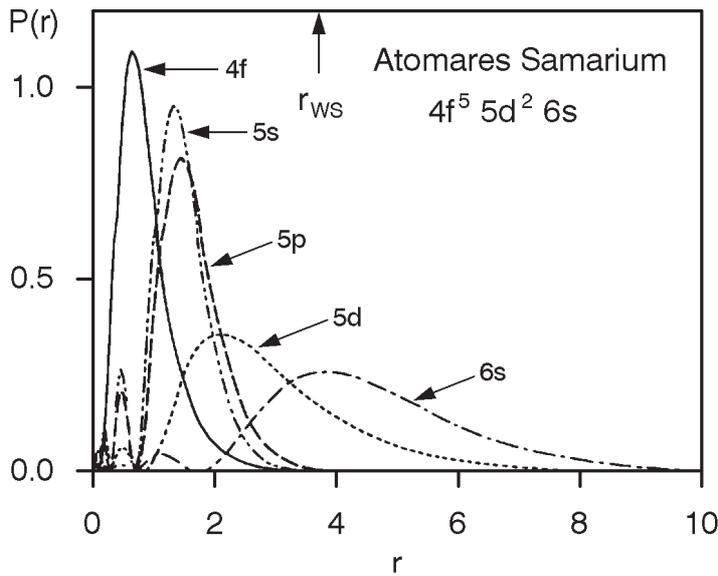
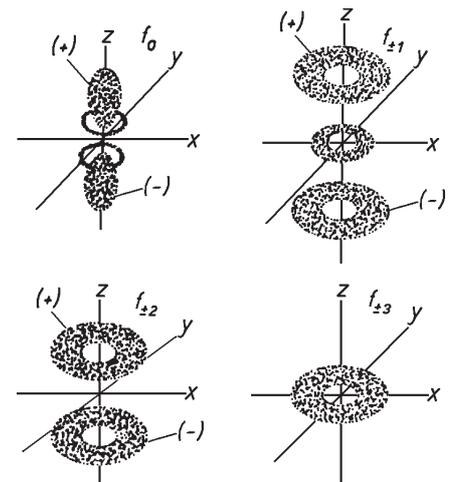


Abb. 2.1: Radiale Ladungsdichten von Sm

Ladungsdichten  $P(r)$  der  $4f_{5/2^-}$ ,  $5s_{1/2^-}$ ,  $5p_{1/2^-}$ ,  $5d_{3/2^-}$  und  $6s_{1/2^-}$ -Schalen nach relativistischen Hartree-Fock Berechnungen für die  $4f^5 5d^2 6s$  Konfiguration atomaren Samariums nach [RE87].  $r$  in relativen Einheiten.  $r_{\text{WS}}$  ist der Wigner-Seitz Radius im Metall.

Abb. 2.2:  $4f$ -Winkelfunktionen

Veranschaulichung der komplexen Winkelfunktionen von  $f$ -Orbitalen  $f_{\pm z}$  nach [Mül74].

$4f$ -Elektronen die chemischen Eigenschaften gewöhnlich nur in sehr geringem Umfang. So kommen die Seltenerdelemente in der Natur, egal in welcher Verbindung mit Ausnahme von Scandium niemals einzeln, sondern immer nur gemischt mit weiteren Seltenerdelementen vor und ihre Separation war insbesondere bei den schweren Seltenen Erden bis vor wenigen Jahrzehnten extrem aufwendig.

Während sich die  $4f$ -Elektronen hinsichtlich ihrer radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit wie eine innere Schale verhalten, ist ihre Bindungsenergie  $E_B \lesssim 10\text{eV}$  mit derjenigen der Valenzelektronen vergleichbar. Bei einigen Lanthaniden ist der Unterschied so gering, daß Änderungen der chemischen Umgebung des Ln-Ions ausreichen können, ein  $4f$ -Elektron in das Valenzband anzuheben oder umgekehrt ein Valenzbandelektron an die  $4f$ -Schale abzugeben, sodaß ein tetravalentes (realisiert bei Ce) bzw. divalentes Ln-Ion entsteht. Der zweite Fall ist insbesondere bei Europium und Ytterbium anzutreffen, deren zweiwertige Ionen mit einer halbvollen bzw. abgeschlossenen  $4f$ -Schale besonders stabile  $4f$ -Konfigurationen besitzen, die im Unterschied zu den übrigen Lanthanidmetallen auch in metallischem Europium und Ytterbium realisiert sind.

Die Seltenen Erden bilden bei Zimmertemperatur stabile Trifluoride. Daneben existieren die Difluoride  $\text{EuF}_2$  und  $\text{YbF}_2$  (sowie  $\text{SmF}_2$ ), während die Reduktion von  $\text{TmF}_3$  in seinem Metalldampf nur bis zu  $\text{TmF}_{2,4}$  möglich ist [RE82, S. 395f.]. Berechnungen der Stabilität hypothetischer Difluoride der Seltenen Erden gegenüber der Reaktion  $3\text{SEF}_2 \rightarrow \text{SE} + 2\text{SEF}_3$

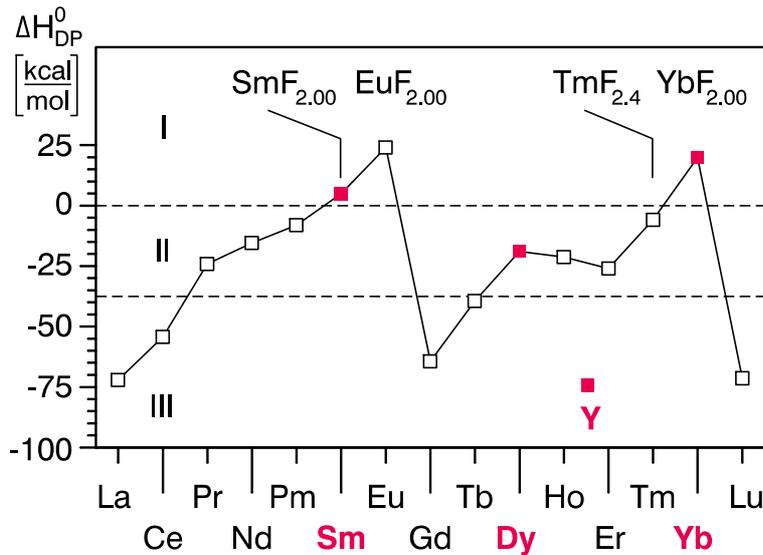


Abbildung 2.3:

Disproportionsenthalpien der SE-Difluoride

Standard Disproportionsenthalpien  $\Delta H_{DP}^0$  der Seltenerdifluoride nach [RE82]. Die in dieser Arbeit untersuchten Fluoride sind rot gekennzeichnet.

passen zu diesen Befunden (Abb. 2.3). Es sind drei Zonen zu unterscheiden: In der Zone I lassen die positiven Disproportionsenthalpien stabile Difluoride erwarten, während die deutlich negativen Werte in Zone III dies für  $\text{LaF}_2$ ,  $\text{CeF}_2$ ,  $\text{GdF}_2$ ,  $\text{TbF}_2$  und  $\text{LuF}_2$  (sowie  $\text{YF}_2$ ) praktisch ausschließen. In Zone II kann hingegen unter besonderen Umständen die Existenz metastabiler Difluoride vermutet werden, etwa in Mischfluoriden mit den zweiwertigen Zustand stabilisierenden Gitterstrukturen.

Mit Yttrium- und Ytterbiumfluorid wurden zwei extreme Fälle in dieser Arbeit untersucht — nur  $\text{EuF}_2$  weist einen geringfügig höheren Wert von  $\Delta H_{DP}^0$  als  $\text{YbF}_2$  auf, doch ist Ytterbiumfluorid hinsichtlich der späteren Kosten kommerzieller Vergütungsschichten das interessantere Material und darüberhinaus wesentlich besser geeignet für die XPS-Analyse (Abschnitt 4.1). Darüberhinaus wurden noch einige Experimente mit Samarium- und Dysprosiumfluorid durchgeführt, also dem Fluorid mit der geringsten Neigung zur Difluoridbildung aus Zone I und einem aus dem mittleren Bereich der Zone II.

## 2.2 Ionenunterstütztes Aufdampfen

Bei Zimmertemperatur aufgedampfte SE  $\text{F}_3$ -Filme wachsen in Form einzelner in Richtung des Dampfstrahls ausgerichteter Säulen mit dazwischenliegenden offenen Hohlräumen auf. Ihre Dichte erreicht daher nur einen Bruchteil (typischerweise um 75%) der normalen Festkörperdichte. I.a. stehen die Filme unter Zugspannungen und weisen nur geringe Abriebfestigkeiten auf. An Luft nehmen sie Wasser auf, das in die Mikrohohlräume eingelagert wird und die optischen Eigenschaften, neben dem Brechungsindex vor allem die Absorption im IR verändert. Für Hochleistungsanwendungen bei  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  sind diese Schichten damit ungeeignet.

Um größere Packungsdichten zu erzielen, muß die Beweglichkeit der kondensierenden Atome erhöht werden. Dies kann zunächst durch Erhöhung der Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}}$  geschehen. Einem Modell von Movchan und Demchishin [Mov69] zufolge muß die Substrat-

temperatur allerdings ungefähr ein Drittel des Schmelzpunktes  $T_M$  der verdampften Substanz betragen, bevor mit geschlossenen kolumnaren Strukturen hoher Packungsdichte gerechnet werden kann. Dies würde bei den hier untersuchten Fluoriden Substrattemperaturen  $T_{\text{Sub}} > 350^\circ\text{C}$  erfordern und eine gemeinsame Präparation mit ZnS (oder ZnSe) ausschließen.

Beim IAD-Verfahren wird dem bei *niedrigen* Temperaturen aufwachsenden Film dagegen zusätzliche Energie durch simultanen Beschuß mit niederenergetischen Ionen zugeführt. Monte-Carlo-Simulationsrechnungen [Mül86] zeigen, daß sich die beobachtete Homogenisierung und Kompaktierung mit  $\text{O}^+$ -Unterstützung ( $E(\text{O}^+) = 600\text{eV}$ ) verdampfter  $\text{ZrO}_2$ -Filme durch den Impulsübertrag an oberflächennahe Atome mit anschließender Entstehung von Stoßkaskaden erklären läßt. Die durch Rückstoßimplantation in die Tiefe getriebenen Oberflächenatome führen in einem ca.  $10\text{Å}$  unterhalb der Oberfläche lokalisierten Bereich zu einer Verdichtung. Die darüber zurückbleibende Verarmungszone wird während der Bedampfung sukzessive aus dem Dampfstrahl wieder aufgefüllt. Bei Metallen, bei denen die Energie elektronischer Anregungen von den Leitungsbandelektronen sehr schnell über ein großes Volumen verteilt wird, ist der Impulstransfer von den Projektilionen auf die Probenteilchen der dominierende Zerstäubungsmechanismus. Dagegen ist bei Isolatoren, bei denen bei der Neutralisation der Projektilionen entstehende Anregungen im Valenzband lokalisiert werden können (in Form selbstanlagernder Löcher und Exzitonen [Var97, Sei95]), auch elektronisches Sputtern zu betrachten. Dieser Fall ist z. B. bei den Alkalihalogeniden NaCl [Pos92] und LiF [Nei95] gegeben, die auch durch Elektronenbeschuß zerstäubt werden können.

Nachteile des IAD-Verfahrens liegen in der unvermeidlichen teilweisen Wiederzerstäubung des aufwachsenden Films sowie dem möglichen Einbau von Fremdmaterial. Hierfür kommen neben den verwendeten Ionen selbst Verunreinigungen des eingesetzten Gases, vom Extraktionsgitter der Ionenquelle abgestäubtes Material sowie Bestandteile des Restgases, insbesondere Sauerstoff in Frage, der unter der Wirkung des Ionenbeschusses besonders leicht inkorporiert wird [Tar88, Hum81]. Die Wiederzerstäubung des kondensierenden Filmmaterials setzt dem Ausmaß der Ionenunterstützung eine natürliche obere Grenze. In jedem Falle ist bei den hier untersuchten Fluoridfilmen infolge der gegenüber den Kationen signifikant höheren Zerstäubungsrate der Fluorionen mit einem mit zunehmender Ionenunterstützung wachsenden Fluordefizit zu rechnen. Die Untersuchung des Ausmaßes dieses Fluordefizites, der chemischen Zusammensetzung der Filme und des Gehaltes an Verunreinigungen in Abhängigkeit von der Intensität der Ionenunterstützung war Ziel dieser Arbeit.

Um den Begriff „Intensität der Ionenunterstützung“ quantitativ zu erfassen, wird in dieser Arbeit der Parameter *Ionenenergie pro angebotenem  $\text{SEF}_3$ -Molekül*, abgekürzt *EpM* verwendet, nachdem sich Ionenstromdichte oder -energie als ungeeignet hierfür erwiesen. Letzteres wurde auch von anderen Autoren berichtet [Lin90, Mir94]. Die *EpM* ergibt sich aus dem Verhältnis der Auftreffraten der eingesetzten Ionen und der  $\text{SEF}_3$ -Moleküle multipliziert mit der Ionenenergie. Alle angegebenen Ionenenergien beziehen sich nur auf die kinetische Energie, d.h. die bei Neutralisation der ausschließlich eingesetzten  $\text{Ar}^+$ -Ionen durch

Elektroneneinfang übertragene Energie wurde nicht berücksichtigt. Für konventionell ohne Ionenunterstützung hergestellte Filme wurde ein Wert  $EpM = 0.1\text{eV}$  angenommen, der etwa der thermischen Energie der Moleküle im Dampfstrahl entspricht. Solange nur eine Ionensorte zur IAD benutzt wird, ist die kinetische  $EpM$  dem eingebrachten Impuls pro auf das Substrat auftreffendem Molekül [Mir94] natürlich proportional.

## 2.3 Analyseverfahren

### 2.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem Ende des letzten Jahrhunderts entdeckten Photoeffekt: Bei Bestrahlung einer Substanz mit Photonen einer Energie  $h\nu > E_B$  emittiert diese Elektronen einer kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B. \quad (2.1)$$

Bei Kenntnis von  $h\nu$  und Messung der Energie  $E_{\text{kin}}$  erhält man somit die Bindungsenergie  $E_B$  des betreffenden Elektrons vor seiner Emission und letztlich die elektronische Struktur der bestrahlten Substanz. Je nach Größe der Anregungsenergie  $h\nu$  unterscheidet man XPS (Anregung mit Röntgenstrahlen) und UPS (Anregung mit UV-Strahlung).

In der XPS ist die Anregung mit Al  $K\alpha$ - und Mg  $K\alpha$ -Strahlung besonders weit verbreitet, weil Röntgenquellen für diese technisch einfach zu realisieren sind und beide Linien von Natur aus geringe Halbwertsbreiten ( $\Gamma(\text{Al } K\alpha) = 0.85\text{eV}$ ,  $\Gamma(\text{Mg } K\alpha) = 0.7\text{eV}$  [Bri90, S. 52]) mitbringen, die bereits ohne weitere Monochromatisierung eine für viele Zwecke ausreichend scharfe Messung der Bindungsenergien  $E_B$  erlauben. Mit den Quantenenergien  $h\nu = 1486.6\text{eV}$  (Al  $K\alpha$ ) und  $h\nu = 1253.6\text{eV}$  (Mg  $K\alpha$ ) sind es überwiegend Elektronen aus Rumpfniveaus, die in freie Endzustände weit oberhalb der Fermienergie emittiert werden.

Mit der XPS sind alle Elemente mit Ausnahme von H und He nachweisbar: Abb. 2.4 zeigt den Verlauf des Wirkungsquerschnittes  $\sigma(Z)$  für Photoionisation bei Anregung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung für die Elemente H bis Th nach relativistischen Berechnungen unter Benutzung des gleichen Hartree-Slater-Potentials für die Elektronenanfangs- und -endzustände [Sco76]. Es existiert offensichtlich für alle Elemente  $Z \gtrsim 3$  mindestens eine auswertbare Emissionslinie.

Ab B ( $Z = 5$ ) treten in Mg  $K\alpha$ - oder Al  $K\alpha$ -angeregten XP-Spektren zusätzlich zu den Photoemissionslinien auch Augerlinien auf: Bei einem bereits ionisierten Atom mit einem Photoloch in einem Rumpfniveau fällt ein zweites Elektron aus einer höheren Schale in diesen freien Zustand „hinab“, wobei die dabei freiwerdende Energie  $\Delta E = E_B(\text{Loch}) - E_B(\text{Elektron } 2)$  auf ein drittes, schwächer als mit  $\Delta E$  gebundenes Elektron übertragen wird, welches sodann mit der Energie  $E_{\text{kin}} = \Delta E - E_B(\text{Elektron } 3)$  emittiert wird, sodaß ein Atom mit 2 Löchern zurückbleibt. Die Energielagen der Augerlinien eines XP-Spektrums sind also unabhängig von  $h\nu$ .

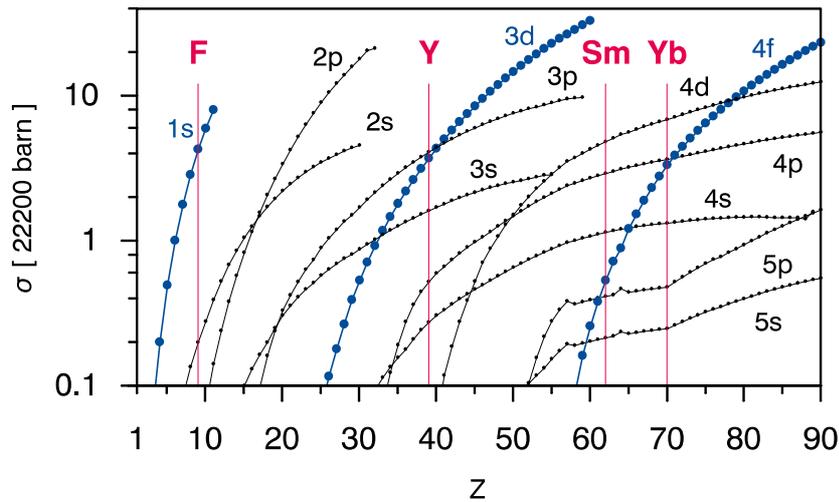


Abbildung 2.4:  
Wirkungsquerschnitte für  
Photoionisation

Theoretische Wirkungsquerschnitte für Photoionisation bei  $h\nu = 1254\text{eV}$  ( $\text{Mg } K\alpha$ ) nach [Sco76].  $\sigma$  bezogen auf  $\sigma(\text{C}1s) = 22200\text{barn}$ . Angaben für  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Niveaus jeweils für die  $p_{3/2^-}$ -,  $d_{5/2^-}$ -,  $f_{7/2^-}$ -Zustände.

Spezifische Eigenschaften der XPS sind einerseits eine hohe Oberflächenempfindlichkeit sowie andererseits Informationen über den chemischen Bindungszustand der analysierten Elemente, die XP-Spektren zu entnehmen sind, und insbesondere die Fähigkeit, zwei- und dreiwertige Lanthanidionen zu unterscheiden. Zu ersterer kommt es aufgrund der geringen Reichweite der Photoelektronen in Materie, die bei den XPS-Energien lediglich einige Nanometer beträgt (Abschnitt 4.4.2). (Wohingegen die ungeladenen Röntgenphotonen einige Mikrometer eindringen.) Zu den XPS-Signalintensitäten tragen deshalb nur Photoelektronen aus wenigen Atomlagen an der Probenoberfläche bei. Mit einer Nachweisempfindlichkeit im Submonolagenbereich muß die Oberflächenkontamination während der Meßdauer sehr gering gehalten werden, was Restgasdrücke im unteren  $10^{-10}$  mbar-Bereich (UHV) bedingt.

Grundlage für die zweite überaus nützliche Eigenschaft ist eine leichte Verschiebung der elementspezifischen Rumpfniveaubindungsenergien in Abhängigkeit von der Valenzelektronendichte (der sogenannte „*chemical shift*“), die einige eV erreichen kann und damit leicht meßbar ist. Statt XPS ist daher auch die Abkürzung *ESCA* (electron spectroscopy for chemical analysis) gebräuchlich. Es ist leicht einzusehen, daß die Bindungsenergie der Rumpfelektronen eines Atoms mit steigender Elektronegativität (dem Elektronen-„Absaugvermögen“) daran gebundener Atome oder Gruppen zunimmt, und tatsächlich hat sich ein einfaches elektrostatisches Modell, welches lediglich den Anfangszustand vor Emission des Photoelektrons betrachtet, als sehr nützlich bei der Interpretation der Bindungsenergieverschiebungen speziell molekularer Festkörper erwiesen [Sie69]. Von Nefedov et al. liegt eine Arbeit vor, die die *chemical shifts* der  $\text{F}1s$ - und  $\text{O}1s$ -Linien einer Reihe verschiedener Fluoride und Oxide im Rahmen eines solchen Modells mit Hilfe des mittleren Abstandes der negativ geladenen Fluor- bzw. Sauerstoffatome von ihren Nachbaratomen erklärt [Nef76]. Von einem umfassenden theoretischen Verständnis des *chemical shifts* ist man im generellen Fall jedoch auch heute noch weit entfernt, doch existieren umfangreiche Datensammlungen experimentell ermittelter Linienverschiebungen für eine große Anzahl von Verbindungen (s. z. B. [PE92]). Abb. 2.5 zeigt am Beispiel der  $\text{O}1s$ -Linie einen Shift von  $\Delta E = 2.00\text{eV}$ . Während die

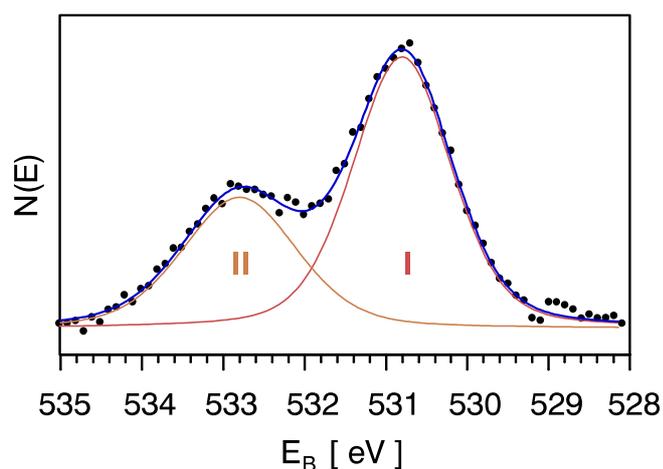


Abbildung 2.5:

Chemische Verschiebung der O 1s-Linie

O 1s-Detailspektrum der sauerstoffkontaminierten Oberfläche einer  $\text{YbF}_{2,4}$ -IAD-Schicht nach 3 Tagen im UHV, Anregung mit  $\text{Mg } K\alpha$ . Zerlegung in 2 Komponenten O I und O II. Fitparameter (Abschnitt 4.3):

O I:  $\Gamma = 1.44 \pm 0.02 \text{ eV}$ , O II:  $\Gamma = 1.66 \pm 0.06 \text{ eV}$ .  
 $m_{\text{LG}} = 0.40 \pm 0.13$ ,  $m_S = 0$  (fest) für O I und O II.  $\Delta E = 2.00 \pm 0.02 \text{ eV}$ ,  
 O II : O I =  $0.56 \pm 0.05$ .

Komponente O I bei  $E_B \approx 531 \text{ eV}$  typisch ist für Oxide ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) bzw. -oxifluoride ( $\text{YbOF}$ ), deutet die Energielage der Komponente O II auf Hydroxidgruppen hin. Noch höhere Bindungsenergien  $E_B \gtrsim 535 \text{ eV}$  treten bei  $\text{H}_2\text{O}$  auf, indirekt ist hier also auch Wasserstoff nachweisbar (Abschnitt 5.1.4).

Neben dem chemical shift können Linienform und sogenannte Satellitenpeaks weitere Informationen über die analysierte Substanz liefern. Satelliten entstehen zum Beispiel, wenn in einem Zwei-Elektronen-Prozess die Photoionisation eines Rumpfniveaus mit der Anregung (*shake up*) oder Emission (*shake off*) eines Elektrons einer äußeren Schale einhergeht. Diese Anregungsenergie fehlt wiederum dem Photoelektron und es kommt zu einem intrinsischen Satellitenpeak neben der Hauptlinie. Als Beispiel sei der  $\text{F } 2p \rightarrow \text{F } 3p$ -shake up-Satellit der F 1s-Linie erwähnt (Abschnitt 4.2.2). Bei Metallen existiert oberhalb der Fermienergie eine kontinuumähnliche Verteilung freier Leitungsbandzustände, in die Elektronen des Fermi-Sees angeregt werden können. Anstelle eines diskreten Satellitenpeaks weisen Photoemissionslinien metallischer Proben daher eine Intensitäts„schleppe“ an ihrer niederenergetischen Flanke auf, es ergibt sich ein typisch asymmetrisches Linienprofil [Don70]. Schließlich kann es zur Anregung von kollektiven Schwingungen der Valenzelektronen, den Plasmonen kommen, sowie zu inelastischen Energieverlusten der Photoelektronen auf ihrem Weg vom Ort ihrer Freisetzung an die Probenoberfläche. Auf letztere wird in Abschnitt 4.2 ausführlich eingegangen werden.

Eine ausführliche Einführung in die XPS einschließlich hier nicht behandelte Punkte gibt z. B. [Bri90].

### 2.3.2 Rutherford Rückstreuungsspektroskopie

Wegen der Schwierigkeiten, Photoionisationsquerschnitte und mittlere freie Weglängen der in tieferen Probenregionen ausgelösten Photoelektronen für die jeweils vorliegende Verbindung theoretisch genau vorherzuberechnen, wird bei der Quantifizierung von XP-Spektren in der Regel auf an Proben bekannter Zusammensetzung empirisch bestimmte Empfindlich-

keitsfaktoren zurückgegriffen (Kapitel 4 und Abschnitt 5.1.1). In dieser Arbeit wurden selbst gemessene Empfindlichkeitsfaktoren benutzt. Für die Überprüfung dieser Eichung der XPS ist die Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (RBS) hervorragend geeignet, bei der die genau bekannten Kernmassen bzw. -ladungen verwendet werden und die ihrerseits unempfindlich gegenüber dem jeweiligen chemischen Bindungszustand der analysierten Elemente ist. Zudem reicht der analysierte Bereich um 2 Größenordnungen tiefer in die Probe hinein als bei der XPS, sodaß die Frage, inwieweit die XPS-Ergebnisse repräsentativ für das Probenvolumen sind, untersucht werden kann.

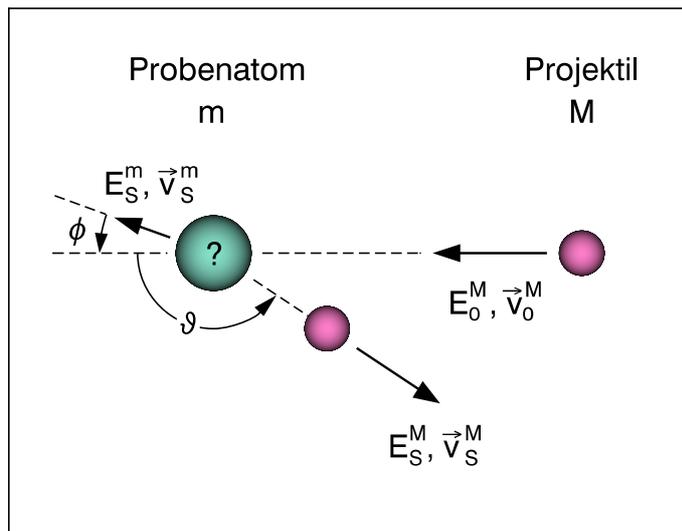


Abbildung 2.6:

Elastische Streuung (schematisch)

Der Projektilstrahl, hier  ${}^4\text{He}$ , Geschwindigkeit  $v_0^M$ , Primärenergie  $E_0^M$ , bekannte Masse  $M$  trifft von rechts auf das ruhende Probenatom mit unbekannter Masse  $m$ . Nach dem Stoß wird das Projektilion unter dem Streuwinkel  $\vartheta$  mit der Geschwindigkeit  $v_S^M$  und Energie  $E_S^M$  nachgewiesen.

Bei der RBS wird der Anteil am Coulombpotential der Atomkerne der zu untersuchenden Probe unter einem Streuwinkel  $\vartheta$  zurückgestreuter Projektile bekannter Masse  $M$  spektroskopiert.

Bei Verwendung hinreichend geringer Projektilenergien unterhalb des Einsatzpunktes von Kernreaktionen folgt die Wechselwirkung zwischen Projektil und Probenatom den simplen elastischen Stoßgesetzen (Abb. 2.6). Man definiert den kinematischen Faktor  $K \stackrel{\text{def}}{=} E_S/E_0$  (da im weiteren nur noch die Projektilenergien  $E^M$  interessieren, wird der Index  $M$  zukünftig nicht mehr explizit angegeben). Dieser folgt gemessen im Schwerpunktsystem (SP) zu

$$K = 1 - \frac{2mM}{(m+M)^2}(1 - \cos \vartheta_{\text{SP}}). \quad (2.2)$$

Dabei wurde  $m \geq M$  angenommen, denn nur Probenatome mit einer die des Projektils übertreffenden trägen Masse sind in der Lage, letzteres zurückzustreuen. Mit einem  ${}^4\text{He}$ -Strahl sind somit alle Elemente mit höherer Atommasse, insbesondere auch Sauerstoff und Fluor nachweisbar. Die unterschiedlichen Atomkerne, aus denen sich die Probe zusammensetzt, schlagen sich gemäß Gl. 2.2 in mit den Massen  $m$  zunehmenden, *exakt* vorherzuberechnenden Energieverlusten nieder. Bei entsprechender Auflösung können auch unterschiedliche Isotope sichtbar gemacht werden.  $K(\vartheta_{\text{SP}})$  wird bei  $\vartheta_{\text{SP}} = 180^\circ$  minimal (entspricht auch im Laborsystem  $\vartheta = 180^\circ$ ), die Massentrennung also optimal. Bei realen Versuchsaufbauten

werden daher möglichst dicht an  $180^\circ$  liegende Beobachtungswinkel verwendet, bei unseren Messungen etwa  $\vartheta = 170^\circ$ .

Nachdem sich mit Hilfe von Gl. 2.2 feststellen läßt, welche Elemente die Probe enthält, werden zur Quantifizierung noch die Rückstreuerausbeuten pro Probenatom benötigt. Für den hier betrachteten Fall, daß die Wechselwirkung beider Stoßpartner praktisch ausschließlich durch die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Kernen vermittelt wird, lassen sich diese mit Hilfe der von Rutherford angegebenen Formel [Chu78, HaW83, S. 29, S. 38] für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{SP}} = \left(\frac{zZe^2}{4E'_{0,\text{SP}} \sin^2(\vartheta_{\text{SP}}/2)}\right)^2 \quad (2.3)$$

leicht für die jeweilige experimentelle Geometrie berechnen.  $\Omega$  bezeichnet hierbei den Raumwinkel und  $z$  und  $Z$  die Kernladungszahlen von getroffenem Probenatom und Projektil. Bei gegebenem Projektil  $Z$  wächst die Empfindlichkeit  $\propto z^2$  an, schwere Atome streuen also viel effektiver als leichte.

Statt  $E_0$  wurde in Gl. 2.3  $E'_0$  geschrieben. Der Grund hierfür ist, daß der Projektilstrahl beim Durchgang durch die Probe inelastische Streuverluste durch elektronische Wechselwirkung mit den Probenatomen erleidet. Die analysierbare Probentiefe wird dadurch auf einige  $\mu\text{m}$  begrenzt. Die Energieverluste des Projektils lassen sich auf drei Phasen aufteilen:

- i.) einem mit dem Vordringen in die Probentiefe wachsenden Energieverlust  $T_{\leftarrow}(E_0)$ ,
- ii.) dem eigentlichen Energie- und Impulstransfer an das Probenatom mit einer Wahrscheinlichkeit  $\propto E'_0{}^{-2}$ , mit der *aktuellen* Projektilenergie  $E'_0 \stackrel{\text{def}}{=} E_0 - T_{\leftarrow}$ ,
- iii.) einer zweiten Serie kleiner inelastischer Verluste auf dem Rückweg zur Probenoberfläche, Gesamtverlust  $T_{\rightarrow}(E_S)$ .

Nur für direkt von der Probenoberfläche rückgestreute Projektilatome entfallen die Flugphasen i.) und iii.), wohingegen alle übrigen bei geringeren Energien nachgewiesen werden, als nach Gl. 2.2 zu erwarten. Die inelastischen Verluste  $T_{\leftarrow}$  sind maximal für von der Rückseite der jeweiligen Elementverteilung zurückgestreute Projektile. RB-Spektren enthalten daher neben Art und Menge der die Probe konstituierenden Elemente auch Informationen über deren Tiefenverteilung. Allerdings führen die inelastischen Verluste  $T_{\leftarrow}$  bei dicken Proben auch zu Überlappungen der Signale benachbarter Atommassen und erschweren so die Auswertung. Bei dünnen Filmen bietet sich daher ein Substratmaterial mit möglichst geringer Atommasse an, dessen Signal unterhalb der hochenergetischen Signalkanten aller im Film vorhandenen Elemente liegt. Dies erklärt die häufige Verwendung von C-Substraten in der RBS.

Die in Abb. 2.7 übereinandergeplotteten RB-Spektren dreier  $\text{YbF}_x$ -Filme mit unterschiedlichen F : Yb-Verhältnissen von 3.0–2.4 illustrieren diese Punkte. Da jeweils oberflächliche ZnS-Deckschichten aufgebracht wurden, liegen nur die hochenergetischen Kanten

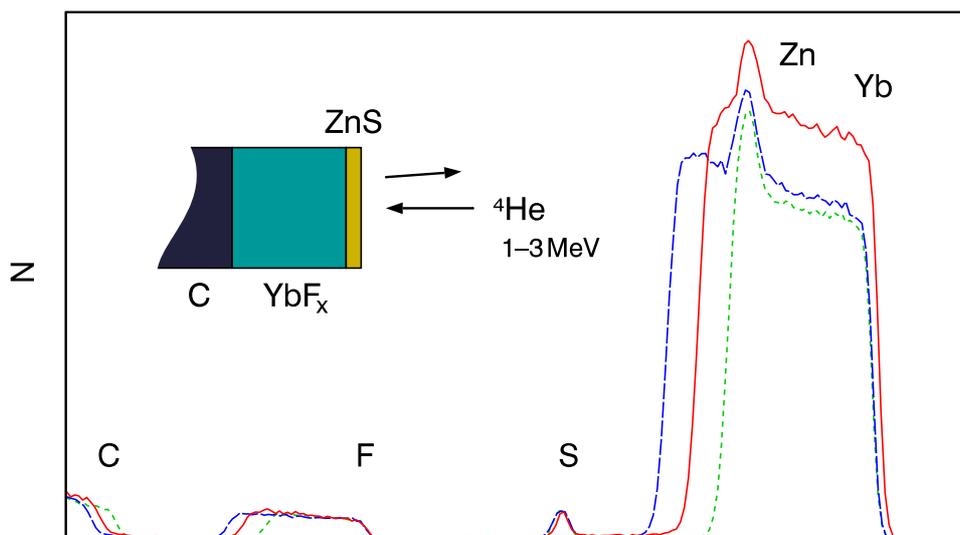


Abb. 2.7: RB-Spektren von  $\text{YbF}_x$ -Filmen unter  $\text{ZnS}$ -Deckschichten

Drei  $\text{YbF}_x$ -Filme ( $d \approx 3000 \text{ \AA}$ ) auf C-Substrat unter  $\text{ZnS}$ -Deckschichten ( $d \approx 300 \text{ \AA}$ ). Rückstreausbeute vs. Energie in relativen Einheiten,  $10 \mu\text{C}$ - $^4\text{He}$ -Projektilestrahl,  $E_0 = 1.4 \text{ MeV}$ , Kanalbreite  $5.35 \text{ keV}$ . Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden alle Spektren auf etwa gleiche Intensität an der hochenergetischen F-Signalkante normiert.

der Zn- und S-Signale bei ihren nach Gl. 2.2 erwarteten Werten. Insbesondere an den hochenergetischen Kanten der C-Substrate ist die unterschiedliche Verschiebung je nach „Dicke“ der darüberliegenden  $\text{YbF}_x$ - und  $\text{ZnS}$ -Filme zu sehen. Dabei ist zu beachten, daß mit dem Wirkungsquerschnitt Gl. 2.3 Teilchenflächendichten meßbar sind — ein hypothetisches senkrechtes Zusammenpressen eines Filmes der Dicke  $d$  z. B. auf  $d/2$  würde dessen RB-Spektrum nicht ändern. Zur Umrechnung in Dickenangaben muß daher die Volumendichte  $\rho$  des Materials bekannt sein oder vorgegeben werden. In letzterem Fall ergibt sich eine hypothetische Dicke, die der Film mit der gemessenen Flächendichte bei der angenommenen Volumendichte  $\rho$  hätte. Hierfür soll im weiteren der Begriff „äquivalente Dicke“ benutzt werden.

Daß die  $\text{YbF}_x$ -Filme unterschiedliche „äquivalente Dicken“ und F : Yb-Verhältnisse<sup>†</sup> aufweisen, ist aus Abb. 2.7 direkt erkennbar. Die drastische Abnahme der Nachweisempfindlichkeit für leichte Elemente wird im Vergleich der Yb- ( $z = 70$ ) und F-Signale ( $z = 9$ ) der  $\text{YbF}_x$ -Filme deutlich, die bis zu dreimal so viele Fluor- wie Ytterbiumkerne enthalten. Der Nachweis geringer Sauerstoffkontaminationen ( $z = 8$ ) stößt hierdurch an eine Grenze. Der leichte Anstieg der Yb-, F- und C-Signale mit abnehmender Energie (zunehmenden Verlusten  $T_{\leftarrow}$ , bzw. zunehmender Probertiefe) ist wiederum Folge der  $E'_{0,SP}{}^{-2}$ -Abhängigkeit von Gl. 2.3 und nicht etwa einer in der Tiefe zunehmenden Konzentration.

Zu über diese grobe Einführung hinausgehenden Fragen sei auf das Werk von Chu u.a. verwiesen [Chu78].

<sup>†</sup>Atom- bzw. Ionenkonzentrationen  $C_X$  werden im folgenden kurz mit dem Elementsymbol X bezeichnet.

### 2.3.3 Wasserstoffprofilierung mit der $^{15}\text{N}$ -Methode

Bei weiterer Erhöhung der Primärenergie  $E_0$  können die Projektile den Kernbereichen der Probenatome immer näher kommen, bis sie unter den Einfluß der dort wirkenden kurzreichweitigen Kernkräfte geraten, sodaß schließlich Kernreaktionen möglich werden. Dies läßt sich zum Nachweis des mit RBS nicht erfaßbaren Wasserstoffs nutzen. Eine geeignete Reaktion ist etwa



[Lan95], d.h. bei Beschuß der Probe mit einem  $^{15}\text{N}$ -Strahl hinreichend hoher Energie reagiert dieser mit etwa vorhandenen Wasserstoffkernen, was vermittels der dabei freigesetzten  $\gamma$ -Quanten leicht detektierbar ist. Durch Ausnutzen der Tatsache, daß diese Reaktion bei  $E_{\text{Res}} = 6.385 \pm 0.002 \text{ MeV}$  (bzgl. des Laborsystems) eine ausgeprägte Resonanz besitzt — mit einem Abfall ihres Wirkungsquerschnittes um 4 Größenordnungen einige keV neben  $E_{\text{Res}}$  — erhält man beim Hochfahren der Primärenergie  $E_0 \geq E_{\text{Res}}$  nach und nach die H-Konzentration in zunehmender Probentiefe, in der der  $^{15}\text{N}$ -Primärstrahl durch elektronische Wechselwirkung gerade auf  $E'_0 = E_{\text{Res}}$  abgebremst worden ist. U.a. durch die Bewegung der im Festkörper gebundenen H-Atome wird die Resonanzkurve (doppler-) verbreitert, doch sind in Oberflächennähe Tiefenaufösungen um  $75 \text{ \AA}$  erzielbar.

# Kapitel 3

## Versuchsaufbau und -durchführung

### 3.1 XPS

Für die Photoelektronenspektroskopie stand ein kommerzielles Instrument der Firma Leybold-Heraeus mit Halbkugelanalysator EA 10 und Kugelrezipient 12/M zur Verfügung, das durch eine wassergekühlte Titansublimationspumpe in Verbindung mit einer Turbomolekularpumpe NT 450 und über ein Zeolithfeinvakuumfilter vorgeschalteten Drehschieberpumpe evakuiert wurde. Nach eintägigem Ausheizen bei etwa 200°C stellte sich ein Basisdruck an der Nachweisgrenze des eingesetzten Ionisationsmanometers IM 220 um  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar ein. Eine Röntgenröhre RQ 20/38 mit Al-Fenster lieferte wahlweise unmonochromatisierte Al  $K\alpha$ - ( $h\nu = 1486.6$  eV, Halbwertsbreite  $\Gamma = 0.85$  eV) oder Mg  $K\alpha$ -Strahlung ( $h\nu = 1253.6$  eV,  $\Gamma = 0.7$  eV [Bri90]). Der Winkel zwischen Röntgenröhre und Energieanalysator betrug  $\gamma = 60^\circ$  mit einem Analysatoröffnungswinkel von maximal  $3^\circ$  am Probenort [Nöl74]. XP-Spektren wurden mit konstanten Durchlaßenergien, also über das gesamte Spektrum konstanter Auflösung aufgenommen und zwar mit  $E_D = 100$  eV oder  $E_D = 25$  eV und Kanalbreiten von 0.3 eV bzw. 0.1 eV. Dies ergab Halbwertsbreiten des  $Au4f_{7/2}$ -Peaks von  $\Gamma = 1.8$  eV bzw.  $\Gamma = 1.0$  eV. Mit diesen beiden Spektrometereinstellungen gemessene Spektren werden in dieser Arbeit als Standard- bzw. Detailspektren bezeichnet.

Die vom Energieanalysator selektierten Elektronen wurden mittels Sekundärelektronenvervielfacher mit ladungsempfindlichem Vorverstärker nachgewiesen. Dessen ladungsproportionale TTL-Impulse wurden in einer Leybold „Datenakquisitionseinheit“ (DAU) gezählt, die außerdem mit Hilfe eines 16bit-Digital-Analogwandlers die Ausgangsspannung zur Steuerung der aktuell vom Analysator durchzulassenden Elektronenenergie generierte. Über eine IEEE 488-Schnittstelle konnte die DAU an einen Mikrocomputer angeschlossen werden. Zur automatischen Vermessung unterschiedlicher Spektralregionen und Speicherung der erfaßten Spektren wurde ein Rechnerprogramm<sup>†</sup> mit grafischer Oberfläche geschrieben, das überdies einige grundlegende Funktionen zur Bearbeitung von XP-Spektren bietet.

Für Reihenmessungen an außerhalb der XPS-Anlage präparierten Schichten war das Spektrometer mit einer durch einen Balgzugschieber abgetrennten Schleusenkammer

---

<sup>†</sup>„XPS\_DAU“, Anhang B

ausgestattet, die durch eine zweite Turbomolekular- und Drehschieberpumpe separat be-pumpt wurde. Dies ermöglichte einen schnellen Probenwechsel ohne weitere Ausheizvor-gänge. Der Probenhalter aus Edelstahl wie das auf einer Magnet-Dreh-Schiebedurchführung beruhende Transfersystem in die Analyse-kammer wurde für die Aufnahme von Proben mit einem Durchmesser von bis zu etwa 30mm konstruiert, sodaß optische Elemente mit einem Standarddurchmesser von einem Zoll vermessen werden konnten. In der Analyse-kammer wurde der Probenhalter auf einen VA-Block geklemmt, der ebenfalls an einer Dreh-Schiebedurchführung (Verschiebungsweg  $\lesssim 15\text{mm}$ , Drehwinkel  $360^\circ$ ) montiert war, sodaß zur Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit der XPS die Probe gegen den Energieanalysator gekippt werden konnte.

Senkrecht zu dieser Drehachse war zur Probenreinigung und Aufnahme von Tiefenprofilen eine Penning-Ionenquelle IQP 10/63 mit abnehmbarem Magneten angebracht, sodaß die Probe unter beliebigen Winkeln beschossen werden konnte. Diese Quelle zeichnet sich durch ein ebenes Strahlprofil aus. Bei einer Beschleunigungsspannung von 2keV erreichte der Strahl-durchmesser am Probenort 1Zoll, dabei betrug die Ionenstromdichte  $4.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , bei 1keV  $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , jeweils  $\pm 0.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Diese Werte wurden mit einem am Probenort montierten Faradaybecher (s. [Hag95]) gemessen (Eintrittsblende und Gegenfeldgitter auf Massepoten-tial, Becher auf  $-29.6\text{eV}$ , Meßgerät PREMA 6001). Bei Ionenenergien von 3–5keV ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den für diesen Bereich vorhandenen Herstellerangaben. Die Ionenquelle wurde in dieser Arbeit ausschließlich mit Argon 5.0 betrieben. Vor dessen Einlassen wurde die gesamte Gaszuleitung ab der Gasflasche bei geöffnetem Dosierventil der Ionenquelle ausgeheizt, sodaß der Analysenkammerbasisdruck auch bei weiterhin offenem Dosierventil erreicht werden konnte.

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Thermische Verdampfung

Für die Durchführung von *in situ*-XPS-Messungen wurde die Schleusen-kammer mit einem widerstandsbeheizten Mo-Schiffchenverdampfer versehen, sowie einem wassergekühlten Schwingquarzmonitor zur Kontrolle der Aufdampf-rate und Schichtdicke. Wie bei der RBS handelt es sich bei den so ermittelten Schichtdicken um äquivalente Dicken, die mit Hilfe hypothetischer Dichten der Filme aus den mit dem Schwingquarz meßbaren Massenbelegun-gen berechnet wurden. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die angesetzten Dichten  $\rho_F$ . Es wurden für konventionell, d.h. ohne Ionenunterstützung aufgedampfte  $\text{SEF}_3$ -Filme typische

	$\text{YF}_3$	$\text{SmF}_3$	$\text{DyF}_3$	$\text{YbF}_3$
$\rho_F$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3.8	5.2	5.9	6.3
$\rho_{\text{FK}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	5.1	6.6	7.5	8.2

Tabelle 3.1:

Angesetzte Dichten  $\rho_F$  dünner Filme und Festkörperdichten  $\rho_{\text{FK}}$  nach [Gme76].

Werte angenommen [Ant93]; die realen Schichtdicken von IAD-Filmen werden also je nach dem Grad der erreichten Verdichtung unter ihren äquivalenten Dicken liegen.

Da der Dampfstrahl beim Einfahren des Probenhalters in die Bedampfungsposition abgeschattet wurde (Abb. 3.1a), wurde die Aufdampftrate jeweils vor Bedampfungsbeginn stabil eingeregelt und nach Fertigstellung der Probe nochmals kontrolliert, jeweils über einige Minuten. Die Fehlerangaben der äquivalenten Schichtdicken ergeben sich aus der Standardabweichung der aus 4–6 dieser Messungen berechneten mittleren Aufdampftrate.

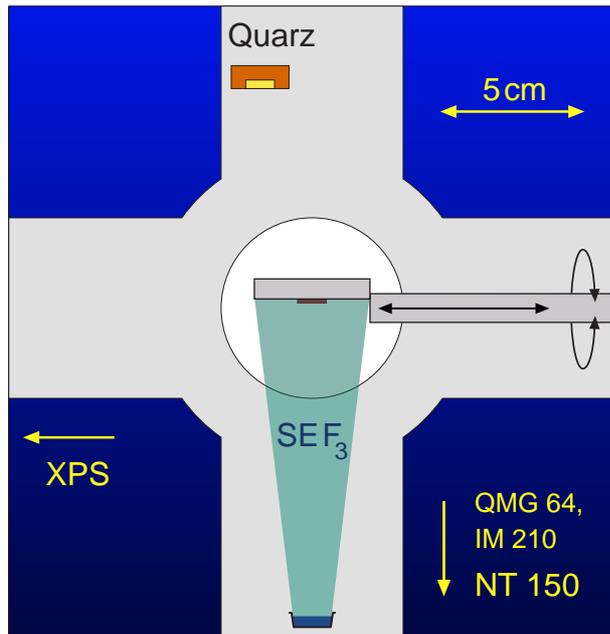


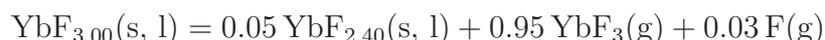
Abbildung 3.1a:

## Aufbau der Präparationskammer

Präparationskammer mit Mo-Schiffchenverdampfer, Schwingquarz und Probentransfersystem zur Analyse- und Bedampfungszone (links, durch Balgzugschieber abgetrennt). Zur Kontrolle der Restgasatmosphäre wurden ein Ionisationsmanometer IM 210 und Quadrupolmassenspektrometer QMG 64 eingesetzt. Vor und nach jeder Bedampfung wurde die Aufdampftrate mit dem Schwingquarzmonitor bei außerhalb des Dampfstrahls geparkter Probe (Position anzeigen) kontrolliert. Alle Bedampfungen erfolgten unter senkrechtem Einfall des Dampfstrahls.

Die SE-Trifluoride wurden typischerweise mit Raten um  $3 \text{ \AA}/\text{s}$  verdampft, bei  $\text{YbF}_3$  betrug die Variationsbreite  $2\text{--}8 \text{ \AA}/\text{s}$ . Somit waren Aufdampfzeiten von wenigen Minuten zur Herstellung für die anschließende XPS-Analyse geeigneter Schichten ausreichend.

Der Basisdruck in der Präparationskammer lag im unteren  $10^{-8}$  mbar-Bereich, während der Bedampfung stieg er um bis zu eine Zehnerpotenz. Neben Wasserstoff waren vor allem  $\text{CO}$  ( $\text{N}_2$ ) sowie  $\text{H}_2\text{O}$  im Restgas vertreten, wie mit einem Quadrupolmassenspektrometer Balzers QMG 64 nachgewiesen wurde.  $\text{O}_2$  spielte eine nur geringe Rolle. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil ließ sich durch mehrstündiges Ausheizen der Präparationskammer minimieren, was sich jedoch als nicht notwendig erwies (Abschnitt 5.1.3). Infolge der inkongruenten Verdampfung von  $\text{YbF}_3$  gemäß



(s: fest, l: flüssig, g: gasförmig) [Bie75] trat während der Verdampfung zusätzlich Fluor auf. Außerdem wurde HF gemessen.

Verwendet wurden Beschichtungsmaterialien der Firma CERAC mit Reinheiten von 99.9% ( $\text{LnF}_3$ ) bzw. 99.99% ( $\text{YF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ) laut zugehörigen Analysenzertifikaten. Hauptverunreinigung der Lanthanidtrifluoride waren andere SE-Elemente (zusammen  $< 0.1\%$ ), Ca

(0.1%) sowie Mg, Al und Cu (zusammen  $< 0.04\%$ ), von  $\text{YF}_3$  wiederum Ca ( $< 0.01\%$ ) und Al, Mg, Ce, Pr, Tb und Dy (zusammen  $< 0.007\%$ ). Die Bedampfungen erfolgten senkrecht auf  $1\text{ cm}^2$  große Si-Wafer (rot angedeutet in Abb. 3.1). Daneben fanden auch Al- sowie Au-beschichtete Glassubstrate Verwendung.

Alle frisch eingebrachten  $\text{SEF}_3$ -Verdampfungsmaterialien wurden zunächst mindestens 9 Std. lang bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  (s. [Bar68]) dehydratisiert. Zur Kontrolle der Temperatur, die unterhalb  $600^\circ\text{C}$  bleiben muß, um eine Oxifluoridbildung gemäß



mit dem Hydratwasser auszuschließen [Gme76, S. 132], diente ein an das Mo-Schiffchen angebrachtes WRe-Thermoelement. Der Abschluß der Dehydratisierung konnte wiederum mit dem Massenspektrometer verfolgt werden. Einmal entwässerte, anschließend über ihren Schmelzpunkt erhitzte und nach dem Erstarren durchsichtige SE-Fluoride zeigten keine nennenswerte Wasseradsorption mehr.

### 3.2.2 IAD

Für *in situ*-XPS-Untersuchungen an mit Ionenunterstützung präparierten Fluoridfilmen konnte zeitweilig die zu der hauseigenen IAD-Anlage gehörende Ionenquelle Balzers RIM 4 an der XPS-Präparationskammer genutzt werden (Abb. 3.1b). Diese HF-Plasmaquelle besitzt ein 3-Gitter-Extraktionssystem (Edelstahl), was eine unabhängige Variation von Ionenstromdichte und -energie ermöglicht. Eine detaillierte Beschreibung der Quelle gibt [Hag95]. Die Korrelation der Betriebsparameter mit den resultierenden Ionenstromdichten wurde wiederum durch Messungen mit anstelle der Probe montiertem Faradaybecher unter senkrechtem Ioneneinfall ermittelt.

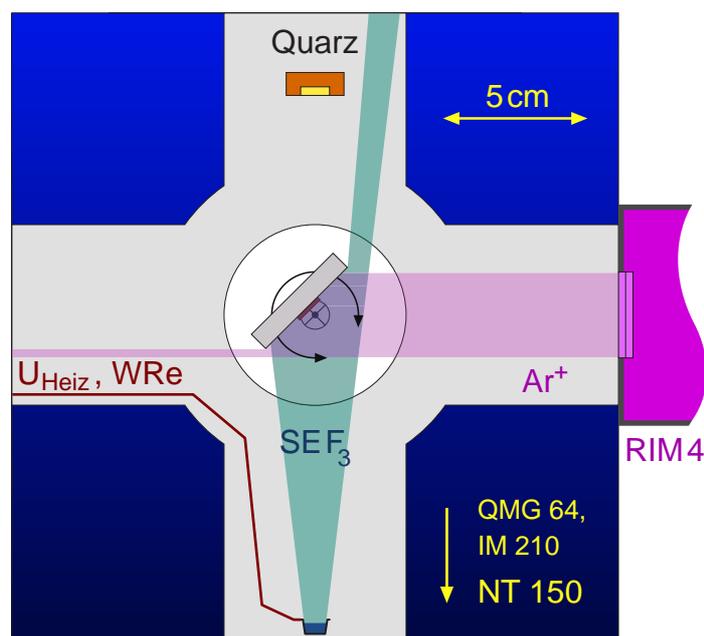


Abbildung 3.1b:

#### Ionenunterstütztes Aufdampfen

Präparationskammer mit angeflanschter Ionenquelle RIM 4, Blick jetzt in Richtung XPS-Analysekammer. Alle IAD-Schichten wurden mit Einfallswinkeln von Argonionen und  $\text{SEF}_3$ -Molekülen von jeweils  $45^\circ$  hergestellt, alle übrigen mit senkrechtem Einfall des Dampfstrahls (Anzeigen).

IAD-Schichten wurden mit Ionenstromdichten von  $50\text{--}70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ <sup>†</sup> und Auftreffratenverhältnissen  $\text{Ar}^+:\text{SEF}_3$  von 0.2–2.1 hergestellt. Mit den bei einem Plasmapotential von 35eV [Hag95] und den gewählten Beschleunigungsspannungen  $U_1 = 60\text{V}$  und  $95\text{V}$  resultierenden Ionenenergien von 95eV und 130eV konnten so  $EpM$ -Verhältnisse von annähernd 300eV erzielt werden. Die Präparation von IAD-Filmen noch höherer  $EpM$  scheiterte am vollständigen Verbrauch des Verdampfungsgutes vor Erreichen einer geschlossenen Schicht infolge der Wiederzerstäubung fast des gesamten angebotenen Materials. Wegen des hohen Zeit- und Materialaufwandes ist dieser  $EpM$ -Bereich für kommerzielle Anwendungen indes auch nicht interessant.

Verwendet wurde für die IAD ausschließlich Argon 5.7. Da die Saugleistung der Präparationskammerpumpe NT150 alleine nicht zur Bewältigung der im Betrieb der RIM4 anfallenden Gasmenge ausreichte, wurde die Präparation bei geöffnetem Balgzugschieber zur XPS-Analysekammer durchgeführt. Hierbei stellte sich in der Präparationskammer ein Druck im oberen  $10^{-5}$ mbar-Bereich ein.

### 3.3 RBS

Für kombinierte XPS- und RBS-Analysen wurden einige Ytterbiumfluoridfilme mit größeren äquivalenten Dicken ( $d \approx 3000\text{Å}$ ) auf  $1\text{cm}^2$  großen glasartigen C-Substraten (SIGRADUR) präpariert. Im Anschluß an ihre Vermessung mit XPS wurden diese Filme ohne Unterbrechung des Vakuums mit ZnS-Deckschichten ( $d \approx 200\text{Å}$ ,  $\rho_F = \rho_{FK} = 3.8\text{g}/\text{cm}^3$ , Aufdampfpraten  $3\text{--}12\text{Å}/\text{s}$ ) versehen, um Fluorverluste infolge einer Oxifluoridbildung während des Transfers zur RBS-Anlage zu minimieren. Die RBS-Analyse erfolgte sodann *ex situ* innerhalb von zwei Tagen nach der Entnahme aus der Präparationskammer mit dem 1.4 MeV- $^4\text{He}^+$ -Ionenstrahl eines Van de Graaf-Beschleunigers unter einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  zur Probenormalen. Der Rückstreuwinkel betrug  $\vartheta = 170^\circ$ , der Strahldurchmesser  $1\text{mm}^2$  und der Strahlstrom lag unter 10nA. Es wurde jeweils der zentrale Probenbereich analysiert, von dem auch die XPS-Messungen stammten. Die Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe eines Computerprogramms vorgenommen<sup>‡</sup>, das iterativ das am besten mit dem Meßspektrum übereinstimmende Modellspektrum simuliert.

Zur Untersuchung der Alterungsbeständigkeit der Proben wurden die RBS-Messungen nach weiteren vier Monaten und  $1\frac{1}{2}$  Jahren wiederholt. Die letzte Messung, bei der auf potentielle Strahlenschäden keine Rücksicht mehr genommen zu werden brauchte, wurde bei erhöhter  $^4\text{He}^+$ -Energie  $E_0 = 2.8\text{MeV}$  vorgenommen, wodurch die Sauerstoffsignale der untersuchten Filme vollständig aus dem Fluorsignalbereich hinausgeschoben werden konnten.

<sup>†</sup>Für einen Einfallswinkel von  $45^\circ$  sind diese Werte noch mit einem Faktor 0.7 zu multiplizieren

<sup>‡</sup>RUBSODY, Universität Jena, Institut für Festkörperphysik

Abweichungen des Streuquerschnittes von der Rutherford-Formel 2.3, die bei dieser Ionenenergie beim Beschuß von Fluorkernen zu erwarten sind [Wal98], wurden bei der Auswertung<sup>§</sup> mitberücksichtigt und ergaben sehr gut mit den experimentellen übereinstimmende Modellspektren.

---

<sup>§</sup>mit Programm SIMNRA40 von M. Mayer, MPI Garching

# Kapitel 4

## Quantifizierung der XPS-Messungen

### 4.1 Photoemissionsspektren der Lanthanide

Nach der Photoemission eines Elektrons eines sich im Hundschen Grundzustand befindenden Atoms bleiben die restlichen Elektronen in verschiedenen angeregten Zuständen zurück. Bei der Emission aus einer *abgeschlossenen* Schale mit  $l \neq 0$  werden daher je nach Einstellung des Spins des entstehenden Photoelectrons bzw. ungepaarten Elektrons zu seinem Bahndrehimpuls zwei durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung energetisch aufgespaltene Dublettlinien beobachtet. Die Emission aus einer *offenen* Schale läßt hingegen i.a. eine große Anzahl verschiedener Elektronenkonfigurationen des zurückbleibenden Ions mit mehreren ungepaarten Elektronen zu, deren elektrostatische Wechselwirkung die  $l$ -Entartung aufhebt. Die starke räumliche Winkelanisotropie der  $4f$ -Orbitale hat sodann Aufspaltungen der resultierenden Multipletts von 10eV und mehr zur Folge.

Die stark lokalisierten  $4f$ -Wellenfunktionen behalten auch im Festkörper atomaren Charakter. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus einem Anfangszustand  $|i\rangle$  mit  $n$  Elektronen in einen Endzustand  $|f\rangle$  ergibt sich zu

$$W_{i \rightarrow f} = 2\pi/\hbar \rho_f |\langle i | \mathcal{M} | f \rangle|^2 \quad (4.1)$$

[Cox75]. Hierbei ist  $\rho_f$  die Endzustandsdichte, in die hier die Entartungsgrade der Endzustände des Ions *und* des emittierten Photoelectrons eingehen und  $\mathcal{M}$  bezeichnet den elektrischen Dipoloperator. Der Endzustand  $|f\rangle$  repräsentiert ebenfalls Ion *und* Photoelectron, umfaßt also ebenfalls  $n$  Elektronen. In der Zentralfeldnäherung zur Behandlung von Mehr-elektronensystemen wird angenommen, daß sich die einzelnen Elektronen *unabhängig* voneinander in einem mittleren Potential  $U$ , gebildet aus dem Kernpotential und dem gemittelten Potential der übrigen Elektronen, bewegen. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  des Systems wird demzufolge als Produkt aus Eielektronenwellenfunktionen angesetzt. Um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun, sind Linearkombinationen in Form einer Slater-Determinante zu verwenden. Im Gegensatz zu der Photoemission aus abgeschlossenen Elektronenschalen lassen sich bei offenen Schalen i.a. weder Grundzustand noch ionisierter Zustand durch eine einzige Slater-Determinante beschreiben. Vielmehr müssen passende Linearkombinationen solcher

Determinanten gefunden werden, die die Spin- und Symmetrieeigenschaften des darzustellenden Zustandes reproduzieren. Ein systematisches Verfahren zur Bewältigung dieser i.a. komplexen Aufgabe ist das sogenannte „fractional parentage“-Schema, bei dem die Zustände etwa einer  $f^n$ -Konfiguration sukzessive aufgebaut werden durch Ankoppelung eines zusätzlichen Elektrons an die  $f^{n-1}$ -Konfiguration. Symbolisch läßt sich schreiben [RE87]

$$|\Omega^n\rangle = \sum_{\Omega^{n-1}, \Omega^1} Q(\Omega^n, \Omega^{n-1}, \Omega^1) |\Omega^{n-1}\rangle |\Omega^1\rangle. \quad (4.2)$$

Zur Abkürzung wurde hierbei die Gesamtheit der zur Beschreibung der  $f^n$ -,  $f^{n-1}$ - und  $f^1$ -Konfigurationen benötigten Quantenzahlen unter den Bezeichnungen  $\Omega^n$ ,  $\Omega^{n-1}$  und  $\Omega^1$  zusammengefaßt. Die Zustände  $|\Omega^{n-1}\rangle$  werden als „Eltern“ des dargestellten Zustandes  $|\Omega^n\rangle$  bezeichnet. Damit  $|\Omega^n\rangle$  antisymmetrisch bzgl. der Vertauschung aller  $n$  Elektronen wird, muß das zusätzliche  $n$ -te Elektron mit jedem der  $n - 1$  Elektronen der  $f^{n-1}$ -Konfiguration vertauschen. Die Summation in Gl. 4.2 erstreckt sich daher über alle Zustände  $|\Omega^{n-1}\rangle$  der  $f^{n-1}$ -Konfiguration. Ihr jeweiliges Gewicht in der Wellenfunktion des dargestellten Zustands wird durch die „fractional parentage“-Koeffizienten  $Q$  gegeben, die sich wiederum aus der Forderung nach Erfüllung des Pauli-Prinzips ergeben.

Insbesondere läßt sich auch der Grundzustand  $|i\rangle$  in Gl. 4.1 gemäß Gl. 4.2 darstellen. Der Endzustand  $|f\rangle$  kann ebenfalls als Produkt von Zuständen des zurückbleibenden Ions  $|\Omega^{n-1}\rangle$  mit dem Kontinuumszustand des emittierten Photoelektrons geschrieben werden [Cox75]. Letzterer wird jedoch ausschließlich vom Photoelektron eingenommen, vertauscht also nicht mit dem jeweiligen Ionenzustand.

In der „sudden approximation“ wird der Photoemissionsprozeß als ein plötzliches Einschalten eines Rumpfloches im Atom betrachtet, bei dem das austretende Photoelektron die angeregten Zustände des Ions widerspiegelt. Bereits bei Anregungsenergien wenige eV oberhalb der Ionisierungsschwelle ist das Photoelektron so schnell, daß klassisch gesehen die Zeitdauer  $\tau$  seiner Wechselwirkung mit dem System sehr viel kleiner als die Lebensdauer der angeregten Endzustände des Ions ist. Aufgrund der Zeitkontinuität der Wellenfunktionen wird der Endzustand der zurückbleibenden  $n - 1$  Elektronen damit weiterhin durch deren Anfangsbahnen gegeben. Es ist dann leicht zu zeigen, daß die Intensität der einzelnen Multiplettlinien im Photoelektronenspektrum durch die Betragsquadrate  $|Q|^2$  der Entwicklung von  $|i\rangle$  gemäß Gl. 4.2 gegeben ist [Cox75].

In  $LS$ -Kopplung berechnete Werte der fractional parentage-Koeffizienten liegen in tabellierter Form vor. Bei den schwereren Lanthaniden wird allerdings die Spin-Bahn-Wechselwirkung so stark, daß die intermediäre Kopplung eine bessere Näherung ist. Ein Zustand mit den weiterhin guten Quantenzahlen  $J$  und  $M_J$  läßt sich aufbauen aus  $LS$ -Basisvektoren gemäß

$$|4f^n JM_J\rangle = \sum_{\gamma SL} C_{\gamma SL}^J |4f^n \gamma SL JM_J\rangle \quad (4.3)$$

mit den üblichen Bezeichnungen  $S$ ,  $L$ ,  $J$  und  $M_J$  für Spin, Bahndrehimpuls, Gesamtdrehimpuls und dessen Projektion. Um verschiedene Zustände mit gleichen Werten  $L$  und  $S$  voneinander zu unterscheiden, wie sie bei mehr als zwei äquivalenten Elektronen in einer Schale auftreten — drei  $p$ -Elektronen lassen sich beispielsweise auf sechs unterschiedliche Weisen jeweils zum Zustand  ${}^2P$  koppeln —, werden die zusätzlichen Quantenzahlen  $w = (w_1w_2w_3)$ ,  $u = (u_1u_2)$  und Seniorität  $\nu$  benötigt<sup>†</sup>. Sie wurden in Gl. 4.3 durch die Abkürzung  $\gamma$  symbolisiert. Die Zustände in intermediärer Kopplung  $|4f^n JM_J\rangle$  ergeben sich sodann als Eigenvektoren der Gesamtenergiematrizen, die für jeden Wert von  $J$  aufzustellen sind. Diese Berechnung hat Gerken unter Berücksichtigung der elektrostatischen, der Spin-Bahn- sowie der Konfigurationswechselwirkung durchgeführt [Ger82]. Allein letztere verhindert schon eine genaue Berechnung der Radialanteile der Eigenfunktionen [Wyb65, S. 40]. Es ist jedoch möglich, die Radialterme der Gesamtenergiematrix als Parameter zu behandeln und durch Anpassung der theoretischen Resultate an experimentelle optische  $f$ - $f$ -Absorptionsspektren von SE-Verbindungen zu bestimmen. Gerken hat von Carnall et al. [Car68] publizierte Radialparameter verwendet. Die von ihm erhaltenen  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ -Photoemissionsintensitäten zeigt Tab. 4.1 für die in dieser Arbeit untersuchten Lanthanide Samarium, Dysprosium und Ytterbium, jeweils für das trivalente und divalente Ion. Der Fall  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$  (metallisches Ytterbium,  $\text{Yb}^{2+}$ ) ist trivial, es gibt nur die beiden Endzustände  ${}^2F_{5/2}$  und  ${}^2F_{7/2}$ . Bei den

<sup>†</sup>Zum gruppentheoretischen Hintergrund dieser Quantenzahlen s. etwa [Wyb65].

$4f^5 \rightarrow 4f^4$					
$W$	$U$	$\nu$	${}^{2S+1}L_J$	$E_{0,i}$ [eV]	$I_i$
(111)(20)	4	4	${}^5D_0$	3.7045	0.1581
(111)(20)	4	4	${}^5D_1$	3.7654	0.2206
(111)(10)	4	4	${}^5F_1$	1.5247	0.1765
(111)(20)	4	4	${}^5D_2$	3.8641	0.0764
(111)(20)	4	4	${}^5G_2$	2.2017	0.5020
(111)(10)	4	4	${}^5F_2$	1.5760	0.2730
(211)(21)	4	4	${}^3G_3$	2.6040	0.0856
(111)(20)	4	4	${}^5G_3$	2.2510	0.4762
(111)(10)	4	4	${}^5F_3$	1.6802	0.0829
(111)(20)	4	4	${}^5G_4$	2.4897	0.1085
(211)(30)	4	4	${}^3H_4$	2.1359	0.0226
(111)(20)	4	4	${}^5I_4$	0.0000	1.9381
(111)(20)	4	4	${}^5I_5$	0.1832	0.7728
(111)(20)	4	4	${}^5I_6$	0.3827	0.0476

$4f^6 \rightarrow 4f^5$					
$W$	$U$	$\nu$	${}^{2S+1}L_J$	$E_{0,i}$ [eV]	$I_i$
(211)(30)	5	5	${}^4P_{5/2}$	4.0663	0.0354
(110)(11)	5	5	${}^6P_{5/2}$	3.4330	0.2679
(110)(11)	5	5	${}^6P_{5/2}$	2.9791	0.4745
(211)(21)	5	5	${}^4F_{5/2}$	2.7364	0.0165
(110)(10)	5	5	${}^6F_{5/2}$	0.8813	1.5167
(110)(11)	5	5	${}^6H_{5/2}$	0.0000	1.3743
(110)(11)	5	5	${}^6P_{7/2}$	3.2910	0.0249
(110)(10)	5	5	${}^6F_{7/2}$	0.9863	0.4233
(110)(11)	5	5	${}^6H_{7/2}$	0.1285	1.8309

Tabelle 4.1a: Theoretische  $4f$ -Multipletts von Samarium

Energielagen und Intensitäten der Endzustandsmultipletts für Übergänge  $4f^5 \rightarrow 4f^4$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ) und  $4f^6 \rightarrow 4f^5$  ( $\text{Sm}^{2+}$ ). Weitere Erläuterungen s. Tab. 4.1b.

$4f^9 \rightarrow 4f^8$						$4f^{10} \rightarrow 4f^9$					
$W$	$U$	$\nu$	$^{2S+1}L_J$	$E_{0,i}$ [eV]	$I_i$	$W$	$U$	$\nu$	$^{2S+1}L_J$	$E_{0,i}$ [eV]	$I_i$
(210)(21)	6	5	$^5F_4$	4.3759	0.0409	(211)(21)	5	4	$F_{9/2}$	2.6050	0.3033
(210)(21)	6	5	$^5D_4$	2.5045	0.4154	(110)(10)	5	6	$F_{9/2}$	1.1174	0.1997
(100)(10)	6	7	$F_4$	0.4045	0.1539	(110)(11)	5	6	$H_{9/2}$	0.9424	0.0428
(111)(10)	4	5	$F_5$	8.0699	0.0105	(211)(21)	5	4	$G_{11/2}$	6.1565	0.0272
(210)(20)	6	5	$G_5$	5.2199	0.0433	(211)(20)	5	4	$G_{11/2}$	4.3673	0.0404
(210)(21)	6	5	$F_5$	4.3078	0.2685	(211)(11)	5	4	$H_{11/2}$	4.2120	0.0138
(210)(21)	6	5	$G_5$	3.5028	0.0573	(211)(30)	5	4	$G_{11/2}$	2.8184	0.4920
(100)(10)	6	7	$F_5$	0.2505	0.5778	(110)(10)	5	6	$F_{11/2}$	0.9499	0.7590
(221)(31)	6	3	$I_6$	6.0375	0.0137	(110)(11)	5	6	$H_{11/2}$	0.7101	0.2441
(221)(31)	6	3	$H_6$	5.8580	0.0109	(111)(20)	3	4	$I_{13/2}$	9.4050	0.0120
(210)(20)	6	5	$G_6$	5.0630	0.4286	(221)(31)	5	2	$I_{13/2}$	6.7236	0.0125
(210)(11)	6	5	$H_6$	4.0594	0.0241	(211)(11)	5	4	$H_{13/2}$	6.2930	0.0266
(210)(21)	6	5	$G_6$	3.4414	0.3686	(211)(30)	5	4	$H_{13/2}$	5.9177	0.0266
(100)(10)	6	7	$F_6$	0.0000	1.7419	(211)(20)	5	4	$I_{13/2}$	5.3287	0.0216
(111)(20)	4	5	$I_7$	8.0008	0.0560	(211)(21)	5	4	$K_{13/2}$	4.1767	0.0317
(221)(30)	6	3	$I_7$	7.7136	0.0128	(211)(11)	5	4	$H_{13/2}$	4.1649	0.1279
(221)(31)	6	3	$K_7$	6.3025	0.0217	(211)(30)	5	4	$I_{13/2}$	3.2680	0.1015
(210)(21)	6	5	$H_7$	5.8097	0.3456	(110)(11)	5	6	$H_{13/2}$	0.4257	0.6307
(221)(31)	6	3	$K_7$	5.5909	0.0433	(111)(20)	3	4	$I_{15/2}$	9.2255	0.1093
(210)(21)	6	5	$K_7$	5.1427	0.0106	(211)(30)	5	4	$K_{15/2}$	6.8926	0.0215
(210)(20)	6	5	$I_7$	4.5570	0.0274	(221)(30)	5	2	$K_{15/2}$	6.1742	0.0196
(210)(11)	6	5	$H_7$	3.9107	0.3837	(211)(20)	5	4	$I_{15/2}$	5.1511	0.1131
(210)(21)	6	5	$L_7$	3.6192	0.0724	(211)(21)	5	4	$K_{15/2}$	3.9883	0.0250
(221)(31)	6	3	$L_8$	7.9523	0.0249	(211)(30)	5	4	$I_{15/2}$	3.0013	0.6888
(111)(20)	4	5	$I_8$	7.7813	0.3991	(110)(11)	5	6	$H_{15/2}$	0.0000	2.1067
(210)(21)	6	5	$K_8$	5.0534	0.1230	(221)(21)	5	2	$L_{17/2}$	6.9797	0.0262
(210)(20)	6	5	$I_8$	4.3670	0.4670	(211)(30)	5	4	$K_{17/2}$	6.6976	0.0815
(210)(21)	6	5	$L_8$	3.6057	0.1049	(211)(30)	5	4	$M_{17/2}$	3.8207	0.1345
(210)(21)	6	5	$K_9$	4.8361	0.8905	(211)(21)	5	4	$K_{17/2}$	3.2594	0.8551
(210)(21)	6	5	$L_9$	3.5206	0.3457	(211)(21)	5	4	$L_{19/2}$	3.9812	0.3025
(210)(21)	6	5	$L_{10}$	3.3584	1.3589	(211)(30)	5	4	$M_{19/2}$	3.3653	0.9105
						(211)(30)	5	4	$M_{21/2}$	3.2564	1.3334

Tabelle 4.1b: Theoretische  $4f$ -Multipletts von Dysprosium

Energielagen und Intensitäten der Endzustandsmultipletts für Übergänge  $4f^9 \rightarrow 4f^8$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) und  $4f^{10} \rightarrow 4f^9$  ( $\text{Dy}^{2+}$ ) in intermediärer Kopplung nach [Ger82]. Intensitäten kleiner 0.01 sind vernachlässigt. Als Anfangszustand wurde jeweils die Eigenfunktion mit der niedrigsten Energie (Grundzustand) verwendet, die Energie der entsprechenden Endzustandslinie willkürlich gleich Null gesetzt, da nur die relative Lage der Multiplettlinien von Interesse ist. Nur der Hauptbeitrag der Reihe Gl. 4.3 zu den Endzuständen wurde angegeben. [Ger82] listet überdies die Eigenfunktionen der Anfangszustände vollständig auf.

$4f^{13} \rightarrow 4f^{12}$					
$W$	$U$	$\nu$	$2S+1L_J$	$E_{0,i}$ [eV]	$I_i$
( 0)( 0)	0	0	$^1S_0$	9.8428	0.0900
(110)(11)	2	2	$^3P_0$	4.3932	0.1600
(110)(11)	2	2	$^3P_1$	4.4752	0.3750
(110)(11)	2	2	$^3P_2$	4.7101	0.2872
(200)(20)	2	2	$^1D_2$	3.4503	0.7502
(110)(10)	2	2	$^3F_2$	1.8491	0.8376
(110)(10)	2	2	$^3F_3$	1.7739	0.8750
(200)(20)	2	2	$^1G_4$	2.6250	0.2199
(110)(11)	2	2	$^3H_4$	1.5520	0.9373
(110)(10)	2	2	$^3F_4$	0.6955	2.2177
(110)(11)	2	2	$^3H_5$	1.0151	1.3750
(200)(20)	2	2	$^1I_6$	4.3002	1.7617
(110)(11)	2	2	$^3H_6$	0.0000	3.1133

Tabelle 4.1c: Theoretisches  $4f$ -Multiplett trivalenten Ytterbiums

Energielagen und Intensitäten des Endzustandsmultiplikts für Übergänge  $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ).

tabellierten Endzuständen wurde nur der  $LS$ -Basisvektor mit dem höchsten Gewicht in der vollständigen Eigenfunktion nach Gl. 4.3 angegeben.

Um einen Vergleich mit realen XP-Spektren zu ermöglichen, hat Gerken die Multipletlinien zunächst mit Doniach-Sunjic-Profilen und anschließend zur Simulation der experimentellen Auflösung mit Gaußkurven gefaltet. Doniach-Sunjic-Profile sind asymmetrische Lorentzkurven zur Modellierung der Linienprofile *metallischer* Proben. Für Isolatoren stellen hingegen symmetrische Doniach-Sunjic- bzw. Lorentzkurven eine bessere Näherung der Linienform dar. Für Experimente mit unmonochromatisierter Al- bzw. Mg  $K\alpha$ -Strahlung ist ferner die von Gerken angenommene Halbwertsbreite seiner Gaußkurve  $\Gamma = 0.2\text{eV}$  zu klein, sodaß die Faltung mit von [Ger82] abweichenden Werten des Asymmetrieparameters  $\alpha = 0$  sowie  $\Gamma = 0.9\text{eV}$  (S. 8) wiederholt wurde (Abb. 4.1). Außerdem wurde die Energieskala analog Gerken um einen Faktor  $\xi$  gespreizt, um die höhere Ladung des in Photoemission entstehenden Endzustandes  $4f^{n-1}$  gegenüber den Intrabandabsorptionsexperimenten [Car68] (Endzustand  $4f^n$ ), denen die radialen Energieparameter zur Diagonalisierung entnommen wurden, zu berücksichtigen. Bei den hier untersuchten Ln-Fluoriden ist außerdem die im Bereich der  $\text{Ln}^{3+}$   $4f$ -Multiplikts zusätzlich auftretende Valenzbandemission zu beachten (Abschnitt 4.3.2).

Wie sich herausstellte, wurde die Auflösung der Multipletstrukturen wie in Abb. 4.1 auch in Detailspektren nicht ganz erreicht. Versuche mit Durchlaßenergien  $E_D < 25\text{eV}$  zeigten, daß die Spektrometerrauflösung hierbei nicht der begrenzende Faktor war. Die Phononen-

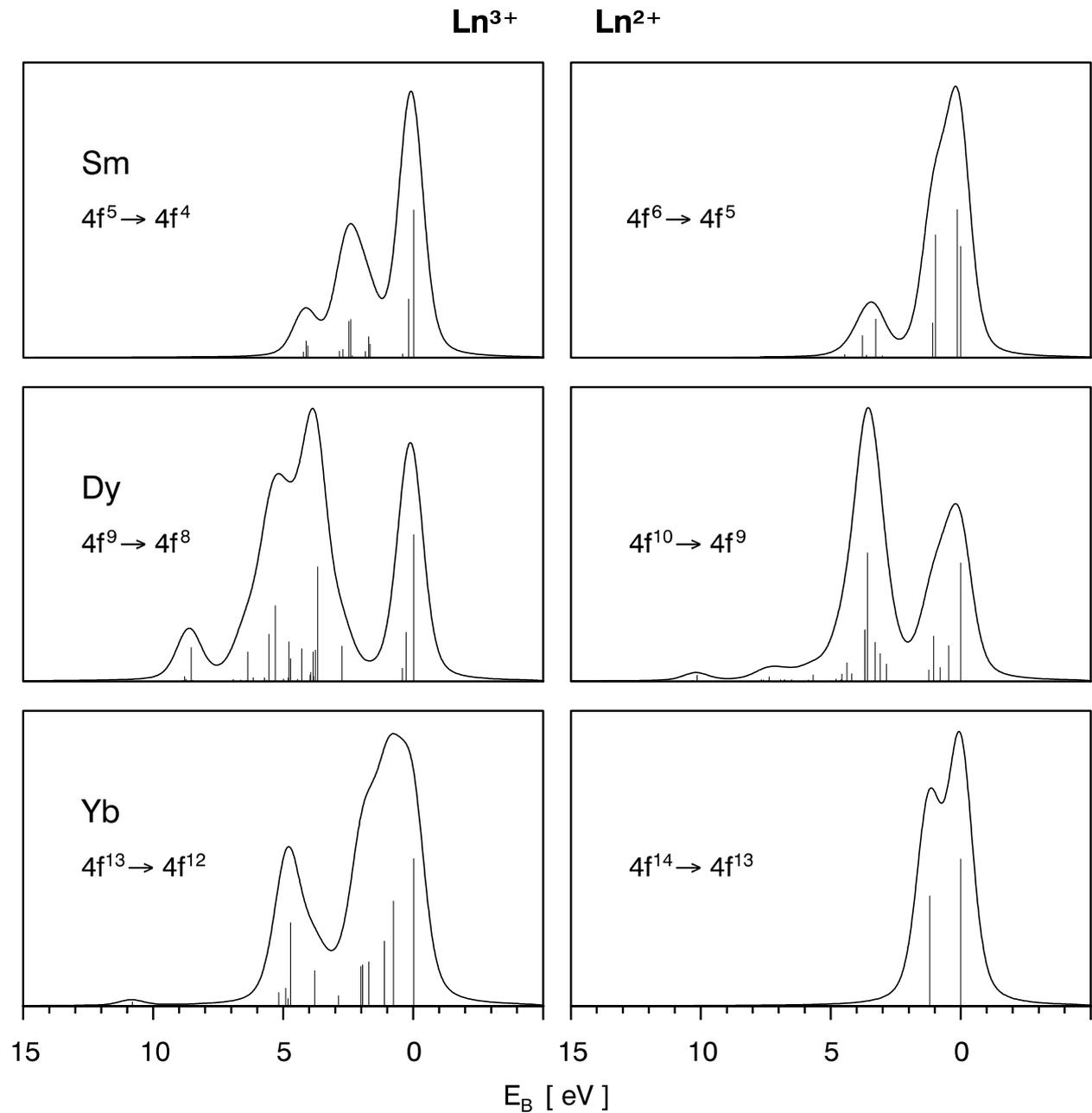


Abb. 4.1: Theoretische Ln $4f$ -Spektren in intermediärer Kopplung

Theoretische Ln $4f$ -Multiplettprofile nach Tab. 4.1 für Sm, Dy und Yb, jeweils trivalente (links) und divalente (rechts) Ionenkonfiguration. Multiplettlinien Tab. 4.1, Energieskala um Faktor  $\xi = 1.1$  gestreckt und mit Doniach-Sunjic-Kurven,  $\gamma = 0.2\text{eV}$ ,  $\alpha = 0$ , sowie zur Simulation der experimentellen Auflösung mit Gaußkurve, Halbwertsbreite  $\Gamma = 0.9\text{eV}$  gefaltet. Das Yb $4f^{14}$ -Dublett besteht aus den um  $\Delta E = 1.2\text{eV}$  verschobenen  ${}^2F_{5/2}$ - und  ${}^2F_{7/2}$ -Linien im Intensitätsverhältnis 3:4.

verbreiterung der Spektrallinien polarer Substanzen [Cit74] und Lebensdauer-effekte kommen als Ursache dieses Befundes in Betracht. So haben Wertheim et al. für die  $4f$ -Linien der trivalenten Thulium- und Samariummultipletts von  $\text{TmSe}$  und  $\text{SmB}_6$  deutlich gegenüber den entsprechenden Werten der zugehörigen divalenten Spektren erhöhte Lebensdauerbreiten angegeben [Wer80], was unseren Meßergebnissen von Ytterbium- und Samariumfluoridfilmen entspricht (vgl. Abb. 4.18, S. 57, Abb. 5.26, S. 102).

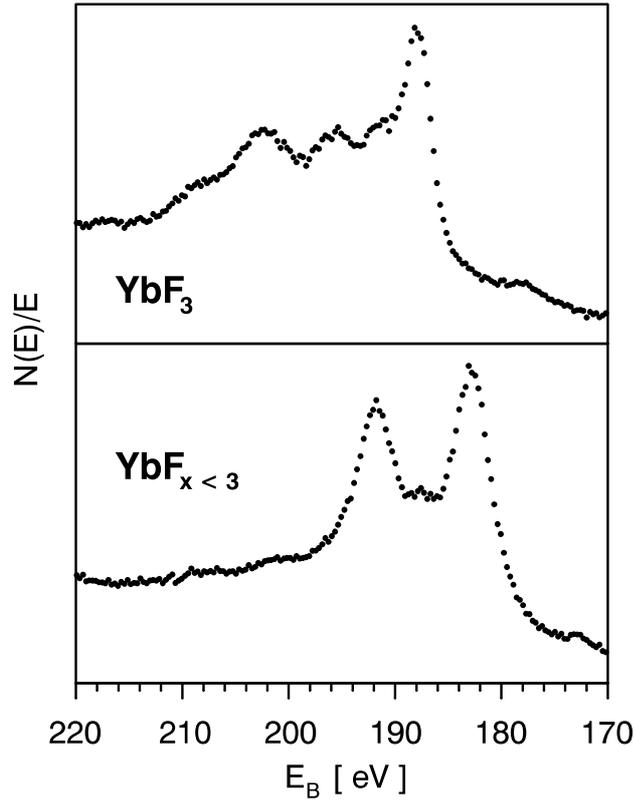


Abbildung 4.2: Yb  $4d$ -Spektren

Yb  $4d$ -Detailspektren, Anregung mit Al  $K\alpha$ .

Oben:  $4d^{10} \rightarrow 4d^9(4f^{13})$   $\text{YbF}_3$ , unten: überwiegend  $4d^{10} \rightarrow 4d^9(4f^{14})$ , 80%  $\text{Yb}^{2+}$ , 20%  $\text{Yb}^{3+}$ . Bei abgeschlossener  $4f$ -Schale ( $\text{Yb}^{2+}$ ) tritt das normale  $4d$ -Dublett hervor, bei offener  $4f$ -Schale ( $\text{Yb}^{3+}$ ) wird ein Multiplett beobachtet.

Da bei Ionisation einer abgeschlossenen Elektronenschale alle sich aus der Kopplung von Spin und Bahn des Loches mit der offenen  $4f$ -Schale ergebenden Zustände gebildet werden, weisen auch Spektren anderer Niveaus komplizierte Multiplettstrukturen auf. Dies betrifft besonders die Emission der  $4d$ -Schale, die der  $4f$ -Schale ähnliche Bahndimensionen besitzt. Zusammen mit der starken Überschneidung der  $4d$ -Spektren von  $\text{Ln}^{3+}$ - und  $\text{Ln}^{2+}$ -Ionen erschwert dies die Trennung beider Anteile stark (Abb. 4.2). Wesentlich besser geeignet zu diesem Zweck sind ungeachtet der überlappenden Valenzbandemission insbesondere bei Ytterbium die  $4f$ -Spektren selbst, und für die quantitative Analyse wurden daher trotz ihres etwas geringeren Photoionisationsquerschnittes (Abb. 2.4) ausschließlich diese benutzt.

Die Möglichkeit, die  $\text{Ln}^{3+}$ - und  $\text{Ln}^{2+}$ -Konzentrationen einzeln zu messen, erlaubt es,  $\text{LnF}_x$ -Filmen eine mittlere Valenz  $\bar{V}_{\text{Ln}}$  zuzuordnen gemäß

$$\bar{V}_{\text{Ln}} = \frac{3 \text{Ln}^{3+} + 2 \text{Ln}^{2+}}{\text{Ln}^{3+} + \text{Ln}^{2+}}. \quad (4.4)$$

Ein Film mit gleichen Anteilen von  $\text{Ln}^{3+}$ - und  $\text{Ln}^{2+}$ -Ionen hätte demzufolge eine mittlere Valenz  $\bar{V}_{\text{Ln}} = 2.5$ , wobei die einzelnen Ionen natürlich ihre stabilen Wertigkeiten 3 oder 2

behielten: Zeitliche Valenzfluktuationen *eines* Ions (homogene gemischte Valenz) sind zwar zu langsam, um mit XPS direkt aufgelöst zu werden (man erhält lediglich „Momentaufnahmen“ des aktuellen Valenzzustandes), bei den hier untersuchten stark ionischen Salzen aber auch nicht zu erwarten und mit den festgestellten Abständen der  $\text{Ln}^{2+} 4f$ -Multipletts von der Fermienergie praktisch auszuschließen [Wer80].

## 4.2 Untergrundabzug

Neben den Intensitätspeaks bei den Bindungsenergien der Elektronenniveaus enthält ein Photoelektronenspektrum einen Untergrund von Elektronen, die nach ihrer Freisetzung im Innern der Probe auf ihrem Weg zu deren Oberfläche Energieverluste unterschiedlicher Größe durch inelastische Streuung erleiden und infolgedessen im Spektrum innerhalb eines weiten Energieintervalles auf der niederenergetischen Seite des ursächlichen Photopeaks nachgewiesen werden. Dieser, i.a. bereits im Bereich des primären Peaks auftretende Untergrund muß separiert werden, bevor Aussagen über die ursprüngliche Form, Intensität und Lage des ersten getroffen werden können. Die größte Näherung, die man zu diesem Zweck machen kann, besteht darin, den tatsächlichen (unbekannten) Untergrundverlauf im Peakbereich durch eine Gerade zwischen zwei Punkten A und B des Spektrums rechts und links des betrachteten Peaks zu ersetzen. Wie Bishop gezeigt hat, kann die Verwendung dieser simplen Methode in Fällen mehrerer, dicht beieinander liegender Emissionslinien die Peakintensität je nach Wahl der Punkte A und B jedoch um bis zu 33% über- bzw. 24% unterschätzen [Bri90, S. 235]. Genau dieser Fall eng benachbarter Peaks liegt bei den sich über einen Energiebereich von ca. 5–12eV (Abb. 4.1) erstreckenden Ln 4f-Multipletts vor, wobei zudem im Rahmen der vorliegenden Untersuchung zwei dicht aneinander grenzende bzw. überlappende Multipletts der Ionen  $\text{Ln}^{3+}$  und  $\text{Ln}^{2+}$  auszuwerten waren, sodaß der „straight line“ Untergrundabzug hierfür nicht in Betracht kam.

Nachdem sich die obige Näherung in vielen Fällen als zu grob erwiesen hatte, sind eine Reihe alternativer Verfahren zur Berechnung besser geeigneter Repräsentationen des tatsächlichen Untergrundes bei vertretbarem Arbeitsaufwand entwickelt worden (z. B. [Shi72, Mad76, Bur83, Wer95]). Wir wollen hier den Ansatz von Tougaard näher betrachten: Bezeichne  $F(E_0, z) dE_0 dz$  den Fluß in der Probentiefe  $[z, z+dz]$  mit der Energie  $[E_0, E_0+dE_0]$  in den Raumwinkel des Detektors angeregter Elektronen,  $J(E)$  die Anzahl der pro Sekunde und Energieeinheit von der Probenoberfläche in den vom Detektor erfaßten Raumwinkel austretenden Elektronen (einschließlich der gestreuten,  $E \leq E_0$ ),  $\theta$  den Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Detektor,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung und  $K(T)$  den differentiellen Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuung unter Energieverlust  $T$ , so erhält man für eine exponentielle Tiefenverteilung von

Elektronenemittern  $f(z) = c \exp(-z/L)$  [Tou82, Tou84, Tou90]

$$cF(E) = \frac{1}{\cos \theta} \left[ \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{\cos \theta}{L} \right) J(E) - \int_E^{\infty} J(E') K(E' - E) dE' \right] \quad (4.5)$$

(die Abschwächung der anregenden Röntgenstrahlung spielt bei den in der XPS verwendeten Quantenenergien innerhalb der Austrittstiefe der Photoelektronen keine Rolle). Diese Formel für den Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen in XP-Spektren ist *exakt*, solange elastische Streuprozesse vernachlässigt werden können, wovon Tougaard in der Umgebung der primären Energie  $E_0$  der Photoemissionslinie bei kleinen Verlusten  $T$  ausgeht. Wie Monte-Carlo Rechnungen gezeigt haben, bleibt der Tougaardsche Ansatz bei einer experimentellen Geometrie wie in Abschnitt 3.1 unter Berücksichtigung der elastischen Streuung anwendbar, während bei anderen Versuchsanordnungen infolge der räumlichen Anisotropie der Photoemission elastische Streuprozesse signifikante Abweichungen des Untergrundes vom Verlauf nach Gl. 4.5 verursachen, die mit neueren Berechnungsverfahren erfaßt werden können [Wer95].

Der Anteil von Mehrfachstreuprozessen am Gesamtuntergrund wird mit Gl. 4.5 korrekt beschrieben, obwohl  $K(T)$  der Wirkungsquerschnitt für Einfachstreuung ist — im Integranden steht  $J(E')$ , nicht  $F(E')$ ! Da der Untergrund eines Photopeaks in der Regel nur über ein relativ kleines Energieintervall  $\Delta E$  benötigt wird, wurde bei der Herleitung von Gl. 4.5 von der vergleichsweise schwachen Abhängigkeit von  $K$  von der Elektronenenergie  $E$  abgesehen und  $K(E, T) \approx K(T)$  angesetzt.

Bei Kenntnis der inelastischen freien Weglänge  $\lambda$  kann die Untergrundberechnung nach Gl. 4.5 zur Bestimmung der Dicke  $L$  dünner Schichten eingesetzt werden, indem man die endliche Breite des Primärpeaks ausnutzt und  $L$  in Gl. 4.5 so justiert, daß sich innerhalb eines Bereiches  $\Delta E$  ca. 30–80 eV unterhalb der Peakenergie  $E_0$   $F(E_i) \approx 0$  ergibt. Selbst komplizierte Tiefenverteilungen, wie eine Fremdschicht in der Tiefe  $[z_0, z_1]$  einer Probe oder überlappende Peaks zweier Elemente mit unterschiedlichen Tiefenverteilungen lassen sich mit entsprechend erweiterten Algorithmen behandeln [Tou90, Han91]. Umgekehrt kann bei Kenntnis von  $L$  die Weglänge  $\lambda$  nach Gl. 4.5 aus dem XP-Spektrum abgeschätzt werden. Wenn man jedoch auf diese beiden Möglichkeiten verzichten kann — bei der Analyse dicker Schichten  $L \gg \lambda \equiv L \rightarrow \infty$  fällt der Summand  $1/L$  sowieso heraus — besitzt Gl. 4.5 die attraktive Eigenschaft, daß in diesem Fall die *absolute* Größe von  $K(T)$  nicht mehr benötigt wird, sondern nur dessen *Verlauf*. Dieser soll jetzt bestimmt werden.

### 4.2.1 Der „universelle“ inelastische Streuquerschnitt

Der Fehler von  $\lambda$ , der i.a. 10% und mehr betragen kann (Abschnitt 4.4.2) geht nach Gl. 4.5 lediglich in die Bestimmung von  $L$  ein. Demgegenüber beeinflußt der Verlauf des differentiellen Streuquerschnitts  $K$  in Abhängigkeit von  $T$  Form und Fläche des Photopeaks in  $cF(E)$ . Es

ist naheliegend, die Elektronenverlustspektroskopie (EELS) einzusetzen, bei der die Energieverluste eines monoenergetischen Elektronenstrahls mit hoher Auflösung (z. B. 0.05 eV [Dan70]) und über einen weiten Bereich von Verlusten  $T$  bestimmt werden können, um die erforderliche Kenntnis von  $K(T)$  zu gewinnen. Zur Durchstrahlung mechanisch stabiler Proben sind schnelle Elektronen ( $E_0$  einige 10 keV) erforderlich (FEELS), während der Bereich kleinerer Primärenergien (in dem auch die in der XPS auftretenden Elektronenenergien liegen) nur in Reflektion (REELS) direkt vermessen werden kann.

Anhand von Daten, die C. Wehenkel und B. Gauthé [Weh74, Weh75] mittels der Durchstrahlung dünner Folien der Metalle Ag, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti und V mit schnellen Elektronen (Primärenergie  $E_0 = 35$  keV) gewonnen hatten, legte Tougaard [Tou87] dar, daß trotz einzelner, für das jeweilige Metall typischer Details der generelle Verlauf der Verlustfunktion für alle diese Metalle ähnlich ist und folgerte, daß  $\lambda(E) \cdot K(E, T)$  für Übergangsmetalle generell nur schwach von der Energie  $E$  sowie dem jeweiligen Material abhängen sollte. Infolgedessen schlug er vor, für die Berechnung des Untergrundes in XPS, wo feinere Details des inelastischen Elektronenspektrums durch Mehrfachstreuung und die vergleichsweise große Breite  $\Delta E_0$  der Energieverteilung der Primärelektronen verschmiert werden,  $\lambda(E) \cdot K(E, T)$  durch eine „universelle“, von  $E$  unabhängige Funktion

$$A(T) = \frac{BT}{(C + T^2)^2} \quad (4.6)$$

zu approximieren. Durch einen Fit an die Funktion  $\langle \lambda_{M,E} \cdot K_{M,E}(T) \rangle$ , die sich durch Mittelung über die drei Metalle  $M = \text{Ag, Au und Cu}$  und über Energien  $E = 300, 400, \dots, 1500$  eV ergab, wurden die optimalen Werte für  $B$  und  $C$  zu  $B = 2866 \text{ eV}^2$  und  $C = 1643 \text{ eV}^2$  bestimmt. Bei der praktischen Berechnung des Untergrundes nach Gl. 4.5 können Ungenauigkeiten bei der Korrektur der Meßspektren um die Analysatortransmissionsfunktion, infolge der Vernachlässigung der elastischen Streuung, sowie beim Abzug des Untergrundanteils von weit entfernt liegenden Emissionslinien höherer Energie (sowie der Näherung Gl. 4.6 selbst) durch Anpassung von  $B$  ausgeglichen werden. Eine Analyse an einer Reihe von homogenen Proben unterschiedlicher Materialien ergab  $B = 2900 \text{ eV}^2 \pm 10\%$  [Jan92]. Der in der vorliegenden Arbeit an  $\text{YF}_x$ -,  $\text{DyF}_x$ - und  $\text{YbF}_x$ -Schichten gefundene Wert  $B = 3200 \text{ eV}^2$  fällt ebenfalls noch in diesen Rahmen.

Die Bedeutung von Gl. 4.6 für die Anwendbarkeit des Untergrundabzuges nach Tougaard in der routinemäßigen Analysearbeit mittels XPS, in der i.a. weder die Zeit noch die apparative Ausstattung zur Verfügung steht, für jede Probe und jede Peakenergie ein EEL-Spektrum aufzunehmen, liegt auf der Hand. In der Tat sind zwischenzeitlich eine Reihe von XPS-Untersuchungen unterschiedlicher Materialien publiziert worden, in denen Gl. 4.6 mit Vorteil verwendet wurde. Eine bekannte Ausnahme bilden Substanzen (etwa Mg, Si, Al), deren Verlustspektrum durch eine schmale Verteilung bei der Plasmonenenergie dominiert wird, also von der Form 4.6 deutlich abweicht. Demgegenüber kann die „universelle“ Form 4.6

des Wirkungsquerschnitts in anderen Fällen sogar zu besseren Ergebnissen führen, als die explizite Ausmessung von  $K(T)$  mittels REELS [Jan92]. Als Ursache für diesen überraschenden Befund werden die unterschiedlichen Geometrien bei der EELS und der XPS angeführt: Während bei der XPS die Photoelektronen im Innern der Probe freigesetzt werden, müssen sie bei der EELS von außen zugeführt werden und passieren die Probenoberfläche demzufolge zweimal. Daher werden Oberflächenanregungszustände in beiden Spektroskopien mit unterschiedlichem Gewicht abgebildet. Zudem kann in REEL-Spektren die Interferenz des eingeschossenen Elektrons mit dem reflektierten eine Rolle spielen [Yub92], sodaß die Fehler bei der Berechnung des Streuquerschnitts aus EEL-Spektren u.U. größer werden, als die Abweichungen von Gl. 4.6 von dem in der XPS relevanten Verlauf von  $K(T)$ . Andererseits zeigen jüngere Untersuchungen am Ni  $2p$ -Niveau, daß für dieses Metall besser die durch EELS vermessene Form von  $K(T)$  benutzt werden sollte [Hüf95].

Tougaard selbst hat in seinem letzten Übersichtsartikel für die schon erwähnten Substanzen mit einer scharf definierten Plasmonenstruktur sowie für Polymere jeweils eigene „universelle“ Wirkungsquerschnitte mit 3 Parametern vorgeschlagen und die Verwendung der alten „universellen“ Form (mit 2 Parametern) für Übergangsmetalle und deren Oxide [Tou97]. Tatsächlich existiert eine Arbeit von Scharfschwerdt u.a., in der Gl. 4.5, 4.6 für die Quantifizierung von XP-Spektren der Isolatoren NiO, CoO und MnO herangezogen wurden [Sch92].

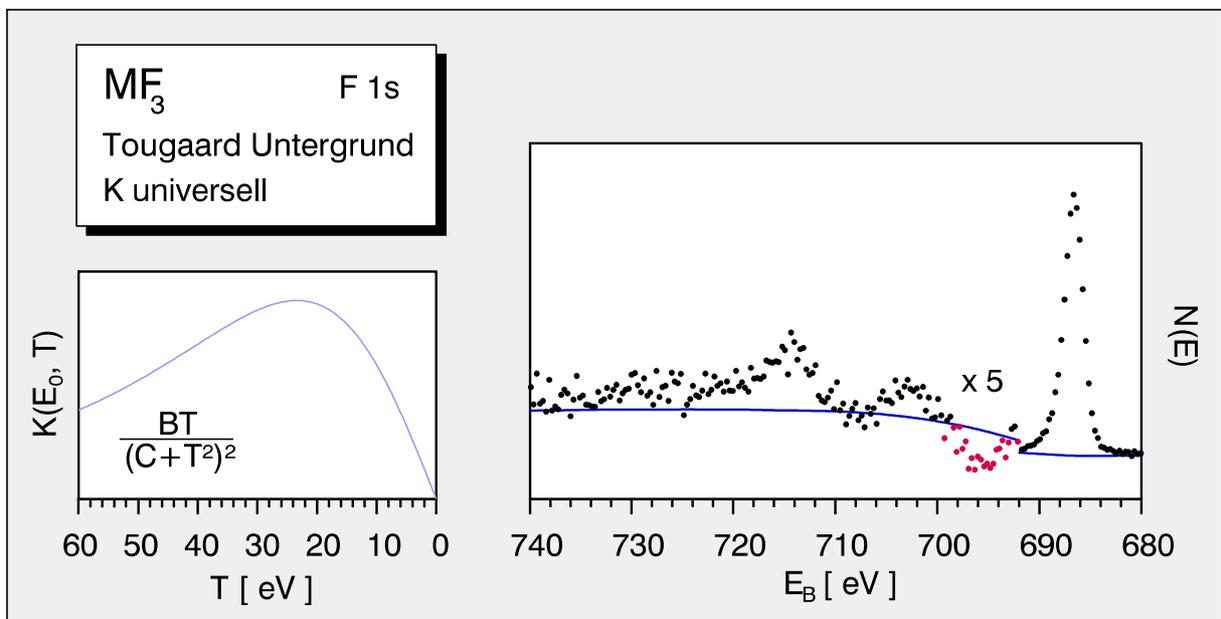


Abb. 4.3: Tougaard Untergrund mit  $K_{\text{universell}}(T)$

links: universelle Form Gl. 4.6 von  $K(T)$ , rechts: XP-Standardspektrum einer dicken ( $d \approx 3600 \text{ \AA} \rightsquigarrow L \approx \infty$ ) *in situ* präparierten Ytterbiumfluoridschicht im Bereich der F  $1s$ -Emission. Anregung mit  $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$  (Mg  $K\alpha$ ). Blaue Linie: mit Gl. 4.5, 4.6 berechneter Untergrund.

Bereits die ersten Versuche mit XP-Spektren von SE-Fluoriden zeigten jedoch, daß die Verwendung der einfachen Form 4.6 für  $K(T)$  bei diesen Isolatoren mit großer Bandlücke problematisch ist: Insbesondere im Bereich  $T \approx E_G$  ( $E_G$ : Bandlücke) kam es zu unphysikalischen Werten  $cF(E) < 0$ , was zu verzerrten Formen der Photopeaks und Problemen bei deren Flächenbestimmung führte (Abb. 4.3).

Bei einem Blick auf FEELS-Spektren, die Wehenkel et al. [Cuk80] u.a. von dünnen  $\text{DyF}_3$ -Filmen aufgenommen haben (Abb. 4.4, unten), wird klar, daß dieses Mißverhalten eindeutig durch die Überschätzung von  $K(T)$  durch Gl. 4.6 im Bereich  $T \leq E_G$  verursacht wird: Die „universelle“ Form Gl. 4.6 von  $K(T)$  steigt für  $T > 0\text{eV}$  sofort an (Abb. 4.3, links), ein metalltypisches Verhalten, das im Gegensatz zu seinem Fluorid das Energieverlustspektrum metallischen Dysprosiums durchaus treffend wiedergibt (Abb. 4.4, oben).

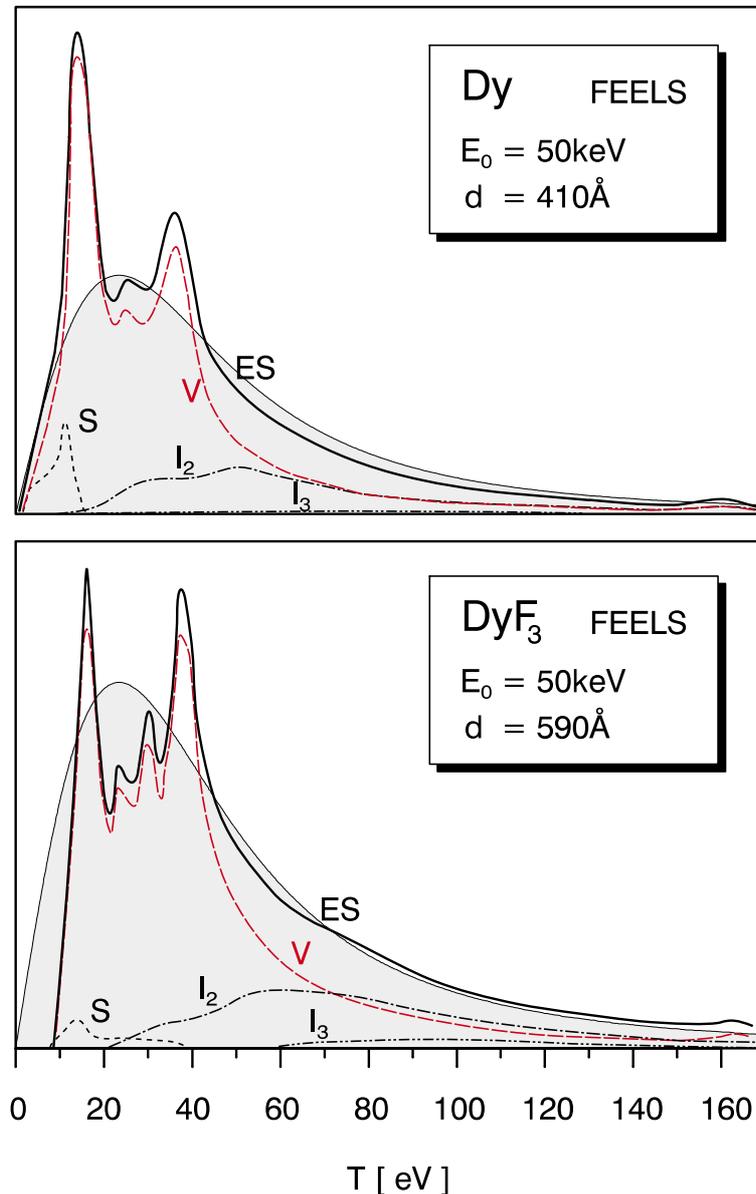


Abbildung 4.4:

FEELS an Dy und  $\text{DyF}_3$

Zerlegung in die einzelnen Komponenten des Verlustspektrums  $ES$ : Oberflächenverluste  $S$ , Volumen-Einfachstreuung  $V$ , Doppelstreuung  $I_2$  und Dreifachstreuung  $I_3$  (aus [Cuk80]). Intensität in relativen Einheiten.

Grau:  $K(T)$  nach Gl. 4.6 zum schematischen Vgl. auf etwa gleiche Größe skaliert.

Im EEL-Spektrum von DyF<sub>3</sub> fällt hingegen die für Isolatoren charakteristische Bandlücke auf, gefolgt von einem im Vergleich zu elementarem Dysprosium entsprechend steileren Anstieg der Verlustintensität ab  $T > 8\text{eV}$ . Da in dem Bereich  $T \leq E_G$  der Bandlücke überhaupt keine inelastische Streuung gemessen wird, steht zudem hier der Mechanismus der Mehrfachstreuung nicht zur Verfügung, der helfen könnte, durch Verschmieren der Lücke in XP-Spektren die Übereinstimmung mit dem „universellen“ Streuquerschnitt Gl. 4.6 zu verbessern. Außerdem fehlen bei den SE-Fluoriden, wie aus optischen Messungen bekannt, Exzitonenzustände samt der zugehörigen inelastisch gestreuten Elektronen in der Lücke [Ols78]. Bei anderen Isolatoren, insbesondere mit kleinerer Bandlücke oder auch bei geringer Auflösung des XP-Spektrums tritt hingegen der „metallische“ Charakter von Gl. 4.6 nicht so auffällig in Erscheinung, wenn man die Ergebnisse von Scharfschwerdt u.a. [Sch92] an NiO, CoO und MnO ( $E_G \approx 4\text{eV}$ , Spektrometerauflösung  $2\text{eV}$ ) zugrunde legt.

Zumindest für die hier untersuchten Fluoridsalze stellte sich jedoch die Frage, ob sich durch Wahl einer realistischeren Form von  $K(T)$  für diese Substanzen bessere Resultate erzielen lassen würden. Es bot sich an, vor der Durchführung eigener Elektronenverlustexperimente zu prüfen, ob hierzu nicht das bereits bekannte Verlustspektrum Abb. 4.4, unten, von DyF<sub>3</sub> verwendet werden könnte. Der nächste Abschnitt wird sich also mit der Berechnung von  $K(T)$  aus FEEL-Spektren befassen.

## 4.2.2 Berechnung von $K(T)$ aus FEEL-Spektren

### Die dielektrische Verlustfunktion

Ein schnelles Elektron (Ladung  $e$ , Primärenergie  $E_0$ , Impuls  $\hbar\vec{k}_0$ ), das ein isotropes polarisierbares Medium mit der komplexen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega, k) = \epsilon'(\omega, k) + i\epsilon''(\omega, k)$  durchfliegt, induziert in diesem ein elektrisches Feld  $E_{\text{pol}}^{\vec{}}$ , das seine weitere Fortbewegung hemmt.  $E_{\text{pol}}^{\vec{}}$  und weiter die Wahrscheinlichkeit  $W(\omega, k)$ , daß dies Elektron beim Durchlaufen der Strecke  $dz$  einen vom Impulsübertrag  $\hbar k$  ( $k = |\vec{k}|$ ) begleiteten Energieverlust  $T = \hbar\omega$  erleidet, lassen sich im Rahmen der dielektrischen Theorie berechnen zu [Gei68] (s. auch die darin angegebenen Originalarbeiten)

$$W(\omega, k) d(\hbar\omega) dk dz = \frac{1}{\pi a_0 E_0} \frac{1}{k} \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon(\omega, k)} \right) d(\hbar\omega) dk dz, \quad (4.7)$$

wobei  $a_0$  der Bohrsche Radius ist. Bei der Herleitung von Gl. 4.7 wurde verwendet, daß der Energieverlust  $T$  klein gegenüber der Primärenergie  $E_0$  ist und vorausgesetzt, daß der Streuwinkel  $\vartheta$ , den der Wellenvektor  $\vec{k}_S = (\vartheta, \varphi, k_0 - k)$  (Kugelkoordinaten) des gestreuten Elektrons mit der  $z$ -Achse  $\vartheta = 0$  einschließt, klein ist. Für die Interpretation von EELS-Experimenten ist allerdings eine andere Form von Gl. 4.7 zweckmäßiger, in der  $k$  durch den direkt meßbaren Streuwinkel  $\vartheta$  ausgedrückt wird. Bei Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse sind  $k$  und  $W$  vom Azimutwinkel  $\varphi$  von  $\vec{k}_S$  unabhängig, der deswegen nicht gemessen werden

muß. Wie sich leicht zeigen läßt, ist die Streuwahrscheinlichkeit durch

$$W(\hbar\omega, \vartheta) d(\hbar\omega) d\Omega dz = \frac{1}{2\pi^2 a_0 E_0} \frac{1}{(\vartheta_T^2 + \vartheta^2)} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon(\omega, k)} \right) d(\hbar\omega) d\Omega dz \quad (4.8)$$

( $d\Omega$ : Raumwinkelelement) gegeben, wobei der Parameter  $\vartheta_T = T/2E_0$  eingeführt wurde. Die Winkelabhängigkeit  $\propto (\vartheta^2 + \vartheta_T^2)^{-1}$  von Gl. 4.8 ist charakteristisch für alle Anregungen im *Volumen* des Mediums. Wegen dieses schnellen Abfalls der Streuwahrscheinlichkeit für Streuwinkel  $\vartheta > \vartheta_T$  wie  $\vartheta^{-2}$  ist die Dispersion  $T(k)$  in Transmissionsexperimenten, in denen  $\vartheta_T$  i.a. sehr klein ist (für  $E_0 = 50\text{keV}$ ,  $T = 10\text{eV}$  folgt z. B.  $\vartheta_T = 0.1\text{ mrad}$ ), für größere Werte von  $k$  ( $k \approx k_0 \cdot \vartheta$  für  $\vartheta > \vartheta_T$ ) kaum zu verfolgen.

Unsere augenblicklichen Bemühungen gelten jedoch dem Faktor  $\operatorname{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$ , der sogenannten dielektrischen Verlustfunktion, die die spezifischen Eigenschaften des durchstrahlten Mediums beschreibt. Da nach Gl. 4.8 die Streuelektronen mit zunehmendem  $T$  und  $\vartheta_T$  über einen immer größeren Streuwinkelbereich verteilt werden, aus dem im Experiment ein endlicher Bereich ausgeschnitten wird, wird in meist in Vorwärtsrichtung  $\vartheta \approx 0$  aufgenommenen EEL-Spektren die Intensität von  $\operatorname{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  im Bereich kleiner Verluste  $\hbar\omega$  betont. Der  $T$ -abhängige Korrekturfaktor, mit dem ein EEL-Spektrum multipliziert werden muß, um zur Energieverlustfunktion zu gelangen, läßt sich angeben als  $1/F_\vartheta(T)$  mit [Kei68]

$$F_\vartheta(T) = \int \frac{f(\vartheta)\vartheta d\vartheta}{\vartheta^2 + \vartheta_T^2},$$

wobei sich die Integration über den jeweils selektierten Streuwinkelbereich erstreckt und  $f(\vartheta)$  die Winkelverteilung der Elektronen angibt, die keinen Energieverlust erlitten haben, also nicht oder nur elastisch gestreut worden sind.

Für die experimentellen Bedingungen, unter denen die Spektren Abb. 4.4 aufgenommen wurden,  $E_0 = 50\text{keV}$ ,  $f(\vartheta) \approx \text{const.}$  über den selektierten Winkelbereich  $\vartheta \in [0, 4]\text{mrad}$  [Weh75, Cuk80], ergibt sich

$$F_\vartheta(T) \propto \int_0^{\vartheta_{\max}} \frac{\vartheta d\vartheta}{\vartheta^2 + \vartheta_T^2} \propto \ln \left( 1 + \frac{\vartheta_{\max}^2}{\vartheta_T^2} \right) \quad (4.9)$$

mit  $\vartheta_{\max} = 4\text{mrad}$ . Bevor man mit Hilfe von Gl. 4.8, 4.9 darangehen kann,  $\operatorname{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  aus dem EEL-Meßspektrum Abb. 4.4 zu extrahieren, müssen noch zwei Mechanismen betrachtet werden, die dessen Verlauf maßgeblich beeinflussen: Mehrfachstreuprozesse und Streuung an der Oberfläche der Probe.

Natürlich gilt Gl. 4.8 auch für solche Elektronen weiter, die bereits einen ersten Energieverlust  $T_1$  in der Probentiefe  $z_1$  erlitten haben, sodaß bei höheren Verlustenergien  $T$  eine mit der Probendicke  $d$  zunehmende Anzahl zwei- und evtl. dreifach gestreuter Elektronen zu erwarten ist, die den Analysator mit Verlusten  $T = T_1 + T_2 + \dots$  und unter entsprechenden Streuwinkeln erreichen. Eine Methode zur Bestimmung dieser Komponenten  $I_2, I_3, \dots$  eines experimentellen Spektrums  $ES$  haben Daniels et al. angegeben [Dan70]. Sie beruht darauf,

zunächst einen Bereich  $T \lesssim 1\text{eV}$  sehr kleiner Verluste zu betrachten, in dem die Anzahl mehrfach gestreuter Elektronen noch vernachlässigbar ist und somit  $I_1 \approx ES$  gilt. Mit der Kenntnis von  $I_1(1\text{eV})$  bezogen auf die Intensität  $I_0$  des gemessenen Peaks der nicht oder nur elastisch gestreuten Elektronen erhält man sodann die Intensitäten  $I_2(2\text{eV})$  der zweimal mit  $T_2 = T_1 = 1\text{eV}$  gestreuten Elektronen und  $I_1(2\text{eV}) = ES(2\text{eV}) - I_2(2\text{eV})$ . In analoger Weise lassen sich  $I_1$  und damit  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  sukzessive für alle höheren Werte  $T$  des Spektrums  $ES$  ausrechnen. Dabei stellt sich heraus, daß Intensitäten  $I_{n>3}$  bei den in der FEELS verwendeten Probendicken i.a. vernachlässigt werden können (vgl. Abb. 4.4).

Neben den nach Gl. 4.8, 4.9 zu berechnenden Verlusten im Volumen des Mediums treten bei realen Proben endlicher Dicke im Bereich niedriger Verlustenergien  $T$  charakteristische Verluste durch Oberflächenanregungen auf, die sowohl eine andere Winkelverteilung besitzen (nämlich etwa  $\propto \vartheta^{-3}$ ), als auch eine kompliziertere Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ . Eine ähnlich wirksame Unterdrückung dieses Oberflächenanteils wie in den Messungen von Daniels et al. unter Ausnutzung der unterschiedlichen Winkelabhängigkeit des Volumen- und Oberflächenverlustes war bei dem in den Experimenten von Cukier, Gauthier und Wehenkel [Cuk80] selektierten Streuwinkelbereich nicht zu erwarten, sodaß das bisher beschriebene Verfahren dahingehend erweitert wurde, den Oberflächenanteil explizit mit zu berücksichtigen [Weh75]. Dazu wurde  $I_1$  in seine Bestandteile Volumen- und Oberflächeneinfachstreuung  $V$  und  $S$  aufgeteilt, d.h.  $ES = V + S + I_2 + I_3$  angesetzt. Vernachlässigt man  $S$  zunächst, kann man  $V = I_1$  auf die schon bekannte Weise berechnen und  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  mit Gl. 4.9. Die bekannte Kramers-Kronig Relation

$$\text{Re}\left(\frac{1}{\epsilon(\omega, k)}\right) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon(\omega', k)}\right) d\omega' \quad (4.10)$$

(Gl. 4.10 gilt unabhängig vom Wert  $k$  (s. z. B. [Gei68, S. 160]),  $\mathcal{P}$  bezeichnet den Hauptwert des für  $\omega = 0$  divergierenden Integrals), berechnet an der Stelle  $\omega = 0$ , kann nun dazu benutzt werden, diese (noch fehlerbehaftete) Verlustfunktion mit Hilfe des Wertes  $\text{Re}(1/\epsilon(0))$  zu normieren. Während bei Metallen  $\text{Re}(1/\epsilon(0)) = 0$  ist, streuen die Literaturangaben für die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(0)$  von isolierenden Materialien erheblich — für SE-Oxide z. B. ca. um den Faktor 3 [Cuk80, Col76]. Für  $\text{DyF}_3$  wurde gemäß Cukier et al.  $\epsilon(0) = 2.56$  angesetzt. Nach Extrapolation der Energieverlustfunktion in die beiden nicht vermessenen Bereiche sehr niedriger Verluste  $T$  — wo die Intensität  $I_0$  des elastischen Peaks das Meßspektrum dominiert — und sehr hoher (s. [Col76, Weh75]), kann man mit Gl. 4.10  $\text{Re}(1/\epsilon)$  errechnen und anschließend  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ . Einerseits folgen mit  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  die optischen Konstanten wie Refraktionsindex  $N$ , Absorptionskoeffizient  $\mu$  usw. Andererseits lassen sich jedoch auch über Gl. 4.8, integriert über den Meßbereich  $0-\vartheta_{\max}$ , und die entsprechende Beziehung für Oberflächenverluste verbesserte Näherungswerte für  $V$  und  $S$  finden. Indem man das ganze Verfahren mit diesen neuen Werten wiederholt, bis sich keine nennenswerten Änderungen von  $S$  und  $V$  bzw.  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  bei aufeinanderfolgenden Iterationsläufen mehr ergeben,

gelangt man zu Werten  $S$  und  $V$ , die das experimentelle Spektrum  $ES$  selbstkonsistent beschreiben. Die Selbstkonsistenz kann auf den Parameter  $I_0$  ausgedehnt werden, indem man den Algorithmus zusätzlich in eine äußere Iterationsschleife einbettet, in der auch die Anteile  $I_2$  und  $I_3$  jeweils neu berechnet werden. Zu den Details der Methode sowie der verwendeten Beziehung zur Berechnung der Oberflächenstreuung  $S$  und der Berücksichtigung relativistischer Effekte s. [Weh75, Krö68].

Angenehmerweise haben Cukier et al. die Bestimmung der zur Berechnung von  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  benötigten Volumenkomponente  $V$  ihrer Spektren bereits erledigt — ebenso die Entfaltung der Verteilung  $J(\Delta E_0)$  des elastischen Peaks —, die resultierenden Spektren aber nur in relativen Einheiten angeben. Dementsprechend wurde Gl. 4.9 nur bis auf konstante Faktoren angegeben. Dies bedeutet allerdings keinen gravierenden Nachteil, denn wenn der Untergrund nicht zur Bestimmung von  $L$  oder  $\lambda$  eingesetzt werden soll, wird nur der Verlauf von  $K(T)$  bzw.  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  benötigt.

### Extrapolation von $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$ in den Bereich $k > 0$

Im Unterschied zur EELS mit einem kollimierten Primärstrahl tragen zur Intensität von XP-Spektren Streuzustände zu allen Winkeln  $\vartheta$  bei. Den gesamten Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuung erhält man unter diesen Bedingungen daher, indem man Gl. 4.7 über alle kinematisch erlaubten Impulstransfers  $k \in [k-, k+]$  mit  $k_{\pm} = \sqrt{2m_e/\hbar^2}(\sqrt{E_0} \pm \sqrt{E_0 - \hbar\omega})$  aufintegriert:

$$K(\hbar\omega) d(\hbar\omega) dz = \frac{1}{\pi a_0 E_0} \int_{k-}^{k+} \frac{dk}{k} \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon(\omega, k)}\right) d(\hbar\omega) dz. \quad (4.11)$$

Ein gravierender Unterschied zu den FEEL-Spektren in Abb. 4.4 besteht bei der XPS in den gegenüber dem dortigen Wert von  $E_0 = 50\text{keV}$  etwa um einen Faktor 40 geringeren Primärenergien der mit Al  $K\alpha$ - oder Mg  $K\alpha$ -Strahlung angeregten Photoelektronen. Dies hat entsprechende Konsequenzen für die Größe der übertragenen Impulse  $\hbar k$ , insbesondere auch für  $\hbar k-$ , den minimalen Impulstransfer bei Abgabe der Energie  $T$  an das Medium.

Wie ein Blick auf Tabelle 4.2 zeigt, liegt der Wert von  $k-$  bei der Energie des Fluorpeaks aus Abb. 4.3 und einem Verlust von  $T = 15\text{--}40\text{eV}$  achtmal so hoch wie bei der Primärenergie  $E_0$ , mit der die Spektren in Abb. 4.4 aufgenommen wurden. Der Wert  $k+$  des kinematisch maximal erlaubten Impulstransfers spielt hingegen keine wesentliche Rolle. Sieht man von der  $k$ -Abhängigkeit der Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  selbst ab, entstammt bereits über die Hälfte der Streuintensität Gl. 4.11 Prozessen mit  $k < 2.0\text{\AA}^{-1}$  ( $T = 15\text{eV}$ ) bzw.  $k < 3.2\text{\AA}^{-1}$  ( $T = 40\text{eV}$ )  $\forall E_0 > 800\text{eV}$ . Da die Spektren aus Abb. 4.4 unter einem maximalen Streuwinkel  $\vartheta_{\text{max}} = 4\text{mrad}$  aufgenommen wurden, enthalten sie sogar nur Streuprozesse mit einem maximalen Impulstransfer  $k_{\text{max}} \approx k_0 \vartheta_{\text{max}} = 0.46\text{\AA}^{-1}$ ! Wegen dieser Dominanz sehr kleiner

$E_0$	$T = 15\text{eV}$		$T = 40\text{eV}$	
	$k-$	$k+$	$k-$	$k+$
50.0keV	0.017	229.10	0.046	229.07
0.8keV	0.136	28.84	0.367	28.61

Tabelle 4.2:

Impulstransfer in FEELS und XPS

800eV =  $E_{\text{kin}}(\text{F}1s)$ , XPS mit Al  $K\alpha$ .  $k$  in  $\text{\AA}^{-1}$ .

Impulstransfers in in Vorwärtsrichtung aufgenommenen FEEL-Spektren kann die mit dieser Methode bestimmte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega, k)$  in guter Näherung mit ihrem aus optischen Experimenten abgeleiteten Wert  $\epsilon(\omega, 0)$  identifiziert werden (vgl. Abb. 4.5).

Fraglich ist hingegen, inwieweit die so bestimmte Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  repräsentativ für den in XPS relevanten  $k$ -Bereich dieser Funktion ist. Durch die Überprüfung theoretisch hergeleiteter Wirkungsquerschnitte  $K(T)$  mittels experimenteller REEL-Spektren haben Yubero und Tougaard [Yub92] gezeigt, daß im Falle von Al die  $k$ -Abhängigkeit von  $\epsilon$  bei der Berechnung von  $K$  berücksichtigt werden muß. Wegen der schon erwähnten Schwierigkeiten,  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  im Bereich größerer Impulsüberträge mit FEELS zu vermessen, sind Meßergebnisse aus diesem  $k$ -Bereich rar. Demzufolge muß oft auf theoretische Modelle zur Vorhersage des Verlaufes von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  für  $k > 0$  zurückgegriffen werden.

Ein einfacher Ansatz [Ri77] geht aus von

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon(\omega, 0)}\right) = \sum_{i=1}^n A_i D(\Gamma_i, \tilde{\omega}_i, \omega),$$

d.h. einer Entwicklung der aus optischen oder aus Transmissionsexperimenten an dünnen Filmen abgeleiteten Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  in eine Reihe sogenannter Drudedefunktionen

$$D(\Gamma, \tilde{\omega}, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma\omega}{(\tilde{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}.$$

Diese haben ein Maximum bei  $\omega \approx \tilde{\omega}$  und besitzen eine Halbwertsbreite  $\approx \Gamma$ . Die  $k$ -Abhängigkeit der Verlustfunktion läßt sich nun einführen, indem man

$$\tilde{\omega}_i(k) = \omega_{0,i} + \frac{\hbar k^2}{2m}$$

und

$$\Gamma_i(k) \sim \Gamma_i + \alpha k^2 + \beta k^4$$

ansetzt, also (mit  $A'_i = A_i/\hbar$ )

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon(\omega, k)}\right) = \sum_{i=1}^n \frac{A'_i \Gamma_i \hbar \omega}{[(\hbar\omega_{0,i} + \hbar^2 k^2/2m)^2 - \hbar^2 \omega^2]^2 + (\Gamma_i \hbar \omega)^2}. \quad (4.12)$$

Diese Wahl von  $\tilde{\omega}_i(k)$  gewährleistet, daß für hohe Impulsüberträge  $k \rightarrow \infty$  die Anregungsenergie sich im Bereich  $\hbar^2 k^2/2m_e$  der Einteilchen-Energie freier Elektronen konzentriert. Exakt diese Form 4.12 (die auch in [Yub92] benutzt wurde) haben Tougaard et al. in ihren Arbeiten [Tou84b, Tou87] verwendet, um die aus von Wehenkel [Weh75] gemessenen

FEEL-Spektren berechnete Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  in die Ebene  $\omega, k$  mit  $k \neq 0$  zu extrapolieren, wobei sie vereinfachend  $\alpha = \beta = 0$  in der Entwicklung von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  in Drudefunktionen angesetzt haben. Die so gewonnenen Wirkungsquerschnitte  $K(T)$  für die Metalle Cu, Ag und Au haben die Basis für die Konstruktion des „universellen“ Streuquerschnitts Gl. 4.6 gebildet.

Abb. 4.5:  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  von  $\text{DyF}_3$

$\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  nach FEEL-Spektrum Abb. 4.4 in 11 Drudefunktionen entwickelt und nach Gl. 4.12 in die Ebene  $\omega, k > 0$  erweitert. Nur die schmale „Scheibe“  $k-$  (s. Tab. 4.2)  $\leq k \leq k_{\text{max}}$  mit  $k_{\text{max}} = 0.46 \text{ \AA}^{-1}$  wurde von Cukier et al. vermessen ( $\vartheta_{\text{max}} = 4 \text{ mrad}$ ). Offensichtlich kann die aus in Vorwärtsrichtung aufgenommenen FEEL-Spektren berechnete Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  näherungsweise mit dem auf der „Rückwand“ der Grafik liegenden Verlauf  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  identifiziert werden.

Die nach Gl. 4.12 in den  $k$ -Raum erweiterte Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  ist für  $\text{DyF}_3$  in Abb. 4.5 dargestellt. Ausgangspunkt war eine Entwicklung in eine Reihe aus 11 Drudefunktionen der aus dem Anteil  $V$  der Abb. 4.4 berechneten Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$ .  $K(T)$  ergibt sich durch Integration längs der Linien  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega = \text{const.}, k))$  von  $k-$  bis  $k+$  (vgl. Tabelle 4.2, Zeile 2). Etwa bei  $T = 15 \text{ eV}$  verschwindet die Verlustfunktion bereits für Werte  $k \approx 1 \text{ \AA}^{-1} \ll k+$ : Höhere Impulsüberträge ohne weitere Energieabgabe an das Medium bis hin zur Rückstreuung wären nur bei einer Erhöhung der Masse  $m$  des Stoßpartners möglich.

Wenn auch der Ansatz Gl. 4.12 gut geeignet sein mag, die Dispersion  $\omega(k)$  von Materialien mit quasi-freien Elektronen zu beschreiben, so sind bei den Substanzen mit großer Bandlücke  $E_G$ , deren Valenzelektronen keineswegs frei, sondern mit Energien  $E_B \gtrsim 10 \text{ eV}$  stark gebunden sind, Abweichungen von diesem Verhalten zu erwarten. Tatsächlich schreiben Cukier

et al. die beiden prominenten Peaks im Verlustspektrum von  $\text{DyF}_3$  (Abb. 4.4, unten) der Anregung von Interbandübergängen aus dem vollen  $F^- 2p$ -Valenzband in das leere  $\text{Ln} 5d$ - $6s$ -Leitungsband ( $T \approx 12\text{eV}$  mit Beiträgen bis weit über  $T = 20\text{eV}$ ) sowie aus dem  $\text{Ln} 5p$ -Niveau ( $T \approx 35\text{eV}$ ) zu. Ein weiterer kleiner Verlust bei  $T = 162\text{eV}$  geht auf  $\text{Ln} 4d^{10}4f^n \rightarrow 4d^9 4f^{n+1}$  Übergänge zurück. Die beiden letztgenannten Übergänge finden sich praktisch unverändert auch im Dy-Spektrum (Abb. 4.4, oben) wieder, doch ist an der Entstehung der größten Verlustintensität bei  $T \approx 14\text{eV}$  dort ein Volumenplasmon maßgeblich beteiligt, während die entsprechende Plasmaschwingung der Valenzbandelektronen beim  $\text{DyF}_3$  so stark gedämpft ist, daß die zugehörige Intensität hier über den gesamten Bereich  $T = 10\text{--}40\text{eV}$  verteilt wird und keinem einzelnen Peak im Verlustspektrum zugeordnet werden kann [Cuk80].

Da also die Dispersion  $\omega(k > 0)$  bei  $\text{DyF}_3$  durch die Intensität nicht-vertikaler Interbandübergänge bestimmt wird, benötigt man zu ihrer genauen Berücksichtigung die Kenntnis der Bandstruktur und der effektiven Masse  $m^*$  der angeregten Elektronen. FEELS-Messungen des Dispersionskoeffizienten  $\alpha$  in der wie üblich als

$$T(\vartheta) = T(0) + 2E_0\alpha\vartheta^2$$

geschriebenen Dispersionsrelation an den Alkalihaliden  $\text{NaF}$  und  $\text{LiF}$  bis zu Streuwinkeln  $\vartheta_{\text{max}} = 9\text{--}15\text{mrad}$  ( $k = 1.0\text{--}1.7\text{\AA}^{-1}$ , vgl. Abb. 4.5) ergaben für deren bei  $T = 10.9\text{eV}$  bzw.  $13.5\text{eV}$  auftretende Verluste einen Wert  $\alpha \leq 0.05$  [Cre66] — also maximal 1/10 des in Gl. 4.12 mit  $m = m_0$  angesetzten Wertes! Am  $15\text{eV}$ -Verlust von  $\text{Al}$  hat Krane [Kra78] dagegen für  $0.5\text{\AA}^{-1} \leq k \leq 1.1\text{\AA}^{-1}$   $\alpha = 0.46$  gemessen, was den Erfolg des Ansatzes Gl. 4.12 für  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  in [Yub92] erklärt.

Vor diesem Hintergrund ist zu fragen, ob nicht eine unter Vernachlässigung der  $k$ -Abhängigkeit der Verlustfunktion

$$\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k)) \approx \text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0)) \quad \forall k \in [k-, k+] \quad (4.13)$$

berechnete Form von  $K(T)$  innerhalb des in XP-Spektren dominanten Impulstransferbereiches bei den hier zu untersuchenden Substanzen näher an der physikalischen Realität liegt, als der Ansatz Gl. 4.12 — selbst wenn die Verlustfunktion Gl. 4.13 für große  $k$  nicht verschwindet und praktisch einen unendlich massiven Streuer (Gl. 4.12 mit  $m \rightarrow \infty$ ) modelliert. In diesem Zusammenhang sei noch einmal an die Bemerkungen zum Abfall von  $\int_{k-}^k dk'/k'$  für  $k \rightarrow k+$  auf S. 36 erinnert.

Beide Formen des differentiellen Wirkungsquerschnittes  $K(T)$  sind in Abb. 4.6 zusammen mit dem resultierenden Untergrund einander gegenübergestellt. Beide Formen beseitigen den Defekt des „universellen“ Wirkungsquerschnittes Gl. 4.6, in der Nachbarschaft der Bandlücke offensichtlich zu hohe Untergrundintensitäten vorherzusagen. Bei der Interpretation des Spektrums mit Hilfe der dispersionslosen Verlustfunktion Gl. 4.13 muß praktisch die gesamte Intensität des  $F 1s$ -Satelliten bei  $T = 16\text{eV}$  inelastischen Verlusten der  $F 1s$ -Photoelektronen auf ihrem Weg zur Probenoberfläche zugeschrieben werden (Abb. 4.6,

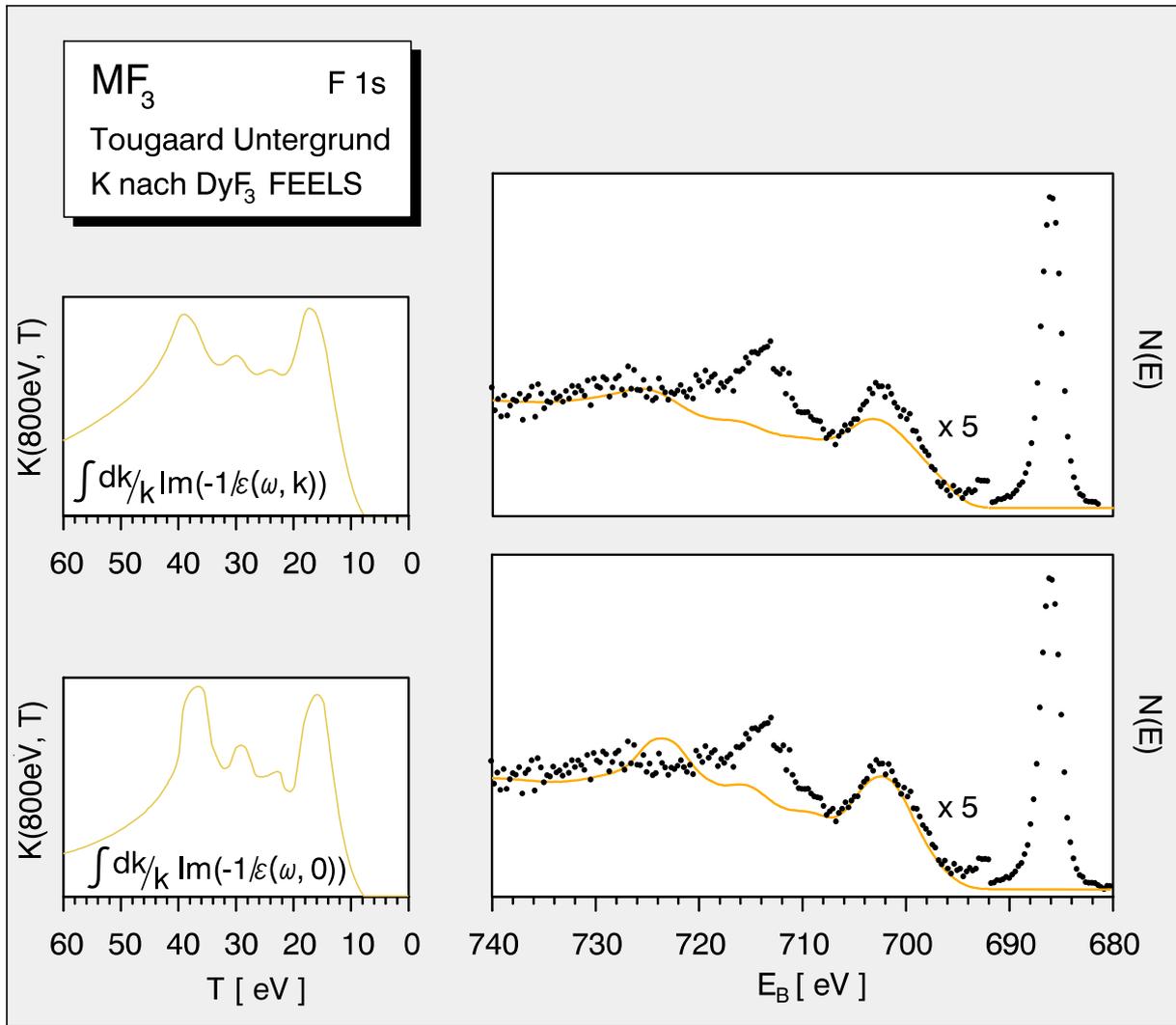


Abb. 4.6: Tougaard Untergrund mit  $K_{\text{FEELS}}(T)$

Oben:  $K(T)$  nach Gl. 4.12 mit dem Ansatz  $\tilde{\omega}_i = \omega_{0,i} + \hbar k^2/2m_e$ , unten: mit dem Ansatz  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k)) = \text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0)) \forall k \in [k-, k+]$  berechnet. XP-Standardspektrum einer dicken ( $d \approx 1400 \text{ \AA} \rightsquigarrow L \approx \infty$ ) *in situ* präparierten  $\text{YbF}_3$ -Schicht im Bereich der F 1s-Emission. Anregung mit  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$  (Al  $K\alpha$ ). „Universeller“ Untergrund dieses Spektrums in Abb. 4.11.

unten), während bei Verwendung der nach Gl. 4.12 berechneten Form von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  ein zusätzlicher Beitrag eines Satelliten bei  $E_B \approx 702 \text{ eV}$  neben der Hauptlinie bei ca.  $686 \text{ eV}$  benötigt wird. Der gleiche Schluß ist für den Satellitenpeak bei  $T = 28 \text{ eV}$  zu ziehen, an dessen Entstehung nach beiden Ansätzen Gl. 4.12, 4.13 übereinstimmend inelastische Streuprozesse so gut wie keinen Anteil haben. Letzterer wird auch in XP-Spektren von LiF, NaF, KF und  $\text{CaF}_2$  (nicht jedoch bei  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$ ) bei  $T = 25.8\text{--}30.0 \text{ eV}$  beobachtet und durch Vergleich mit EEL-Spektren und theoretischen Berechnungen als  $\text{F}^- 2p \rightarrow 3p$  shake-up Satellit identifiziert [Ike77]. Daß der  $28 \text{ eV}$ -Satellit auch bei unseren Proben intrinsischer Natur ist, läßt sich an sehr dünnen Filmen  $d \lesssim \lambda$  studieren, wo seine Intensität bezogen auf die der Hauptlinie gleich bleibt, während diejenige inelastischer Verlustlinien, etwa jener bei  $T \approx 15 \text{ eV}$ ,

erwartungsgemäß abnimmt (Abb. 4.7). Wie noch gezeigt werden wird, fehlt darüberhinaus der 28eV-Satellit in XP-Spektren anderer Elektronenniveaus, etwa dem des  $Y3d$ -Dubletts (Abb. 4.10)!

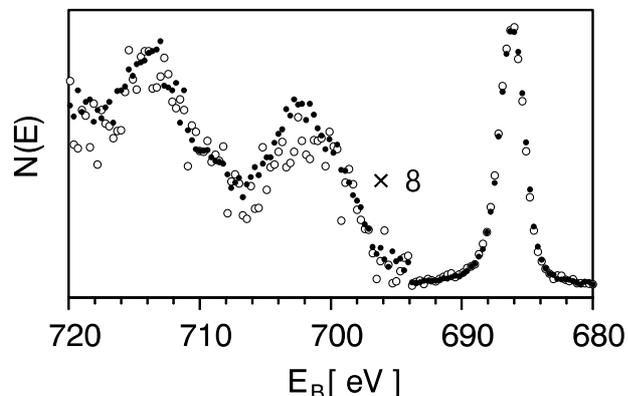


Abbildung 4.7:

F1s-Satelliten bei variabler Probendicke

Offene Kreise:  $YbF_3$  auf Au,  $d \lesssim \lambda$ . Volle Kreise: XP-Spektrum Abb. 4.6,  $YbF_3$ ,  $d \approx 1400 \text{ \AA} \gg \lambda$  (dünner Film nachbedampft), auf gleiche F1s-Intensität normiert. *Kein Ionenbeschuß.*

Nachdem sich bis zu diesem Punkt keine Gründe für eine Bevorzugung des nach Gl. 4.12 berechneten Wirkungsquerschnittes  $K(T)$  gegenüber seinem nach Gl. 4.13 kalkulierten Pendant ergeben haben, vielmehr mit der letztgenannten Form von  $K(T)$  auch bei anderen Elektronenniveaus (s. Abb. 4.12, unten) konsistentere Untergrundverläufe resultieren, soll im folgenden nur noch diese, Abb. 4.6, unten, zur Konstruktion des Untergrundes nach Tougaard verwendet werden. Daß die *gesamte* Intensität des ersten Satelliten der F1s-Linie bei der Korrektur der Spektren um inelastische Verluste abgezogen werden muß, wurde auch am K und Ca2p-Dublett von KF und CaF<sub>2</sub> beobachtet [Vea85].

Dabei ist die fast perfekte Übereinstimmung von Untergrund und Spektrum  $J(E)$  in Abb. 4.6, unten, bis  $T \leq 20 \text{ eV}$  möglicherweise auf den gegensinnigen Einfluß zweier Fehler in der Berechnung von  $K(T)$  zurückzuführen: Während die Vernachlässigung der Dispersion von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  zu einer Tendenz führt,  $K(T)$  im Bereich der Maxima von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  zu überschätzen, wurde bei der Berechnung von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  aus dem Volumenanteil  $V$  der Spektren Abb. 4.4 der Oberflächenstreuanteil so weit wie möglich aus dem Modell eliminiert. Da ein gewisser Oberflächenstreuanteil jedoch auch in XP-Spektren, und zwar bei kleinen Verlusten  $T$  zu erwarten ist (s. Abb. 4.4), erhöht sich auch die Intensität von  $J(E)$  in diesem Bereich etwas.

Der scheinbare Makel des mittels Gl. 4.11, 4.13 berechneten Untergrundes, ähnlich dem Verhalten des „universellen“ Untergrundes in der Bandlücke zu unphysikalischen Werten des untergrundbereinigten Spektrums  $F(E)$ , diesmal bei Verlusten um  $T = 40 \text{ eV}$  zu führen, ist hingegen leicht zu erklären. Wie erwähnt, sind für den Verlustbereich  $T \leq 20 \text{ eV}$  Interbandübergänge  $F^- 2p-VB \rightarrow Ln 5d-6s-LB$  verantwortlich. Da sich die energetische Lage des Valenzbandes bei den verschiedenen Seltenerdtrifluoriden nicht ändert (s. Abschnitt 4.3.2) und die Kenntnis des Untergrundes und damit  $K(T)$ 's bei den innerhalb der vorliegenden Arbeit zu analysierenden Peakgruppen nur innerhalb dieses Verlustbereiches  $T \leq 20 \text{ eV}$  erforderlich war (sowie ab  $T \gtrsim 50 \text{ eV}$  zur Erfüllung der Bedingung  $F(T > 50 \text{ eV}) \approx 0$ ), lag

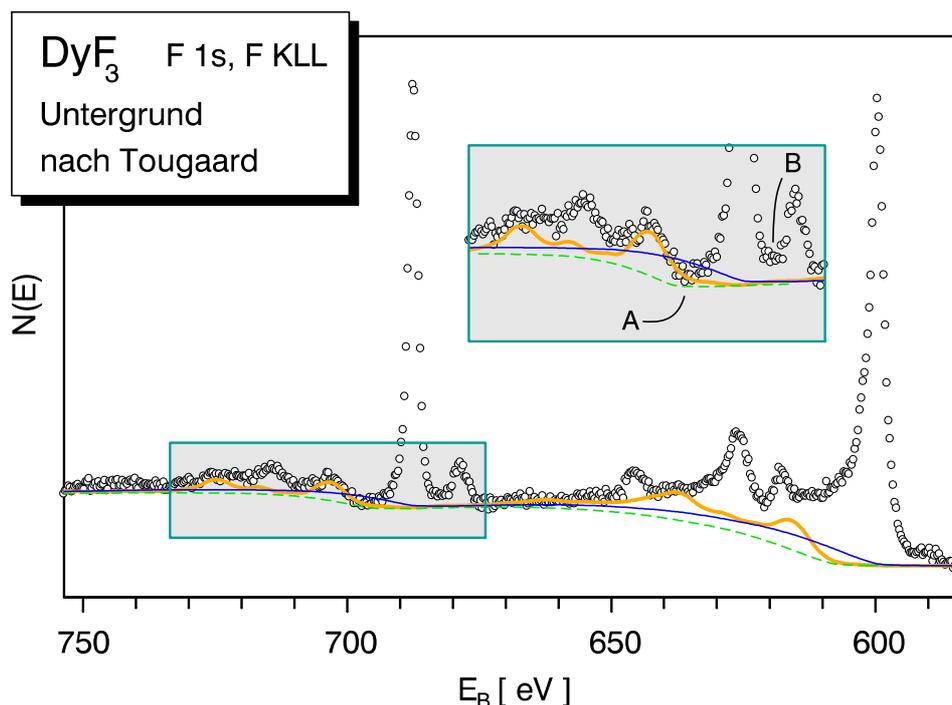


Abb. 4.8: Untergrund im Bereich  $F\ 1s$ – $F\ KLL$  mit verschiedenen Ansätzen für  $K(T)$

XP-Standardspektrum, Anregung mit  $Mg\ K\alpha$ , kein Abzug des  $Mg\ K\alpha_{3,4}$ -Satelliten. Orange Linie: Untergrund mit  $K_{FEELS}$ , blaue Linie: mit  $K_{universell}$ , grün: mit  $K_{universell}$  um  $E_G = 8\text{eV}$  zu höheren Verlusten  $T$  geschoben. Skalierung des Untergrundes auf  $F(E_B \approx 670\text{eV}) = 0$ .

A, B wären Punkte, die bei Verwendung des linearen Untergrundes (S. 28) gewählt werden könnten.

es nahe zu untersuchen, ob nicht der aus den Cukierschen Daten von  $DyF_3$  berechnete Wirkungsquerschnitt  $K(T)$  auch für die Untergrundberechnung der übrigen untersuchten Seltenerdfluoride von Nutzen sein würde. Genau dies demonstriert Abb. 4.6, denn die abgebildeten XP-Spektren stammen von  $YbF_3$ -Filmen!

Und so geht die für Zwecke der Intensitätsbestimmung bedeutungslose Abweichung im Bereich um  $T = 40\text{eV}$  auf die bei den verschiedenen Lanthaniden unterschiedliche Lage der  $Ln\ 5p$ -Niveaus zurück, insbesondere auf deren bei Yb im Vergleich zu Dy deutlich größere Spin-Bahn-Aufspaltung von ca.  $7\text{eV}$  [Wer72]. Ein Blick auf den mit Gl. 4.13 konstruierten Untergrund eines  $DyF_3$ -XP-Spektrums Abb. 4.8 beweist dies: Hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung im Bereich des  $Dy\ 5p$ -Verlustes mit dem experimentellen Spektrum  $J(E)$  sowohl im Bereich der  $F\ 1s$ - wie auch im Bereich der  $F\ KLL$ -Emission. Es wird zudem deutlich, daß der „universelle“ Untergrund die Form der Fluor Augerpeakgruppe bei  $E_B \approx 610\text{eV}$  und  $620$ – $650\text{eV}$  verfälscht.

Gestrichelt ist in Abb. 4.8 ein dritter Untergrund eingezeichnet, dessen zu Grunde liegender Wirkungsquerschnitt einfacher zu konstruieren und universeller anzuwenden sein sollte, als  $K_{FEELS}(T)$ . Der Verlauf dieses von nun an  $K_{uni8}$  genannten Wirkungsquerschnittes ist identisch mit dem von  $K_{universell}$ , jedoch zur Beseitigung der überhöhten Untergrundintensität in der Bandlücke um deren Wert  $E_G = 8\text{eV}$  zu höheren Verlustenergien  $T$  verschoben, d.h.

$K_{\text{unis}}(T) \stackrel{\text{def}}{=} K_{\text{universell}}(T + 8\text{eV})^\ddagger$ . Einen ähnlichen Vorschlag zur Behandlung der Bandlücke isolierender Substanzen hat auch Tougaard unterbreitet [Tou97]. Auf diese drei Ansätze für  $K(T)$  und den Untergrund wird noch näher eingegangen werden.

Schließlich demonstriert Abb. 4.8, wie der auf S. 28 vorgestellte lineare Untergrund selbst bei so einfachen Peakformen, wie der der F 1s-Linie, zu von der subjektiven Wahl der Punkte A und B und damit auch von der Auflösung des Spektrums abhängigen Ergebnissen führt.

Ein interessanter Aspekt des Tougaard Untergrundes Gl. 4.5 ist es nach Abb. 4.3 und 4.6, XPS-Messungen zur Abschätzung der Größe der Bandlücke  $E_G$  einsetzen zu können: Nach Abb. 4.6 ergibt sich für unsere YbF<sub>3</sub> Filme eine untere Schranke  $E_G \gtrsim 7.5\text{eV}$  (dieser Wert folgt ebenso für YF<sub>3</sub>-Filme, vgl. Abb. 4.10) und für unsere DyF<sub>3</sub>-Filme nach Abb. 4.8  $E_G \gtrsim 7.9\text{eV}$ . Ein von Koleshko et al. [Kol90] beobachtetes „conduction band tailing“ ihrer bei 323K aufgedampften und aufgrund von Röntgenbeugungsspektren als amorph bezeichneten 500–6000 Å dicken Schichten mit deutlich kleineren Werten der optisch bestimmten Bandlücken  $E_G(\text{DyF}_3) \approx 4.3\text{eV}$ ,  $E_G(\text{YbF}_3) \approx 4.9\text{eV}$  konnte nicht bestätigt werden. Die Diskrepanz zu den in dieser Arbeit mit XPS gemessenen Werten findet ihre Ursache möglicherweise in den unterschiedlichen Meßmethoden, sowie in dem relativ hohen Verunreinigungsgrad der von Koleshko et al. untersuchten Filme (C: 5–15 at.%, O: 5–10 at.%).

### 4.2.3 Untergrund von SE F<sub>3</sub>-Spektren mit $K(T)$ nach FEELS

Die F 1s-Emissionslinie bringt von Natur überaus günstige Voraussetzungen für die Beobachtung inelastischer Verluste mit sich, denn es handelt sich um eine intensive, vergleichsweise schmale ( $\Gamma \lesssim E_G/4$ ) Linie, deren Form bis auf eine geringe Asymmetrie einfach theoretisch beschreibbar ist und die somit — abgesehen von der Winkelverteilung — den in EELS verwendeten Elektronensonden nahe kommt. Zudem treten in ihrer Nachbarschaft bei den hier untersuchten Substanzen mit Ausnahme von Samariumfluorid keine weiteren störenden Elektronenquellen durch die Photoemission anderer Niveaus auf, insbesondere, wenn mit Al  $K\alpha$ -Strahlung angeregt wird.

Demgegenüber sind an den Ln 4f-Multipletts eine Vielzahl von Endzustandskonfigurationen beteiligt (Abschnitt 4.1). Die im Vergleich zur F 1s-Linie insbesondere bei den Lanthaniden mit kleinen bis mittleren 4f-Besetzungszahlen ohnehin schwächere 4f-Emission wird dadurch über einen größeren Bereich  $\Delta E$  (DyF<sub>3</sub>:  $\Delta E \approx E_G$ ) verteilt mit entsprechenden Konsequenzen für die zugehörigen Verlustpeaks. Erschwerend kommt das Vorhandensein weiterer Elektronenniveaus in unmittelbarer Nachbarschaft hinzu. Es ist daher nicht sonderlich überraschend, daß der am F 1s-Niveau klar zu Tage tretende fehlerhafte Verlauf des „universellen“ Wirkungsquerschnittes im Verlustbereich der Sm 4f- und Dy 4f-Multipletts nicht evident wird, die der Interpretation mit Hilfe von  $K_{\text{FEELS}}$  zufolge sogar leicht mit den Ln 5p-Linien überlappen (Abb. 4.9).

---

$^\ddagger K_{\text{universell}}(T < 0) = 0$

Nachdem die Vorhersage der exakten Form der Sm und Dy  $4f$ -Multipletts in XPS ungleich schwieriger ist, als im Falle der simplen  $F 1s$ -Linie, liefert jedoch auch die Dy  $5s$ -Emission einen deutlichen Hinweis auf die Fehlerhaftigkeit des „universellen“ Untergrundes in dem DyF<sub>3</sub>-Spektrum Abb. 4.9, denn nur die Auswertung mit  $K_{\text{FEELS}}$ , der bei DyF<sub>3</sub> über den gesamten  $T$ -Bereich gültig sein sollte, führt zu der erwarteten Peakform. Dabei zeigt die  $5s$ -Linie wegen der Wechselwirkung der Dy  $5s$ - mit der nur zum Teil gefüllten  $4f$ -Schale bei DyF<sub>3</sub> eine Multiplettaufspaltung von knapp 3 eV [Coh72, Wer72]. Generell treten besonders große Diskrepanzen bei der Spektrenanalyse mit Hilfe von  $K_{\text{universell}}$  statt mit  $K_{\text{FEELS}}$  immer dann auf, wenn im Bereich eines auszuwertenden Peaks  $\Xi$  ein Maximum der Verlustintensität einer intensiven, höherenergetischen Linie  $\Upsilon$  liegt. Dies führt bei der relativ schwachen Dy  $5s$ -Linie zu einer Überschätzung der wahren Peakfläche um etwa 100%, wenn die  $4f$ -,  $5p$ -Verluste nicht abgezogen werden! Im nächsten Abschnitt wird der Fall vorgestellt, daß das Intensitätsverhältnis  $A_{\Upsilon} : A_{\Xi}$  und damit der Anteil aus dem Niveau  $\Upsilon$  stammender und inelastisch in die Peakregion von  $\Xi$  gestreuter Photoelektronen von der Wertigkeit der im jeweiligen Film vorhandenen Ionen abhängt: Dies ist in den Ln  $4f$ -Spektren ( $A_{\Xi} \propto \text{Ln}^{3+}$ ,  $A_{\Upsilon} \propto \text{Ln}^{2+}$ ) die Regel.

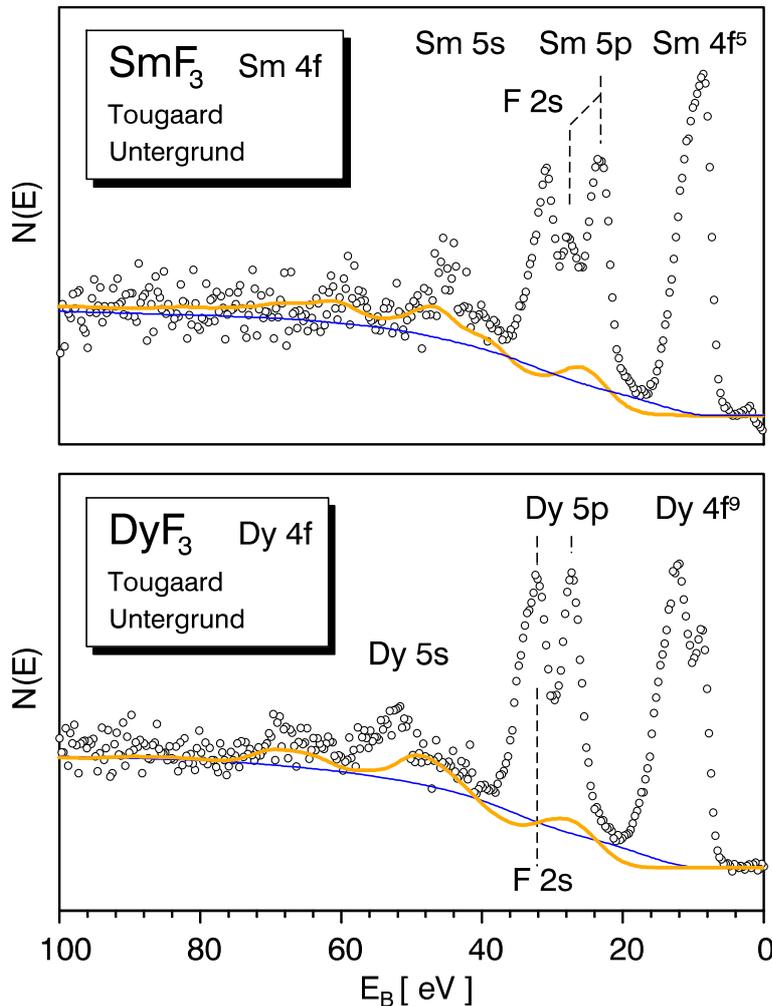


Abbildung 4.9:  
Untergrund von Ln  $4f$ :  
SmF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>

XP-Standardspektrum im Ln  $4f$ -Bereich mit Untergrund nach  $K_{\text{universell}}$  (blaue Linie) und  $K_{\text{FEELS}}$  (orange Linie). Anregung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung. Im Bereich  $E_{\text{B}} > 40\text{eV}$  wurde die Meßzeit verkürzt. Aufgrund der unterschiedlichen Lage der Ln  $5p$ -Niveaus sind im SmF<sub>3</sub>-Spektrum Abweichungen des nach  $K_{\text{FEELS}}$  (DyF<sub>3</sub>) berechneten Untergrundes im Bereich der  $5p$ -Verluste ( $T \approx 40\text{eV}$ ) zu erwarten.

Die geringen Intensitäten der  $4f$ -Linien der Lanthanide mit kleinen bis mittleren  $4f$ -Besetzungszahlen bringen vergleichsweise lange Meßzeiten mit sich. Dies kann insbesondere bei  $\text{LnF}_{x<3}$ -Schichten problematisch werden, wenn gleichzeitig zwei bis zu ca.  $10\text{eV}$  auseinanderliegende Multipletts der Ionen  $\text{Ln}^{2+}$  und  $\text{Ln}^{3+}$  vermessen werden müssen (um so mehr, wenn ein Detailspektrum aufgenommen werden soll), da zeitliche Veränderungen der untersuchten Filme selbst unter UHV-Bedingungen nicht ausgeschlossen werden können. Um für einen möglichst ursprünglichen Zustand der Proben repräsentative Spektren zu erhalten, wurde der für die Skalierung des  $4f$ -Untergrundes benötigte Bereich  $80\text{eV} \leq E_B \leq 120\text{eV}$  gegenüber dem eigentlichen Peakbereich verkürzt gemessen. Die daraus resultierenden größeren statistischen Fehler der *einzelnen* Zählraten (s. Abb. 4.9) können in Kauf genommen werden, da die Bedingung  $F(E_i) = 0$  im Mittel über *viele* Kanäle  $i$  gelten muß.

Neben den Lanthanidfluoriden  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$  und  $\text{Yb}$  sollten im Rahmen der vorliegenden Untersuchung auch Yttriumfluoridschichten analysiert werden. Zur Bestimmung des Yttriumgehaltes dieser Filme wurden anstelle der nicht vorhandenen  $4f$ -Linien die  $\text{Y}3d$ -Peaks herangezogen. Der Untergrundverlauf in der  $\text{F}1s$ -Region (Abb. 4.10, kleines Bild) spricht für die Anwendbarkeit des aus  $\text{DyF}_3$ -FEEL-Spektren berechneten Wirkungsquerschnittes auch bei dieser Substanz. Die Fehlerhaftigkeit von  $K_{\text{universell}}$  wird auch bei dem sehr intensiven,

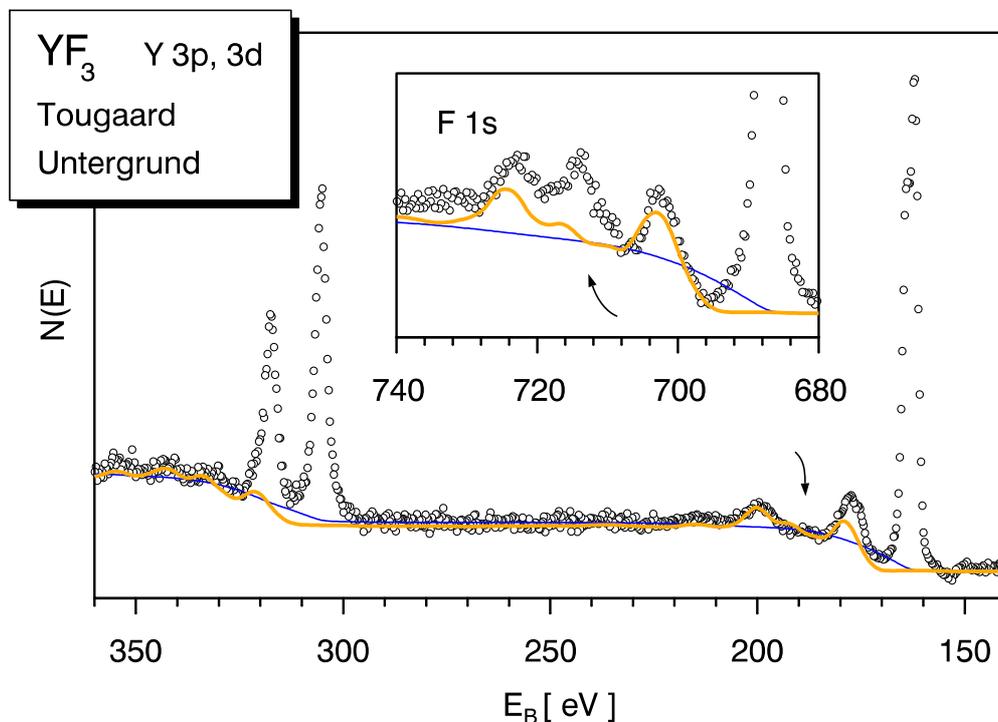


Abb. 4.10: Untergrund von  $\text{YF}_3$ -Spektren

XP-Standardspektrum im Bereich der  $\text{Y}3p$ - und  $3d$ -Linien, kleines Bild: im Verlustbereich der  $\text{F}1s$ -Linie. Anregung mit  $\text{Al } K\alpha$ -Strahlung. Blaue Linie: Untergrund nach  $K_{\text{universell}}$ , orange Linie: nach  $K_{\text{FEELS}}$ . Der  $\text{F}1s$ -Satellit bei  $T \approx 28\text{eV}$  findet keine Entsprechung im  $\text{Y}3d$ -Spektrum (Pfeile).

trotz seiner Spin-Bahnaufspaltung von ca. 2 eV noch recht schmalen 3d-Dublett offensichtlich.

Die  $Y 4p_{\frac{1}{2}}$ - und  $4p_{\frac{3}{2}}$ -Linien von  $YF_3$ , die die Funktion der Ln 5p-Anregungen übernehmen, liegen dicht beieinander bei einer Bindungsenergie etwa in der Mitte zwischen den ca. um 5 eV aufgespaltenen Dy 5p-Dublettlinien (Abb. 5.20, [PE92, Ryz80]). Diese im Vergleich zu  $YbF_3$  bessere Übereinstimmung der Y 4p- mit den Dy 5p-Energien führt dazu, daß die in Abb. 4.6 bei  $T \gtrsim 35$  eV zu verzeichnenden Abweichungen des nach  $K_{FEELS}(DyF_3)$  berechneten Untergrundes von einem physikalisch sinnvollen Verlauf bei  $YF_3$  nicht festgestellt werden: Der mit dem „universellen“ Untergrund auftretende Peak bei  $E_B = 200$  eV ist offensichtlich vollständig inelastisch gestreuten Y 3d-Elektronen zuzuschreiben.

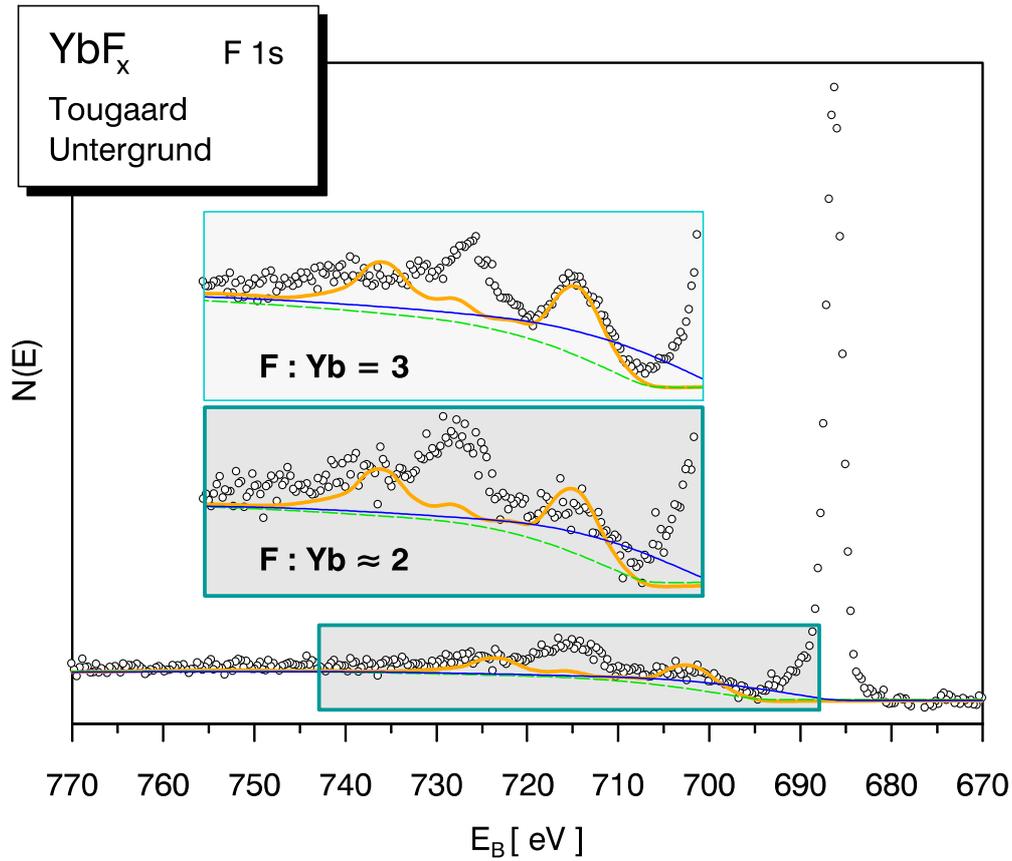
Interessant ist, daß der Y 3d- (und 3p-) Untergrund nach  $K_{FEELS}$  offenbar auch bei  $T = 28$  eV korrekt ist. Damit bestätigt sich, daß der an dieser Stelle beobachtete Peak in den F 1s-Spektren (Pfeile in Abb. 4.10) seinen Ursprung nicht in inelastisch gestreuten F 1s-Elektronen hat. Umgekehrt läßt sich aus dem Vergleich mit der F 1s-Region der  $YF_3$ -Spektren schließen, daß der Y 3d-Satellit bei  $T \approx 15$  eV seine Existenz nur zum Teil inelastischen Verlusten verdankt. Es ist wiederum klar, daß eine Diskussion seines intrinsischen Anteils mit  $K_{universell}$  wenig erfolgversprechend ist.

#### 4.2.4 Vergleich von $K_{FEELS}(T)$ , $K_{uni8}(T)$ und $K_{uni}(T)$ am System $YbF_x$

##### Vergleich des Untergrundverlaufes

Nachdem für die angestrebten Untersuchungsziele der Untergrund bis hinein in den Bereich der  $F^- 2p-VB \rightarrow Ln 5d-6s-LB$  Anregungen auch für fluordefizitäre Schichten  $LnF_{x<3}$  benötigt wurde, war zu fragen ob und ggf. ab welchem Wert  $x < 3$  Valenz- und Leitungsband der bisher betrachteten Trifluoride so weit modifiziert werden, daß die weitere Verwendung des nach  $K_{FEELS}(DyF_3)$  konstruierten Untergrundes nicht mehr gerechtfertigt ist. Es sei zunächst wiederum die F 1s-Emission betrachtet, und zwar am Beispiel von  $YbF_{x<3}$ -Filmen.

Im XP-Spektrum eines starkem Ionenbeschuß ausgesetzten Filmes mit einem Fluor zu Ytterbium Verhältnis von  $F:Yb \approx 2.0$  ist tatsächlich eine Abnahme der Valenzband  $\rightarrow$  Leitungsband Übergänge und eine „Verschmierung“ des bei trivalenten Fluoridschichten deutlich ausgeprägten Maximums der Verlustintensität bei  $T \approx 15$  eV sichtbar (Abb. 4.11). Dabei spielt neben Veränderungen der  $F^- 2p-VB$ -Emission wahrscheinlich eine Beimengung von  $O^{2-} 2p$ -Zuständen zum Valenzband eine Rolle: Aus der Analyse des O 1s-Bereiches des Spektrums Abb. 4.11 ergibt sich ein Sauerstoffgehalt an der Filmoberfläche von ca. 3 at.%, ein für derartig fluorarme Filme typischer Wert, wohingegen der Sauerstoffanteil des  $YbF_3$ -Films Abb. 4.11 (kleiner, dünn gerahmter Kasten) an der Nachweisgrenze, deutlich unter 1 at.% liegt. Unterschiede des Spektrums  $J(E)$  werden ebenfalls beim 28 eV-Satelliten und im Bereich der 5p-Anregungen erkennbar, was im Falle der letzteren auch in der Photoemission der 5p-Niveaus selber zum Ausdruck kommt (Abb. 4.12). Es sei darauf hingewiesen, daß

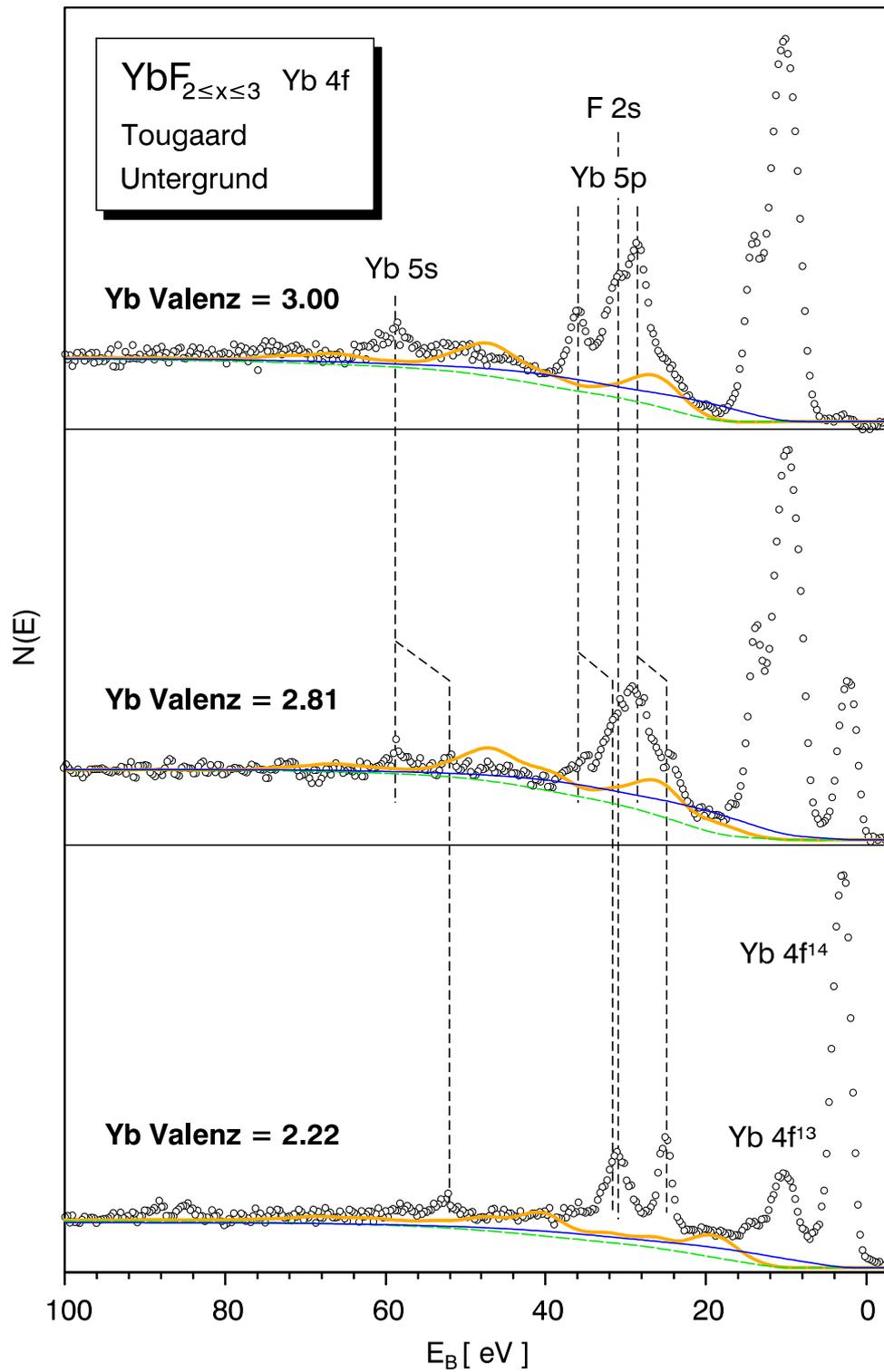
Abb. 4.11: F 1s-Untergrund von  $\text{YbF}_x$ -Schichten

XP-Standardspektrum im F 1s-Bereich einer  $\text{YbO}_y\text{F}_x$ -Schicht mit  $x \approx 2$ ,  $y \lesssim 0.1$ . Sauerstoffgehalte um 3 at.% an der Oberfläche sind bei derartig fluorarmen Schichten nicht zu vermeiden. Der Verlustbereich der F 1s-Linie ist vergrößert im kleinen Bild herausgezeichnet (dicker Rahmen). Zum Vergleich noch einmal der gleiche Bereich beim praktisch sauerstofffreien Trifluorid Abb. 4.6 (kleines Bild, dünner Rahmen). Anregung mit  $\text{Al K}\alpha$ . Zusätzlich zum Untergrund nach  $K_{\text{universell}}$  (blaue Linie) und  $K_{\text{FEELS}}$  (orange Linie) ist der nach  $K_{\text{uni8}}$  (s. S. 42) berechnete Untergrundverlauf eingezeichnet (grün gestrichelt).

in der Verlustregion der F 1s-Linie Informationen über die Valenzbandstruktur und das F : Yb-Verhältnis der Probe erkennbar werden, die dem primären F 1s-Peak nicht zu entnehmen sind, ohne weitere Linien, insbesondere einen einzigen Yb-Peak zu analysieren.

Allerdings treten Abweichungen vom Untergrundverlauf nach  $K_{\text{FEELS}}$ , wie in dem extremen Fall Abb. 4.11, erst bei Schichten mit einem Verhältnis F : Yb  $\lesssim 2.1$  auf, wobei die Intensität und Lage der  $\text{VB} \rightarrow \text{LB}$ -Verluste im Bereich der  $\text{Yb}4f$ -Emission durch den FEELS-Untergrund noch weitgehend korrekt wiedergegeben wird, während die Anwendung des „universellen“ Untergrundes weiter problematisch bleibt.

Im Unterschied zu den Sm und Dy  $4f$ -Spektren Abb. 4.9 wird dies auch an den  $\text{Yb}4f$ -Multipletts in  $\text{YbF}_3$ -Spektren erkennbar (Abb. 4.12). Aufgrund der im Vergleich zu Samarium und Dysprosium höheren Anzahl von  $4f$ -Elektronen mit einer entsprechend intensiveren Photoemission, die sich auf eine wesentlich geringere Zahl am Endzustand beteiligter

Abb. 4.12: Yb4f-Untergrund von YbF<sub>x</sub>-Schichten

XP-Standardspektren mit Untergrund wie in Abb. 4.11. Erläuterungen s. Text.

Konfigurationen aufteilt, ist dies vor dem Hintergrund der in der Diskussion des Sm und Dy4*f*-Untergrundes gemachten Ausführungen leicht nachzuvollziehen. Der am schon bekannten F1*s*-Peak Abb. 4.6 bestimmte Wert der Bandlücke  $E_G$  wird auch im Yb4*f*-Bereich der gleichen Probe — bei einer um fast 700 eV höheren Primärenergie  $E_0$  der Photoelektronen — gemessen. Eine Verschiebung des 1. Maximums von  $K_{\text{FEELS}}$  bei einer Variation der Primärenergie um diesen Betrag würde nicht nur bedeuten, daß das Vorgehen, für alle Photopeaks in diesem Bereich die gleiche Form von  $K$  anzusetzen, unzulässig ist, sondern überdies gegen den Ansatz Gl. 4.13 für  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$  sprechen, der die Lage der Maxima in  $K_{\text{FEELS}}$  auch dann konstant ließe, wenn die für die Ln4*f*-Linien etwas gegenüber den Angaben in Tabelle 4.2 veränderten Werte von  $k-$  und  $k+$  berücksichtigt würden.

Der für den Untergrundabzug bedeutsamste Unterschied zu F1*s*-Spektren liegt in der variablen Intensität des Yb4*f*<sup>14</sup>-Dubletts, dessen  $VB \rightarrow LB$ -Verlust genau an der linken Flanke des Yb4*f*<sup>13</sup>-Multipletts liegt, die infolgedessen proportional zur Yb<sup>2+</sup>-Konzentration „angehoben“ wird. Bei einem Yb4*f*<sup>14</sup>-Anteil am gesamten Yb4*f*-Signal um 20% erreicht das Meßspektrum  $J(E)$  dadurch die vom „universellen“ Untergrund prognostizierte Höhe (Abb. 4.12, *Mitte*, F1*s*-Bereich in Abb. 4.3), während die Analyse mittels  $K_{\text{uni8}}$  in diesem Bereich bereits Intensitäten  $F(E) > 0$  suggeriert, die nicht in Einklang mit Yb4*f*<sup>13</sup>-Modellspektren zu bringen sind. In Filmen, die einen Yb<sup>2+</sup>-Anteil aller Yb-Ionen bis zu etwa 80% aufweisen, trifft dies auch auf den „universellen“ Untergrund zu, der bei Verlusten  $T \leq E_G$  die schon recht geringe 4*f*<sup>13</sup>-Fläche bis hinein in den Yb4*f*<sup>14</sup>-Bereich besonders kräftig beschneidet (Abb. 4.12, *unten*, F1*s*-Bereich in Abb. 4.11).

Die zunehmende Ersetzung der Yb<sup>3+</sup>5*p*-Linien durch das der Dy<sup>3+</sup>5*p*-Emission (vgl. Abb. 4.9 und 4.12) ähnlichere 5*p*-Dublett divalenter Yb<sup>2+</sup>-Ionen führt bei diesen Filmen (analog YF<sub>3</sub>) zu einer Verbesserung der Übereinstimmung des nach FEELS berechneten Untergrundes mit seinem wahren Verlauf in dem zugehörigen Verlustbereich  $T \gtrsim 35$  eV.

### Musterauswertung von F : Yb-Verhältnis vs. Yb-Wertigkeit

Um die quantitativen Auswirkungen der Verwendung des „universellen“ Untergrundes auf die letztlich interessierenden Größen F : Ln-Verhältnis und Ln-Valenz  $\bar{V}_{\text{Ln}}$  zu untersuchen, wurde eine Reihe keinem bis sehr starkem Ionenbeschuß ausgesetzter YbF<sub>x</sub>-Filme sowohl mittels  $K_{\text{universell}}$  wie auch mit  $K_{\text{FEELS}}$  ausgewertet. Zusätzlich wurde zu jedem Meßspektrum  $J(E)$  ein drittes untergrundbereinigtes Spektrum  $F_{\text{uni8}}(E)$  mit der auf S. 42 eingeführten Form  $K_{\text{uni8}}$  des inelastischen Streuquerschnittes berechnet, um zu testen, ob sich nicht bereits mit diesem simplen und noch recht universellen Ansatz ähnlich [Tou97] wesentliche Verbesserungen bei der Analyse von isolierenden Materialien, deren EEL-Spektren nicht bekannt sind, erzielen lassen — die Bandlücke selbst kann wie erwähnt ebenfalls dem XP-Spektrum entnommen werden.

Die Bestimmung der Linienparameter wie Position, Halbwertsbreite, Asymmetrie, Fläche usw. erfolgte für jedes Primärspektrum  $F(E)$  durch einen Fit theoretischer Modellspektren

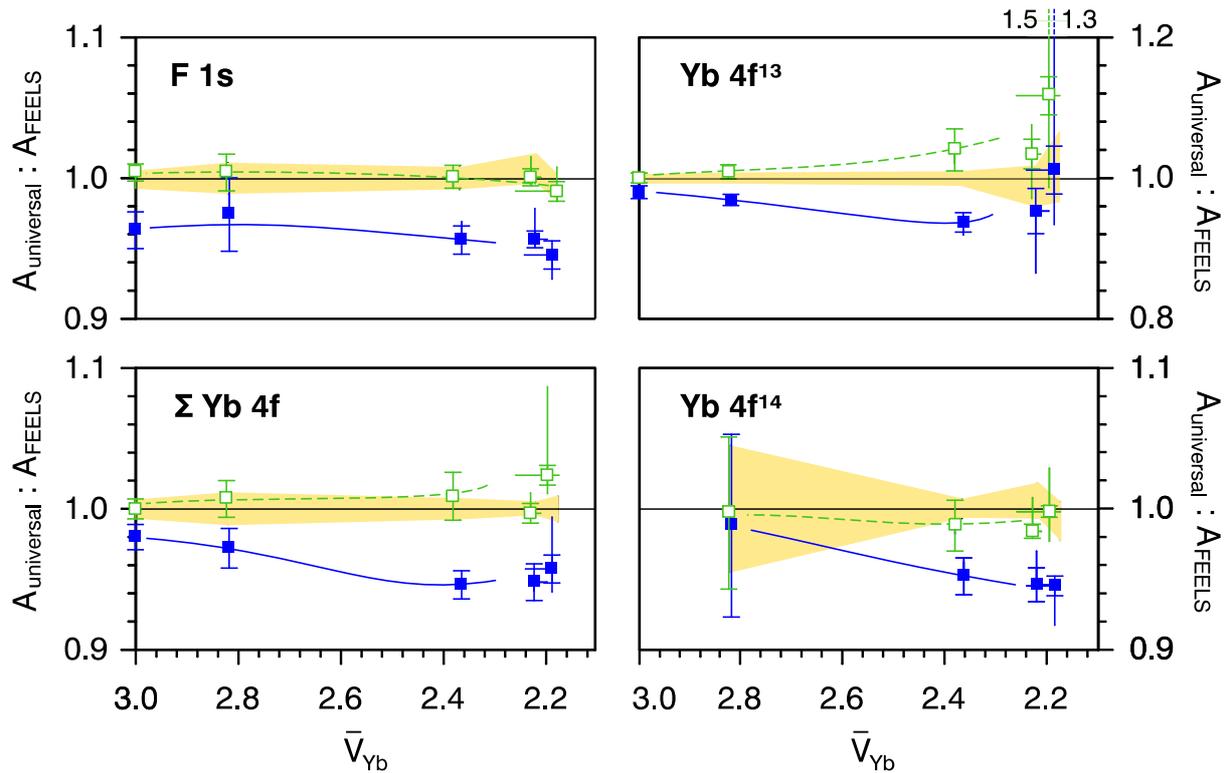


Abb. 4.13: Peakflächen nach  $F_{\text{universell}}(E)$ ,  $F_{\text{uni8}}(E)$  und  $F_{\text{FEELS}}(E)$

Blaue Quadrate: Peakflächen nach  $F_{\text{universell}}$ , offene grüne Quadrate: nach  $F_{\text{uni8}}$ . Fehlerangaben lt. Text. Die orange Zone markiert den Fehlerbereich der mit  $F_{\text{FEELS}}$  bestimmten Flächen selbst. Alle Flächenangaben bezogen auf einen typischen ihrer Werte mit  $F_{\text{FEELS}}$ .

$F_{\text{Modell}}(E)$  an  $F(E)$  (s. Abschnitt 4.3). Durch Anpassung der Modellprofile an fehlerfreie Bereiche von  $F(E)$ , also etwa bei  $T \lesssim E_G/2$ , wo auch  $K_{\text{universell}}$  noch sehr kleine Untergrundintensitäten prognostiziert, können bei schmalen Linien die Fehler an den berechneten Peakintensitäten meist minimiert werden. So wird mit der Vorgabe  $F_{\text{Modell}}(E) \geq 0$  u.a. der Beitrag negativer Werte  $F_{\text{universell}}(E) < 0$  zur resultierenden Peakfläche eliminiert. Dadurch bleibt die Unterschätzung der F 1s-Fläche in  $F_{\text{universell}}$  gegenüber  $F_{\text{FEELS}}$  (bzw.  $F_{\text{uni8}}$ ) über den gesamten untersuchten Valenzbereich  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  bei etwa 5% (Abb. 4.13). Dagegen erfasst die Deformation des 4f<sup>13</sup>-Multipletts von  $F_{\text{uni8}}(E)$  und  $F_{\text{universell}}(E)$  bei wachsendem Yb4f<sup>14</sup>-Anteil das gesamte Multiplett und wird insbesondere an dessen niederenergetischer Flanke so groß, daß es kaum mehr möglich ist, zu einem aussagekräftigen Fit zu gelangen.

Die in Abb. 4.13 wie allgemein gebräuchlich durch mit Querstrich versehene Balken dargestellten Standardabweichungen basieren auf der Annahme, daß alle Werte  $F(E_i)$  ungefähr gleiche mittlere Abweichungen von ihren wahren (durch  $F_{\text{Modell}}(E_i)$  gegebenen) Werten aufweisen. Bei schlechter Übereinstimmung von  $F(E)$  und  $F_{\text{Modell}}(E)$  können sie grob in die Irre führen. Tatsächlich sind mit  $F_{\text{universell}}(E)$  die Abweichungen  $|F_{\text{universell}}(E_i) - F_{\text{Modell}}(E_i)|$  über den Peakbereich im Mittel keineswegs konstant, sondern nehmen zu den niederenerge-

tischen Flanken der F1s-Linie und des Yb4f<sup>13</sup>-Multipletts hin zu. Um die Größenordnung der dadurch verursachten Ergebnisverfälschungen zu untersuchen, wurde die untere Grenze des Fitbereichs innerhalb plausibel erscheinender Werte variiert: Von unmittelbar an der niederenergetischen Peakflanke liegend bis möglichst nahe an den Beginn des offensichtlich nicht mit  $F_{\text{Modell}}(E)$  in Einklang zu bringenden Bereiches heran — bei der F1s-Linie mit  $F_{\text{universell}}$  also etwa bis zu  $F_{\text{universell}}(E) < 0$  ( $T \lesssim 6\text{eV}$ ), mit  $F_{\text{FEELS}}$  bis hin zu dem nicht in  $F_{\text{Modell}}(E)$  enthaltenen 28eV-Satelliten. Zu jedem F1s-Spektrum  $F(E)$  wurden 2–3 Fits berechnet und mit zweien der resultierenden Asymmetrieparameter wiederum 2–3 Yb4f-Fits, sodaß jeder Meßpunkt in Abb. 4.13 2–6 Ergebnisse zusammenfaßt. Aus Übersichtsgründen wurde jeweils nur ein Ergebnis aus dem plausibelsten Fitbereich eingezeichnet und die Zone, innerhalb der die übrigen Werte streuen, durch Fehlerbalken *ohne* Querstrich dargestellt.

Auch die Spektren  $F_{\text{FEELS}}(E)$  wurden in der eben beschriebenen Weise ausgewertet, wobei die Ergebnisse bei Variation des Fitbereiches nur bei den beiden Filmen mit einer Yb-Valenz um 2.2 etwas über die einfache Standardabweichung hinaus streuen. In Anbetracht der sehr guten Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten Spektrum  $F_{\text{Modell}}(E)$  kann daher mindestens bis zu einer Yb-Valenz um 2.4 davon ausgegangen werden, daß die sich bei der Durchführung der Fits ergebende Standardabweichung die zu erwartenden Fehler der Parameter gut beschreibt. Die sich ergebende Schwankungsbreite der Ergebnisse (Maximum aus Standardabweichung und Streuung bei Variation des Fitbereiches) ist in Abb. 4.13 orange unterlegt. Die Analyse mit  $F_{\text{FEELS}}$  liefert offenbar über den gesamten untersuchten Valenzbereich die genauesten Ergebnisse und stellt bei extrem hohen Yb<sup>2+</sup>-Konzentrationen die einzige der untersuchten Methoden dar, noch eindeutige Werte der Fitparameter zu erhalten.

Dies zeigt auch der Vergleich der resultierenden F : Yb-Verhältnisse und Yb-Valenzen  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  (Abb. 4.14). Neben der Unmöglichkeit, mit  $F_{\text{universell}}$  die Frage nach der Untergrenze des angetroffenen F : Yb-Verhältnisses zu beantworten, würden die im Bereich mittlerer Yb-Valenzen  $2.3 \leq \bar{V}_{\text{Yb}} \leq 2.8$  systematisch überschätzten Anionen- : Kationenverhältnisse auch mit den im Vergleich zur Analyse mit  $K_{\text{FEELS}}$  1.5–2× so großen Fehlerabschätzungen auf überschüssigen Sauerstoff hindeuten. Bei Mitberücksichtigung dieses Bereiches bei der Bestimmung des zur Umrechnung von XPS-Intensitäten in Elementkonzentrationen benötigten Yb4f-Empfindlichkeitsfaktors  $S_{\text{Yb4f}}$  (Abschnitt 5.1.1) würde diese Diskrepanz verschwinden, jedoch gleichzeitig ein Fluordefizit konventionell verdampfter YbF<sub>3</sub>-Filme um 10% vorhergesagt werden, sowie Metallgehalte der fluorärmsten Filme bis zu 6at.% (F : Yb =  $1.81 \pm 0.04$ ).

Dieser Wert wird auch bei der Analyse mit  $K_{\text{uni8}}$  erreicht, während bis zu Valenzen  $\bar{V}_{\text{Yb}} \geq 2.4$  die Analyse der Spektren  $F_{\text{uni8}}(E)$  akzeptable, nur wenig ungenauere Ergebnisse als mit  $K_{\text{FEELS}}$  liefert. Hinweise auf Anionenüberschüsse finden sich in diesem Bereich nicht. Unter  $\bar{V}_{\text{Yb}} \approx 2.3$  gelangt man nur mit  $F_{\text{FEELS}}(E)$  noch zu eindeutigen Ergebnissen. Die typischen Werte F : Yb =  $1.97 \pm 0.02$  liegen bei den vermessenen Proben dicht bei 2.00 an

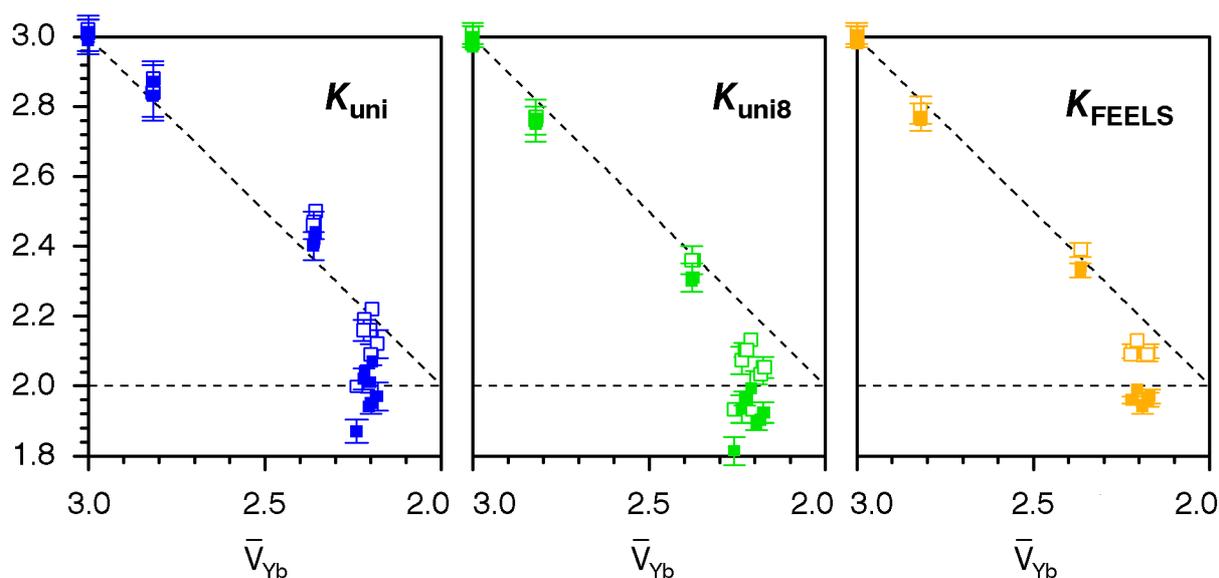


Abb. 4.14: Anionen- zu Kationenverhältnis nach  $F_{\text{universell}}(E)$ ,  $F_{\text{uni8}}(E)$  und  $F_{\text{FEELS}}(E)$

Volle Quadrate: F:Yb, offene Quadrate: (F + 2OI) : Yb. Berechnung der Yb-Konzentration unter der Annahme, daß F:Yb = 3.00 bei ohne Ionenbeschuß aufgedampften Filmen. Zur Berechnung des OI-Gehaltes s. Abschnitt 5.1.4. Im Unterschied zu Abb. 4.13 sind alle Fitergebnisse einzeln eingetragen, jedoch aus Übersichtsgründen nur einige typische Standardabweichungen nach Fehlerfortpflanzungsgesetz.

der Untergrenze metallfreier  $\text{YbF}_x$ -Proben [Gre77, Gme76, S. 229]. Eine postpräparative oberflächliche Oxidation durch im Restgas der Analysechamber vorhandenen Sauerstoff ist geeignet, die etwas zu kleinen Werte  $(\text{F} + 2\text{OI})/(\bar{V}_{\text{Yb}} \cdot \text{Yb})$  der extrem fluorarmen (und sauerstoffreichsten) Filme zu erklären ([Sch97], Abschnitt 5.1.4), nachdem die  $\text{Yb}4f$ -Photoelektronen überwiegend aus größerer Probentiefe kommen, als die  $\text{F}1s$ -Emission.

Erkennung und Diskussion der durch inhomogene Tiefenprofile verursachten charakteristischen Abweichungen bis hin zur Anwendung für diesen Fall entwickelter Erweiterungen des Tougaard Untergrundes Gl. 4.5 [Tou90, Han91] sind mit den in Abb. 4.14, links und Mitte zu verzeichnenden Schwankungen und den zugehörigen stark verzerrten Peakformen in  $F_{\text{universell}}(E)$  und  $F_{\text{uni8}}(E)$  unmöglich.

Aus den aufgeführten Gründen soll im folgenden nur noch  $F_{\text{FEELS}}(E)$  zur Analyse verwendet werden, auch wenn bis zu mittleren Fluordefiziten mit  $F_{\text{uni8}}(E)$  eine Alternative zur Verfügung steht.

### 4.3 Bestimmung der Peakparameter

Wie erwähnt, lassen sich durch Anpassung theoretischer Modellspektren  $F_{\text{Modell}}$  an die untergrundbereinigten Spektren  $F(E)$  in letzteren enthaltene Fehler u.U. vollständig korrigieren. Darüberhinaus erleichtert dieses Verfahren die korrekte Bestimmung von Peakflächen bei „weitschweifigen“ Linienprofilen mit über einen weiten Energiebereich auslaufenden Inten-

sitätsverteilungen. Vor allem erlaubt es die Separation überlappender Linien. Die Anpassung selbst erfolgte in üblicher Weise durch Minimierung von  $\chi^2 = \sum_i (F_{\text{Modell}}(E_i) - F(E_i))^2$ .

### 4.3.1 F 1s-Modellspektren

Ausgehend von einem grundsätzlich Lorentz-förmigen XP-Spektrallinienprofil mit Beimischungen Gauß-förmiger Komponenten durch instrumentelle und andere Faktoren, wie z. B. einer inhomogenen Aufladung isolierender Proben werden zunächst Lorentz- und Gaußkurven definiert

$$L(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\Gamma}{\pi} \frac{1}{\Gamma^2 + (2(x_0 - x))^2}$$

und

$$G(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \Gamma^2}} \exp\left(-\ln 2 \frac{(2(x_0 - x))^2}{\Gamma^2}\right)$$

und sodann eine gemischte Lorentz-Gauß-Summenfunktion eingeführt:

$$LG(x) \stackrel{\text{def}}{=} m_{LG} L(x) + (1 - m_{LG}) G(x).$$

Diese Wahl gewährleistet, daß für alle Werte des Mischungsverhältnisses  $m_{LG} \in [0, 1]$   $\Gamma$  direkt die Halbwertsbreite angibt.  $LG(x)$  ist auf die Einheitsfläche normiert, d.h. für  $m_{LG} = 0.5$  setzt sie sich aus Lorentz- und Gaußkurven gleicher *Fläche* zusammen.

Asymmetrische XPS-Linienprofile, die bei Substanzen mit freien Zuständen bei der Fermienergie (Metalle) durch die Abschirmung des zurückbleibenden Photoelectrons entstehen, lassen sich näherungsweise durch  $LG(x)$ , versehen mit einer exponentiell abfallenden Intensitätsschleppe auf der niederenergetischen Peakseite darstellen [Bri90, S. 573ff.], d.h.

$$LGS(x) \stackrel{\text{def}}{=} LG(x) + [LG(x_0) - LG(x)] m_S \exp\left(-\ln 2 \frac{(x - x_0)}{d_S}\right) \quad \forall \quad x < x_0,$$

$$LG(x) \quad \forall \quad x \geq x_0.$$

Allerdings ist  $LGS(x)$  nicht mehr normiert und für  $m_{LG} > 0$  muß die Fläche der Intensitätsschleppe numerisch berechnet werden.

Zur Modellierung einzelner, nicht aufgespaltener Emissionslinien, normalerweise also jenen der *s*-Niveaus, muß nur noch die Fläche  $A$  als Fitparameter eingeführt werden, d.h.

$$F_{\text{Modell}}^s(E) \stackrel{\text{def}}{=} U_0 + A LGS(E). \quad (4.14)$$

Ungenauigkeiten bei der zur Festlegung der Basislinie des Untergrundes nach Augenschein vorgenommenen Bestimmung des Mittels  $F(E_i) = 0$  in den Bereichen der statistisch schwankenden  $J(E_i)$  neben der Emissionslinie, sowie der  $J(E_i)$  selber nach Abzug des  $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten lassen sich durch den Parameter  $U_0$  kompensieren. Bei den infolge eines fehlerhaften Untergrundabzuges verformten Linienprofilen  $F(E)$  des vorigen Abschnittes ist eine Anpassung von  $U_0$  dagegen sinnlos und zieht weitere Resultatsverfälschungen nach sich. Die

dortigen Fits wurden deshalb abweichend vom übrigen Teil dieser Arbeit ausnahmslos mit festem  $U_0 = 0$  berechnet.

Oberflächenverschiebungen der Emissionslinien (die bei Ln  $4f$ -Multipletts der Ln-Metalle um  $\Delta E_B = +0.6\text{eV}$  betragen [Ger82] und bei Anregung mit Al  $K\alpha$ -Strahlung 10–20% der gesamten  $4f$ -Intensität ausmachen sollten [Bar82]), wie etwaige Kristallfeldaufspaltungen (die bei den Ln  $4f$ -Zuständen nur einen kleinen Effekt darstellen [Wer78]) und nichtäquivalente Positionen von Fluorionen (wie sie im Kristallgitter vom  $\text{YF}_3$ -Typ auftreten [Gme76, S. 56f.], vgl. dazu [Nef77]) konnten an den XP-Spektrallinien der in dieser Arbeit untersuchten Fluoride nicht nachgewiesen werden (s. auch S. 25f.). Die festgestellte leichte Asymmetrie der F  $1s$ -Linienprofile ließ sich mit einer einzigen, zusätzlichen Linie nicht befriedigend modellieren, jedoch sehr gut mit  $m_S > 0$  um 0.1–0.2 und  $d_S \approx 1.5\text{--}2.3\text{eV}$  in Gl. 4.14. Voruntersuchungen an den in der Reihenanalyse der Probenstöchiometrie verwendeten F  $1s$ -Standardspektren ergaben überdies stets einen um 68% liegenden Gaußanteil, der infolgedessen bei der weiteren Auswertung fest vorgegeben wurde.

### 4.3.2 Ln $4f$ -Modellspektren

Linienmultipletts lassen sich einfach durch Summation einer entsprechenden Anzahl von Einzellinien  $\text{LGS}_i(x)$  mit Intensitäten  $I_i$  und Energielagen  $E_{0,i}$  konstruieren:

$$\text{LGS}^M(E) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_i I_i \text{LGS}(E - (E_0^M - \xi E_{0,i}))}{\sum_i I_i}.$$

Für die Ln  $4f$ -Multipletts wurden die Verhältnisse  $I_i : I_j$  wie die Separation der Einzellinien  $E_{0,i} - E_{0,j}$  gemäß Tabelle 4.1 vorgegeben. Nachdem die  $E_{0,i}$  bekannt waren, verblieben nur noch die Lage des gesamten Multipletts  $E_0^M$  und  $\xi$  als Fitparameter, deren Zahl somit im Vergleich zu Einzellinienfits lediglich um einen zunahm.

### Separation der Valenzbandemission

Der Ce  $4f$ -Peak von  $\text{CeF}_3$  liegt noch deutlich getrennt um ca. 3eV oberhalb des sich fast ausschließlich von  $\text{F}^- 2p$ -Zuständen ableitenden Valenzbandes [RE87, S. 248]. Mit zunehmender Kernladung sinken die  $4f$ -Zustände in der Reihe der Lanthanide jedoch energetisch immer weiter herab, während die Lage des  $\text{F}^- 2p$ -Valenzbandes konstant bleibt, sodaß es ab  $\text{SmF}_3$  zu einer Überlappung der beiden Emissionscharakteristika kommt. Aufgrund der räumlichen Konzentration der  $4f$ -Orbitale auf kernnahe Bereiche außerhalb der Valenzregion wird keine oder nur eine geringe Wechselwirkung mit Valenzbandzuständen festgestellt, die Zustandsdichte beider Bänder ist *additiv* [Ruš83, Ols78, Wer78]. Man kann daher von einer der Fluorkonzentration in guter Näherung proportionalen F  $2p$ -Valenzbandemissionsintensität ausgehen

$$A^{VB} = v_{\text{F}} A_{\text{F}} \quad \text{bzw.} \quad A^{VB} = v_{\text{V}} \frac{\bar{V}_{\text{Ln}}}{3} A_{\text{Ln}}, \quad (4.15)$$

für Proben, bei denen  $F : \text{Ln} = \bar{V}_{\text{Ln}}$  erfüllt ist. Die gesamte  $4f$ -Intensität von  $\text{LnF}_{x \leq 3}$ -Schichten ergibt sich aus den im Bereich der  $4f$ -Multipletts tri- und divalenter Lanthanidionen gemessenen Spektralintensitäten  $A^{\text{III}}$  und  $A^{\text{II}}$  somit zu  $A_{\text{Ln}} = A^{\text{III}} + \frac{n^{\text{III}}}{n^{\text{II}}} A^{\text{II}} - A^{\text{VB}}$  bzw. mit Gl. 4.15

$$A_{\text{Ln}} = \frac{A^{\text{III}} + \frac{n^{\text{III}}}{n^{\text{II}}} A^{\text{II}}}{1 + v_{\bar{V}} \frac{\bar{V}_{\text{Ln}}}{3}}, \quad (4.16)$$

wobei  $n^{\text{III}}$  und  $n^{\text{II}}$  die  $4f$ -Elektronenzahlen der  $\text{Ln}^{3+}$ - bzw.  $\text{Ln}^{2+}$ -Ionen bezeichnen.

Die Valenzbandemission kann auf mehrerlei Weise sichtbar gemacht werden:

- Durch Linearkombination der Spektren von  $\text{LnF}_x$ -Filmen mit differierenden  $x$ .

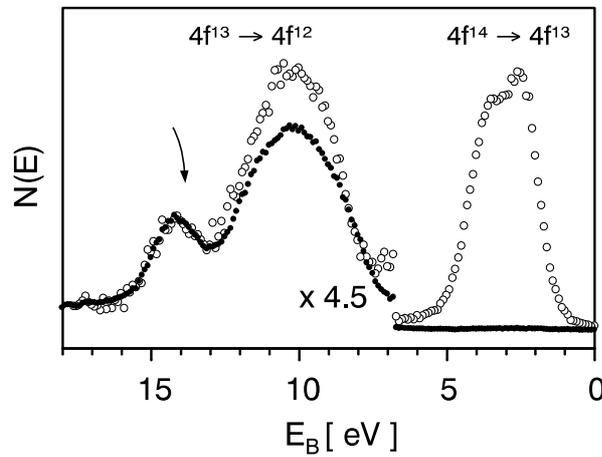


Abbildung 4.15:

Linearkombination von  $\text{Yb}4f$ -XP-Spektren unterschiedlicher Valenz

$\text{YbF}_3$ - (volle Kreise) und  $\text{YbF}_{2,2}$ -Detailspektrum (offene Kreise,  $F_{\text{FEELS}}$ ), auf gleiche Intensität in der  $1I6$ -Region des  $\text{Yb}4f^{13}$ -Multipletts (Pfeil) skaliert  $\sim A_{\text{Yb}^{3+}}(\text{YbF}_3) = A_{\text{Yb}^{3+}}(\text{YbF}_{2,2})$ . Es ergeben sich Valenzbandanteile an  $A^{\text{III}}$  von rund 10% ( $\text{YbF}_3$ ) bzw. 27% ( $\text{YbF}_{2,2}$ ). Anregung mit  $\text{Al } K\alpha$ .

Besonders vorteilhaft ist die Situation im Falle von Ytterbiumfluorid, das von Natur aus bereits klar separierte Spektralbereiche  $A^{\text{III}}$  und  $A^{\text{II}}$  mitbringt, wobei  $A^{\text{III}}$  die  $\text{Yb}^{3+}$ - und Valenzbandemission enthält,  $A^{\text{II}}$  die der  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen, d.h.  $A_{\text{Yb}^{3+}} = A^{\text{III}} - A^{\text{VB}}$  und  $A_{\text{Yb}^{2+}} = \frac{n^{\text{III}}}{n^{\text{II}}} A^{\text{II}}$ . Die Abschätzung des Valenzbandanteiles (die über den gesamten untersuchten Valenzbereich wiederum nur mit  $F_{\text{FEELS}}(E)$  möglich ist, vgl. Abb. 4.12, unten) ergab  $v_{\bar{V}} = 0.09\text{--}0.11^{**}$  (Abb. 4.15).

- Durch Anregung mit niedriger Photonenenergie  $h\nu$  (UPS). Infolge der Zentrifugalbarriere ist die  $4f$ -Emission knapp oberhalb der Anregungsschwelle noch stark unterdrückt, sodaß sich auch bei Proben, die  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen enthalten, der überwiegend  $p$ -artige Valenzbandbeitrag isolieren läßt [Bro73]. Im UV-Photoelektronenspektrum Abb. 4.16 einer  $\text{YbF}_x$ -Probe mit einem  $F : \text{Yb}$ -Verhältnis nahe 2.0 wird die erst in Endzustände mit  $E_{\text{kin}} \gtrsim 30\text{eV}$  nennenswert einsetzende  $4f$ -Emission sichtbar. Zu der Schulter an der höherenergetischen Flanke des Valenzbandes tragen vermutlich  $\text{O}2p$ -Zustände bei, da die *ex situ* vermessene Probe 3–5at.% Sauerstoff enthielt (vgl. Abb. 5.20, unten, sowie [Ryz80]).

\*\*Anregung mit  $\text{Al } K\alpha$

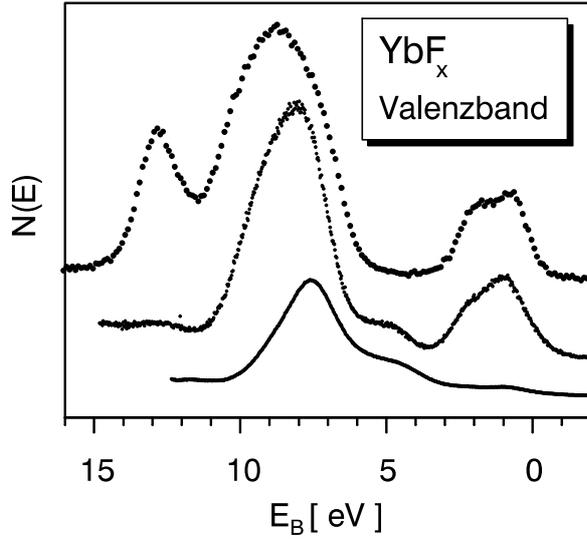


Abbildung 4.16:

YbF<sub>x</sub>-UP-Valenzbandspektren

UP-Valenzbandspektren (Bremsfaktor  $B = 3$ , *ex situ*) eines YbO<sub>0.13</sub>F<sub>2.01</sub>-Filmes,  $d > 1000 \text{ \AA}$ ,  $\bar{V}_{\text{Yb}} \approx 2.2$ , extensiver Ionenbeschuß zur Entfernung der oberflächlichen Oxidschicht, Restsauerstoff O  $\approx 4 \text{ at.}\%$ . Anregung mit He I ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ , unten), He II ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ , Mitte), zum Vergleich YbF<sub>x</sub>-XP-Standardspektrum, O  $< 1 \text{ at.}\%$ ,  $d > 1000 \text{ \AA}$ ,  $\bar{V}_{\text{Yb}} \approx 2.8$ , Anregung mit Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ , oben).

- Anhand der XP-Spektren der Fluoride von Yttrium und Lanthan [Wer78], die beide keine  $4f$ -Elektronen besitzen. Die Auswertung *in situ* gemessener sauerstofffreier YF<sub>3</sub>-Spektren bestätigte auch für dieses Fluorid den von Rušćić et al. für die Reihe der Lanthanidtrifluoride angegebenen konstanten Wert der  $F 2s-2p$ -Separation von  $\Delta E = 21 \text{ eV}$  [Ruš83]. Darüberhinaus zeigte sich, daß das Valenzband durch eine einzige symmetrische Gauß-Lorentzkurve mit  $\Gamma = 3.1 \text{ eV}$ ,  $m_{\text{LG}} = 0.5$  dargestellt werden kann (Abb. 5.20, Mitte, S. 95).  $v_{\text{F}}$  folgte zu  $v_{\text{F}} \approx 0.045$  und durch Vergleich mit auf gleiche F  $1s$ -Intensität skalierten YbF<sub>3</sub>-Spektren wiederum  $v_{\bar{\text{V}}} \approx 0.09^{**}$ .

Wir bleiben weiter bei YbF<sub>x</sub> — auf Besonderheiten der Analyse der übrigen untersuchten Fluoride soll bei der Vorstellung von deren Meßergebnissen eingegangen werden —; für dieses ergibt sich mit Gl. 4.4

$$\bar{V}_{\text{Yb}} = \frac{3A^{\text{III}} + 2\frac{n^{\text{III}}}{n^{\text{II}}}A^{\text{II}}}{A^{\text{III}} + \frac{n^{\text{III}}}{n^{\text{II}}}A^{\text{II}}\left(1 + \frac{v_{\bar{\text{V}}}}{3}\right)}. \quad (4.17)$$

Während Gl. 4.16 bei homogenen Proben mit  $F : \text{Yb} \neq \bar{V}_{\text{Yb}}$  durch ihr von  $v_{\text{F}}$  abhängendes Pendant ersetzt werden muß, würde dies bei Gl. 4.17 selbst bei Sauerstoff- oder Metallgehalten  $\leq 10 \text{ at.}\%$  nur zu marginalen Änderungen der vorhergesagten Werte von  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  führen.

Mit Gl. 4.15 zur Bestimmung der Valenzbandintensität fällt dem Modellvalenzband lediglich die Aufgabe zu, einen realistischen Verlauf von  $F_{\text{Modell}}^{4f}$  sicherzustellen. Mit der Definition

$$F_{\text{Modell}}^{4f}(E) \stackrel{\text{def}}{=} U_0 + A^{\text{III}} [\text{LGS}_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{M}}(E)(1 - m_{\text{VB}}) + m_{\text{VB}} \text{LGS}(E)] + A^{\text{II}} \text{LGS}_{\text{Yb}^{2+}}^{\text{M}}(E) \quad (4.18)$$

reicht es dazu aus, den Anteil  $m_{\text{VB}}$  grob nach der vorgefundenen F  $1s$ - oder Yb  $4f^{14}$ -Emission vorzugeben — bei reinen YbF<sub>2</sub>-Proben wäre nach Gl. 4.18 natürlich  $m_{\text{VB}} = 1.00$ . Allerdings standen solche Proben für Messungen nicht zur Verfügung.

\*\* Anregung mit Al K $\alpha$

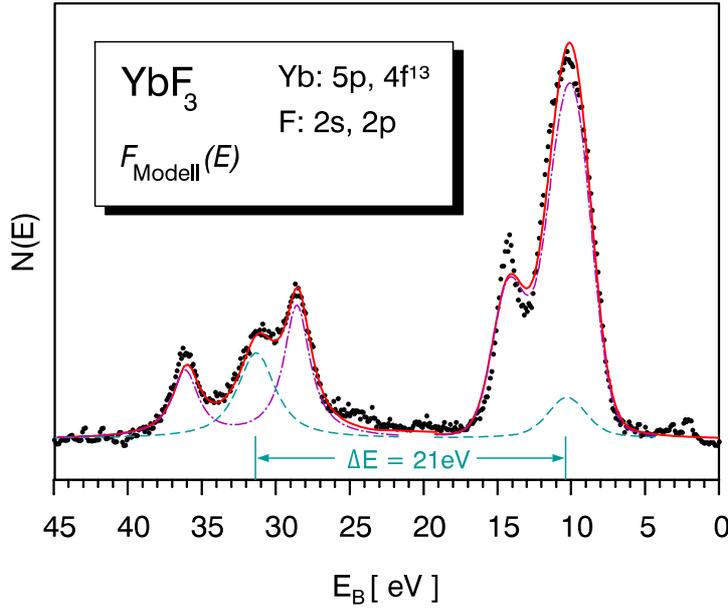


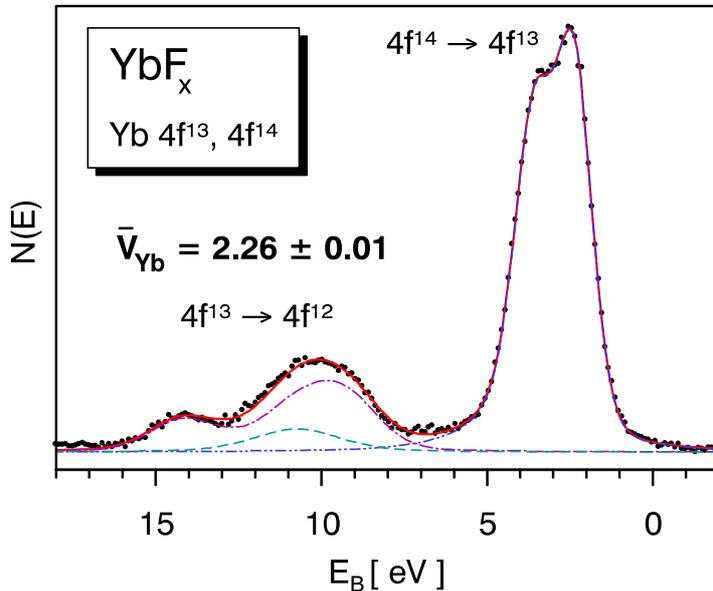
Abbildung 4.17:

Yb $4f^{13}$ -ModellspektrumYbF $_3$ -XP-Detailspektrum,  $d \approx 90 \text{ \AA}$ , Anregung mit Al  $K\alpha$ .

— :  $F_{\text{Modell}}^{4f}(E)$  mit fester Vorgabe der Valenzbandlage [Ruš83], Komponenten  
 - - - :  $\text{LGS}_{\text{Yb}^{3+}}^M(E)$  und  $\text{Yb}^{3+} 5p$ -Dublett ( $2 \times \text{LGS}(E)$ , Intensitätsverhältnis 2:1),  
 - - - : F 2s und F 2p-Valenzband.  $F_{\text{Modell}}^{4f}$   
 Fitparameter:

$m_{\text{LG}} = 0.24$  (fest),  $\Gamma = 2.46 \pm 0.05 \text{ eV}$ ,  
 $\xi = 1.19 \pm 0.01$ ,  $m_S = 0$  (fest),  
 $m_{\text{VB}} = 0.08$  (fest).

Abb. 4.17 zeigt einen YbF $_3$ -Fit mit einer Modellvalenzbandform und -position nach der dritten Methode (von YF $_3$  übernommen:  $m_{\text{VB}}(\bar{V}_{\text{Yb}} = 3.0) = v_{\bar{V}}/(1 + v_{\bar{V}}) = 0.08$ ). Hingegen wurde in Abb. 4.18 auf die Vorgabe der Valenzbandlage verzichtet, was stets eine (mathematisch optimale) Position bei etwas zu hoher Bindungsenergie nach sich zog. Schließlich führten Versuche mit Vorgabe eines Modellvalenzbandes gemäß dem He I-Spektrum Abb. 4.16 zu symmetrischeren Yb $4f^{14}$ -Dublettlinien, zeigten darüberhinaus jedoch einen nur geringen Einfluß seiner genauen Form und Lage auf die resultierenden Ytterbiumkonzentrationen. Entsprechendes galt für die „gleitende“ Valenzbandlage Abb. 4.18, sodaß in den Reihenuntersuchungen der Probenzusammensetzung an Standardspektren dies Verfahren angewendet wurde, das die insbesondere an Spektren mit Emissionsanteilen divalenter Yb $^{2+}$ -Ionen aufwendige Bestimmung der F 2s-Lage überflüssig machte (vgl. Abb. 4.12). Systematische Fehler

Abb. 4.18:  $F_{\text{Modell}}^{4f}(E)$  für YbF $_{x<3}$ YbO $_{0.13}$ F $_{2.01}$ -XP-Detailspektrum,  $d \approx 150 \text{ \AA}$ , Anregung mit Al  $K\alpha$ .

— :  $F_{\text{Modell}}^{4f}(E)$ , - - - :  $\text{LGS}_{\text{Yb}^{3+}}^M(E)$ ,  
 - - - :  $\text{LGS}_{\text{Yb}^{2+}}^M(E)$ , - - - : Valenzband,  
 Lage frei variiert. Fitparameter:

$\text{LGS}_{\text{Yb}^{3+}}^M$ :  
 $\Gamma = 2.14 \pm 0.08 \text{ eV}$ ,  $\xi = 1.23 \pm 0.01$ ;  
 $m_{\text{VB}} = 0.20$  (fest).

$\text{LGS}_{\text{Yb}^{2+}}^M$ :  
 $\Gamma = 1.31 \pm 0.01 \text{ eV}$ ,  $m_S = 0.23 \pm 0.04$ ,  
 $d_S = 0.80 \pm 0.08 \text{ eV}$ .

$m_{\text{LG}} = 0.34 \pm 0.03$  für beide Multipletts,  
 $\Delta_{\text{III,II}} = 6.60 \pm 0.03 \text{ eV}$ .

an den Angaben für  $\xi, \Gamma$  und  $E_0^M$  in  $\text{LGS}_{\text{Yb}^{3+}}^M(E)$  sind dabei allerdings nicht auszuschließen: Der sich ergebende Wert der  $\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{2+}$ -Multipllettseparation — analog [RE87] bezogen auf die jeweils niedrigenergetischste Multipllettlinie bei  $E_0^M$  — von (im Mittel über alle Proben)  $\overline{\Delta_{III,II}} = 6.65 \pm 0.06 \text{ eV}^\dagger$  etwa hatte mit dem UPS-Modellvalenzband und  $F(E)$  aus Abb. 4.18  $\Delta_{III,II} = 7.2 \text{ eV}$  betragen.

Bei der Interpretation der Fitergebnisse ist überdies zu beachten, daß einige Parameter in Gl. 4.18 stark wechselseitig voneinander abhängig sind. Solche Paare bilden z. B.  $\xi \leftrightarrow \Gamma$ , aber auch  $m_{\text{LG}} \leftrightarrow U_0$  und  $A^{III}, d_S^{II} \leftrightarrow U_0$ . Für die Reihenuntersuchungen an Standardspektren erwies es sich als notwendig, mathematisch optimale, physikalisch jedoch offensichtlich sinnlose Paarungen von  $U_0, A^{III}$  und  $d_S^{II}$  auszuschließen. Dies wurde durch Orientierung am Linienprofil der gleichzeitig vermessenen  $F 1s$ -Linie erreicht. Ferner wurden die ohnedies geringen Schwankungen von  $m_{\text{LG}}$  durch Vorgabe des zuvor festgestellten mittleren Gauß-Lorentz-Mischungsverhältnisses wie schon bei der  $F 1s$ -Analyse eliminiert. Tabelle 4.3 faßt die in der Reihenuntersuchung von Standardspektren von  $\text{YbF}_x$ -Filmen vorgegebenen Werte der Peakparameter sowie einige typische Resultate zusammen.

Linie	$m_{\text{LG}}$		$m_S$		$d_S$ [ eV ]		$\xi$	$\Gamma$ [ eV ]	
F 1s	0.32	•	0.09–0.17		2.3–1.5		—	$\geq 2.05$	
Yb 4f <sup>14</sup>	0.24	•	0.07–0.17		— " —	•	—	$\geq 1.64$	
Yb 4f <sup>13</sup>	0.24	•	0	•	—		1.2	$\geq 2.25$	
VB	0.50	•	0	•	—		—	3.1	•

Tabelle 4.3: Linienparameter bei der Reihenuntersuchung von  $\text{YbF}_x$ -Standardspektren  
Vorgaben sind mit ‚•‘ gekennzeichnet.  $m_{\text{VB}} = 0.08\text{--}0.20$  •. Da  $\Gamma$  mit der Aufladung isolierender Proben und damit deren Dicke zunimmt, beziehen sich die angegebenen Werte auf die dünnsten spektroskopierten Filme.

## 4.4 Bestimmung der Elementkonzentrationen

Mit Ausnahme der  $3d$ -Dubletts von Sm und Dy liegen alle für diese Arbeit relevanten Emissionslinien bei Energien  $E$ , bei denen die Transmissionsfunktion des Energieanalysators EA 10 der für Messungen mit konstanter Durchlaßenergie theoretisch vorhergesagten Abhängigkeit  $\propto E^{-1}$  sehr gut folgt [Nöl74, Een84, Bri90, S. 224ff.]. Das Intensitätsverhältnis  $A_\Xi : A_\Upsilon$  zweier Peaks  $\Xi$  eines Elementes  $X$  und  $\Upsilon$  eines Elementes  $Y$  einer homogenen Probe ist unter diesen Bedingungen gegeben durch

$$\frac{A_\Xi}{A_\Upsilon} = \frac{\sigma_\Xi(h\nu) L_\Xi(\gamma) X \lambda_{\text{AL,M}}(E_\Xi) E_\Upsilon}{\sigma_\Upsilon(h\nu) L_\Upsilon(\gamma) Y \lambda_{\text{AL,M}}(E_\Upsilon) E_\Xi}. \quad (4.19)$$

<sup>†</sup>Ein ähnlicher Wert von ca. 6.5 eV wurde für  $\text{Yb}^{3+}$ -Anteile aufweisende  $\text{YbCl}_2$ -Proben aus XP-Spektren geschätzt [Hüf73]

Hierbei bezeichnet  $\sigma_{\Xi}(h\nu)$  den partiellen atomaren Wirkungsquerschnitt für die Photoemission aus dem betrachteten Rumpfniveau  $\Xi$  bei Anregung durch Photonen der Energie  $h\nu$ ,  $L_{\Xi}(\gamma)$  ist ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der räumlichen Anisotropie der Photoemissionsintensität aus Niveaus mit Drehimpulsen  $> 0$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\gamma$  zum einfallenden Photonenstrahl und  $\lambda_{AL,M}(E_{\Xi})$  die Dämpfungslänge für Photoelektronen der Energie  $E_{\Xi}$  in der Matrix M. Diese unterschreitet die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  in dem Ausmaß, wie elastische Streuprozesse den Elektronen Umwege auf ihrem Weg zur Probenoberfläche aufzwingen.

Gemäß der Definition der Raten  $J(E)$  auf S. 28 wurde die  $E^{-1}$ -Abhängigkeit jeweils bereits vor dem Untergrundabzug berücksichtigt. Dementsprechend zeigen die Spektrenabbildungen i.a. bereits korrigierte Zählraten  $N(E)$  und nicht die „rohen“ Werte  $N(E)/E$ .

#### 4.4.1 Räumliche Anisotropie der Emissionsintensität

Der Asymmetriefaktor  $L(\gamma)$  folgt zu [Rei76]

$$L_{\Xi}(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta_{\Xi} \left( \frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right),$$

wobei  $\beta_{\Xi}$  eine von der betrachteten Elektronenschale und Atomsorte, sowie der Energie der anregenden Photonen abhängige Konstante ist, deren Wert, berechnet für Quantenenergien  $h\nu = 151.4\text{eV}$  (Zr  $M\zeta$ ),  $1253.6\text{eV}$  (Mg  $K\alpha$ ) und  $1486.6\text{eV}$  (Al  $K\alpha$ ) für in der XPS relevante Elektronenniveaus aller Elemente ebenfalls [Rei76] zu entnehmen bzw. zu interpolieren ist. Beim sogenannten „magischen“ Winkel  $\gamma = 54.7^\circ$  zwischen Röntgenröhre und Analysator ist  $L = 1 \forall \beta$  und eine Korrektur der Meßspektren um die Winkelverteilung der Emissionsintensität der jeweiligen Niveaus erübrigt sich.

Dies setzt einen kleinen Winkelakzeptanzbereich  $\Delta$  des Analysators voraus, denn es gilt  $\int_{54.7^\circ - \Delta}^{54.7^\circ + \Delta} \frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 d\gamma < 0 \forall \Delta < 90^\circ$ . Aufweitungen der Emissionsverteilung infolge elastischer Streuung führen allerdings auch in diesem Fall, der bei kommerziellen Instrumenten in der Regel gegeben ist (vgl. Kap. 3), zu Werten  $L \neq 1$ . Für das relativ stark streuende Gold liegt eine Rechnung von Jablonski und Powell vor, die für Anregung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung und Nachweis der senkrecht zur Probenoberfläche austretenden Photoelektronen ( $\Delta = 10^\circ$ ) Intensitätsabnahmen der stark anisotropen bzw. nahezu isotropen  $4s$ - ( $\beta = 1.82$ ) und  $4f$ -Emission ( $\beta = 1.01$ ) durch diesen Effekt auf 94% und 92% gegenüber der Annahme  $L = 1$  vorhersagt [Jab94]. Für Winkel  $\theta > 30^\circ$  zur Oberflächennormalen, wie sie zur Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit durch Kippen der Probe häufig Verwendung finden, wird ein weiterer Intensitätsabfall auf für die untersuchten  $4s$ -,  $4p$ -,  $4d$ - und  $4f$ -Linien übereinstimmend 80% bei  $\theta = 80^\circ$  prognostiziert. Während also deutliche Verschiebungen der Peakintensitäten bei inhomogenen Proben oder bei unter Variation des Emissionswinkels  $\theta_1 \leq 30^\circ < \theta_2$  gemessenen XP-Spektren durch elastische Streuung zu erwarten sind, werden deren relative Werte innerhalb eines Au-Spektrums um maximal 2% modifiziert.

### 4.4.2 Berechnung der Elektronenaustrittstiefe

Zur Abschätzung von  $\lambda$  für beliebige Materialien und Elektronenenergien  $50\text{eV} \leq E \leq 2000\text{eV}$  haben Tanuma et al. eine empirische Formel angegeben, die auf einem Fit einer modifizierten Form der Bethe-Gleichung an einen Weglängendatensatz beruht, den sie mit Hilfe des statistischen Elektronengasmodells (EGSM) in der Plasmon-Pol-Näherung ursprünglich für 27 Elemente und 4 Verbindungen aus optischen Meßdaten errechnet haben [Tan88]. Untersuchungsergebnisse an weiteren 11 inorganischen Verbindungen wurden 1993 veröffentlicht [Tan93].

In der Plasmon-Pol-Näherung lautet die Verlustfunktion eines Elektronengases der Dichte  $n$  mit der Eigenfrequenz longitudinaler Schwingungen  $\omega_P = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$  ohne Dämpfung

$$\text{Im}(-1/\epsilon) = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_P^2}{\omega_P(k)} \delta(\omega - \omega_P(k)),$$

[Ri77] mit der Dirac'schen Deltafunktion  $\delta(x)$ . Für Verluste  $\hbar\omega = 0\text{eV}$  stimmt diese Verlustfunktion mit der nach Lindhard [Lin54] überein, jedoch enthält letztere für  $\hbar\omega > 0$  zusätzlich das kontinuierliche Anregungsspektrum einzelner Elektronen des Fermi-Sees im Bereich  $\hbar^2/2m [(-k_F+k)^2 - k_F^2]$  ( $\vec{k}$  antiparallel  $\vec{k}_F$ )  $\leq \hbar\omega \leq \hbar^2/2m [(k_F+k)^2 - k_F^2]$  ( $\vec{k}$  parallel  $\vec{k}_F$ ) (s. auch [Wal72]). Die Einteilchenanregungen dominieren für  $k > k_c$ , wo die Plasmonendispersionskurve in deren Gebiet eintritt und Plasmonen durch Zerfall in Elektronen-Loch-Paare stark gedämpft werden.

In der Verlustfunktion des Plasmon-Pol-Modells schrumpfen Plasmonenanregungen und das Einzelanregungsband auf eine einzige Schwingungsmode zusammen, die die gesamte Oszillatorstärke beider Anregungsformen zu gegebenem  $k$  aufnimmt. Mit der von Lundqvist [Lun67] vorgeschlagenen Dispersionsrelation

$$\omega_P^2(k) \stackrel{\text{def}}{=} \omega_P^2 + \frac{1}{3} v_F^2 k^2 + \left( \frac{\hbar k^2}{2m} \right)^2 \quad (4.20)$$

( $v_F = \hbar k_F / m$  : Fermigeschwindigkeit) liegt diese Ersatzschwingung jeweils nahe dem Maximum der vollständigen Verlustfunktion des Elektronengases (Abb. 4.19).

Das EGSM stellt eine Erweiterung des Modells des freien Elektronengases zur Behandlung solcher Substanzen, deren Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  nicht von nur einem Volumenplasmonverlust bei der Frequenz  $\omega_P$  dominiert wird, dar. Dazu geht man davon aus, daß die Reaktion eines Systems mit der Grundzustandselektronendichte  $n(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$  auf eine äußere Störung ersatzweise beschrieben werden kann durch diejenige eines ganzen Ensembles unabhängiger, nicht wechselwirkender Elektronengase mit jeweiliger Dichte  $n(\vec{r})$  (und zugehöriger Resonanzfrequenz  $\omega_P(\vec{r})$ ). Zur Beschaffung der Elektronendichten  $n(\vec{r})$  haben Tung et al. [Tun79] relativistische Hartree-Fock Berechnungen über die vereinfacht als kugelsymmetrisch angenommene Wigner-Seitz-Zelle eingesetzt. Einen anderen Weg, der experimentelle Erkenntnisse berücksichtigt, haben Tanuma et al. beschritten [Tan88]: Dazu

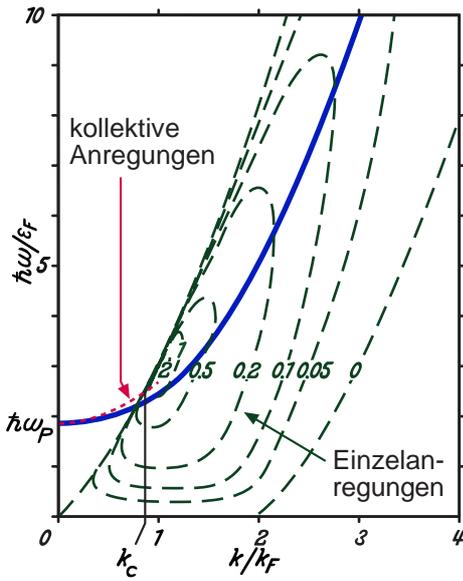


Abbildung 4.19:

Plasmon-Pol-Modell des freien Elektronengases

Verlustfunktion eines wechselwirkenden Elektronengases nach [Lun67] (für  $n = 2.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Grundsätzlich treten 2 Anregungsarten auf: Plasmonen (rot punktiert), die auch in der (ungedämpften) Lindhard-Verlustfunktion durch eine  $\delta$ -Funktion gegeben sind (s. auch [Wal72]) und das Gebiet der Anregung einzelner Elektronen (gestricheltes Höhenliniendiagramm).

Das Plasmon-Pol-Modell ersetzt Plasmonenzweig und Elektron-Loch-Kontinuum durch eine einzige Schwingungsmode bei einer „mittleren“ Frequenz  $\omega_P(k)$  nach Gl. 4.20 (dicke blaue Linie) auch oberhalb  $k_c$ .

führen sie eine Pseudoelektronendichte  $n_{\text{Pseudo}}(\vec{r})$  so ein, daß sich für  $k = 0$  gerade die aus optischen Messungen annähernd bestimmte Verlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  ergibt. Das Verfahren ist in mancherlei Hinsicht der Entwicklung von  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, 0))$  in eine Reihe von Drudefunktionen und der Extrapolation Gl. 4.12 in den Raum  $k > 0$  komplementär.

Durch Anpassung einer modifizierten Bethe-Gleichung an diesen Datensatz von  $\lambda(E)$ -Werten gelang es, die in dieser enthaltenen materialabhängigen Parameter empirisch in Beziehung zu anderen, leichter zugänglichen Größen zu setzen mit dem Ziel, allein aufgrund der Kenntnis der letzteren die Vorhersage von  $\lambda(E)$  für beliebige Materialien zu ermöglichen. Das Ergebnis lautet [Tan90]:

$$\lambda(E) = \frac{E}{E_P^2(\zeta \ln(\eta E) - C/E + D/E^2)} \text{ \AA}, \quad (4.21)$$

wobei  $E_P = 28.8\sqrt{U}$  ( $U = N_{\text{eff}}\rho/M$ ) die Energie der Plasmaschwingung freier Elektronen ist (in eV),  $\rho$  die Volumendichte (in  $\text{g/cm}^3$ ),  $M$  die Atom- bzw. Molekülmasse und  $N_{\text{eff}}$  die Gesamtzahl maßgeblich an der inelastischen Streuung beteiligter Elektronen angibt.  $\zeta, \eta, C$  und  $D$  werden wiederum zurückgeführt auf

$$\begin{aligned} \zeta &= -0.0216 + 0.944/\sqrt{E_P^2 + E_G^2} + 7.39 \cdot 10^{-4}\rho \\ \eta &= 0.191/\sqrt{\rho} \\ C &= 1.97 - 0.91U \\ D &= 53.4 - 20.8U. \end{aligned}$$

Tabelle 4.4 gibt eine Zusammenstellung der nach Gl. 4.21 berechneten inelastischen freien Weglängen und Photoionisationsquerschnitte nach Scofield [Sco76] für im Rahmen dieser Arbeit interessierende Elektronenniveaus bei Anregung mit Al  $K\alpha$ - und Mg  $K\alpha$ -Strahlung.

Die Frage nach der anzusetzenden Anzahl  $N_{\text{eff}}$  kann nicht allgemeingültig beantwortet werden, da keine strenge Summenregel für die partiellen Oszillatorstärken von Valenz- und

Niveau	Matrix	$\rho$	$E_G$	$E_P$	$N_{\text{eff}}$	$\lambda^{\text{Al}}$	$\lambda^{\text{Mg}}$	$\sigma^{\text{Al}}$	$\sigma^{\text{Mg}}$	$\sigma\lambda^{\text{Al}}$	$\sigma\lambda^{\text{Mg}}$		
F 1s	YF <sub>3</sub>	5.1	8	18.7	12	19.3	15.0	1.00	1.00	1.00	1.00		
O 1s						22.1	18.1	0.66	0.67	0.75	0.81		
Y 3d						28.4	24.4	1.35	1.46	1.98	2.38		
Y 3d	Y <sup>0</sup>	4.46	0	11.2	3	33.7	29.0	1.35	1.46	2.00 <sup>a</sup>	2.40 <sup>b</sup>		
F 1s	SmF <sub>3</sub>	6.6	8	20.9	12	17.9	14.0	1.00	1.00	1.00	1.00		
O 1s						20.4	16.7	0.66	0.67	0.75	0.80		
Sm 4f						28.4	24.9	0.16	0.19	0.25	0.34		
F 1s	DyF <sub>3</sub>	7.5	8	18.4	12	19.2	15.0	1.00	1.00	1.00	1.00		
O 1s						21.9	18.0	0.66	0.67	0.75	0.80		
Dy 4f						30.5	26.7	0.51	0.57	0.81	1.01		
F 1s	YbF <sub>3</sub>	8.2	8	18.8	12	18.8	14.7	1.00	1.00	1.00	1.00		
O 1s						21.4	17.6	0.66	0.67	0.75	0.80		
Yb 4f						29.8	26.1	1.17	1.30	1.85	2.31		
Yb 5p				29.6	25.9	0.20	0.16	0.31	0.28				
Yb 4d				27.1	23.4	3.09	2.72	4.46	4.32				
F 1s				Yb <sup>0</sup>	6.97	0	8.2	2	16.6	13.0	1.00	1.00	1.00
O 1s	18.9	15.5	0.66						0.67	0.75	0.80		
Yb 4f	23.1	18	26.3						23.1	1.17	1.30	1.85	2.31
Yb 5p	26.1	22.9	0.20						0.16	0.31	0.28		
Yb 4d	24.0	20.6	3.09						2.72	4.45	4.31		
Yb 4f	Yb <sup>0</sup>	6.97	0	8.2	2	47.8	41.9	1.26	1.40	2.02 <sup>c</sup>	2.53 <sup>d</sup>		
Yb 4d				43.5	37.4	3.09	2.72	4.50 <sup>c</sup>	4.38 <sup>d</sup>				
Yb 4f				23.1	16	24.4	21.4	1.26	1.40	2.00 <sup>e</sup>	2.49 <sup>f</sup>		
Yb 4d						22.2	19.1	3.09	2.72	4.46 <sup>e</sup>	4.32 <sup>f</sup>		

Tabelle 4.4: Empfindlichkeitsfaktoren (theoretisch)

Mittlere freie Weglängen  $\lambda$  nach [Tan88, Tan90] und partielle Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  für Photoionisation nach [Sco76] — mit Korrektur um die unterschiedlichen  $4f$ -Besetzungszahlen von freiem Ln-Atom ( $4f^n$ ) und Ln<sup>3+</sup>-Ion in LnF<sub>3</sub> ( $4f^{n-1}$ ) — bei Anregung mit  $h\nu = 1486.6\text{eV}$  (Al  $K\alpha$ ) und  $h\nu = 1253.6\text{eV}$  (Mg  $K\alpha$ ).  $\rho$  in g/cm<sup>3</sup>,  $E_P$  und  $E_G$  in eV,  $\lambda$  in Å,  $\sigma$  und  $\sigma\lambda$  bzgl.  $\sigma_{\text{F1s}}$ ,  $\lambda_{\text{F1s}}$ ; <sup>a</sup> – <sup>f</sup>:  $\lambda_{\text{F1s}} = 22.8\text{Å}, 17.6\text{Å}, 29.9\text{Å}, 23.2\text{Å}, 15.4\text{Å}, 12.0\text{Å}$  nach Gl. 4.21. Zur Wahl von  $N_{\text{eff}}$  s. Text. Zur Berechnung von  $\lambda$  wurden Bindungsenergien F 1s: 686eV, O 1s: 531eV, Y 3d: 160eV, Sm 4f, Dy 4f, Yb 4f: 11eV, Yb 5p: 27eV und Yb 4d: 182eV angenommen. Bei  $L = 1$  ermöglicht das Produkt  $\sigma\lambda$  nach Gl. 4.19 die Umrechnung von Peakflächenverhältnissen  $A_{\Xi} : A_{\Upsilon}$  in relative Elementkonzentrationen  $X : Y$ .

Rumpfelektronenanregungen existiert. Tanuma et al. schlagen vor, alle Niveaus bis zu einer Bindungsenergie  $E_B \lesssim 30\text{eV}$  zu berücksichtigen [Tan88]. Tougaard und Hansen setzen für metallisches Ytterbium  $N_{\text{eff}} = 16$  an ( $E_P = 23.1\text{eV}$ ), zählen also die Yb 4f-Schale mit, nicht aber die 5p-Elektronen. Dies würde für unsere LnF<sub>3</sub>-Schichten  $N_{\text{eff}} = 23\text{–}31$  bedeuten! Demgegenüber messen Colliex et al. [Col76] die Plasmaschwingung von Yb<sup>0</sup> bei  $E_P = 9.7\text{eV}$  und finden einen nur sehr geringen  $4f$ -Beitrag um 5% zur Oszillatorstärke. Bei Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen

liegt selbst die bei alleiniger Berücksichtigung der 18 Elektronen/Molekül des Valenzbandes resultierende Plasmonenenergie noch über dem experimentell ermittelten Ergebnis, das vielmehr eine Zahl  $N_{\text{eff}} = 12$  nahelegt, s. auch [Ber82]. Für  $\text{DyF}_3$  stellen Cukier et al. fest [Cuk80], daß nur etwa 1/3 der  $\text{F}^- 2p$ -Oszillatorstärke bei  $T = 20\text{eV}$  erschöpft ist. Laubschat u.a. vermuten eine Reduktion der Streuwahrscheinlichkeit an  $4f$ -Elektronen infolge deren wirksamer Abschirmung durch die  $5s$ - und  $5p$ -Elektronen bei metallischem Ytterbium als Ursache für die bei voller Berücksichtigung der  $4f$ -Elektronen vorherberechneten zu kleinen Werte von  $\lambda$  [Lau86].

Glücklicherweise wirkt sich der genaue Wert von  $N_{\text{eff}}$  auf das Produkt  $\sigma\lambda$ , das für die Umrechnung von Peakflächenverhältnissen  $A_{\Xi} : A_{\Upsilon}$  in relative Elementkonzentrationen  $X : Y$  benötigt wird, kaum aus, da alle betrachteten Niveaus einschließlich des Bezugsniveaus  $\text{F } 1s$  annähernd gleichermaßen von der Zunahme der absoluten Werte von  $\lambda$  mit  $N_{\text{eff}} = 12$  gegenüber  $N_{\text{eff}} = 18$  um rund 10% betroffen sind, wie für  $\text{YbF}_3$  in Tab. 4.4 exemplifiziert worden ist. Auch wenn zur Ermittlung von  $\lambda$  neben der Integration über den  $k$ -Raum eine zweite über alle möglichen Verlustenergien  $\hbar\omega$  erforderlich ist, sind überdies bei unseren Substanzen Ungenauigkeiten der Absolutwerte von  $\lambda$  schon aufgrund der Verwendung der Dispersionsrelation Gl. 4.20 zu gewärtigen, wie bereits auf S. 38ff. diskutiert. Tanuma et al. selbst schätzen den Fehler von Gl. 4.21 für Energien  $E_0 > 200\text{eV}$  für freie-Elektronen-artige Substanzen auf ca. 10% ab, für andere Materialien darüber, ohne sich auf einen Wert festzulegen. Eine neue Interpolationsformel zur Vorhersage von  $\lambda$  [Gri96] führt zu mit den Angaben für  $\sigma\lambda$  in Tab. 4.4 übereinstimmenden Werten, sodaß auf deren Vorstellung verzichtet werden kann.

Elastische Streuprozesse, die in den vergangenen Jahren zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses gerückt sind, zwingen den Elektronen Umwege auf dem Weg zur Probenoberfläche auf und vermindern damit deren effektive Austrittstiefe. Nach Werner [Wer92] kann die Tiefenverteilungsfunktion der die Probe unter einem bestimmten Winkel verlassenden Elektronen, die keinen inelastischen Verlust erlitten haben, nicht durch eine einzige Exponentialfunktion mit einem Abfall  $\propto \lambda_{\text{AL}}^{-1}$  beschrieben werden. Bei Nachweis der senkrecht zur Probenoberfläche austretenden Elektronen erhält man vielmehr einen exponentiellen Abfall  $\propto \lambda^{-1}$  in der Nähe der Oberfläche, der in der Tiefe gegen  $\lambda_{\text{AP}}^{-1}$  strebt. Der „Abschwächungsparameter“  $\lambda_{\text{AP}}$  wurde hier zur Unterscheidung von der Abschwächungslänge  $\lambda_{\text{AL}}$ , die sich auf einen einfach exponentiellen Modellverlauf bezieht, eingeführt. Mit der Interpolationsformel von Werner

$$\lambda_{\text{AP}} = 0.79\lambda - 1.095 \quad (4.22)$$

ergeben sich gegenüber den Angaben für  $\lambda$  in Tab. 4.4 um 24–29% verkürzte Weglängen. Die von Seah aus der Analyse von von Jablonski durchgeführten Rechnungen abgeleitete Interpolationsformel [Bri90, S. 211] für  $\lambda_{\text{AL}}$  führt für metallisches Ytterbium zu einer ganz ähnlichen Prognose. Da  $\lambda_{\text{AL}} : \lambda$  bzw.  $\lambda_{\text{AP}} : \lambda$  von der Elektronenenergie  $E$  abhängen, ändern sich auch die Werte  $\sigma\lambda_{\text{AL}}$  bzw.  $\sigma\lambda_{\text{AP}}$  normiert auf  $\text{F } 1s$  für Niveaus mit deutlich von

$E(F1s)$  verschiedener Energie gegenüber  $\sigma\lambda$  in Tab. 4.4: Mit Gl. 4.22 für  $Y3d$  um +3% (Al  $K\alpha$ ) bzw. +4% (Mg  $K\alpha$ ) und für  $Yb4f$  um +3% (Al  $K\alpha$ ) bzw. +5% (Mg  $K\alpha$ ). Wie oben dargelegt sind diese Werte als Obergrenzen für dicke Schichten  $d \gtrsim 3\lambda$  zu betrachten, bei denen der Abfall der Tiefenverteilungsfunktion von  $\lambda_{AP}$  dominiert wird.

### 4.4.3 Berechnung partieller Photoionisationsquerschnitte

Atomare Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation aller Unterschalen für Elemente  $Z \leq 96$  durch Al  $K\alpha$ - und Mg  $K\alpha$ -Photonen wurden von Scofield bereits 1975 mit Hilfe von Hartree-Slater-Potentialen für Anfangs- und Endzustände relativistisch errechnet [Sco76]. Weitgehend übereinstimmende Ergebnisse lieferte die Kalkulation von Band et al. unter Verwendung relativistischer Dirac-Slater Potentiale [Ban79]. I.a. wird davon ausgegangen, daß die Photoemission aus Rumpfniveaus deutlich oberhalb der Anregungsschwelle auch im Festkörper in guter Näherung derjenigen freier Atome entspricht.

Die Hartree-Slater-Näherung zur Berechnung von  $\sigma$  versagt hingegen für Anregungsenergien knapp oberhalb der Anregungsschwelle des betreffenden Überganges und in der Nachbarschaft der Anregungsschwellen von Rumpfniveaus, wo starke Interschalenwechselwirkungseffekte die Photoemissionsintensität drastisch modifizieren („resonante“ Photoemission). Evans et al. [Eva78] gestehen den unter Verwendung von Hartree-Slater-Photoionisationsquerschnitten erzielten Ergebnissen generell bestenfalls eine Genauigkeit von etwa 20% mit Abweichungen  $> 30\%$  in einem von vier Fällen zu. Der experimentell an  $ThF_4$ -Proben ermittelte  $Th4f$ -Wirkungsquerschnitt liegt z. B. um mehr als 30% über dem von Scofield berechneten Wert. Für die  $O1s$ -Emission, die die gleiche Winkelverteilung wie jene des  $F1s$ -Bezugsniveaus aufweist, werden nur 82% des Scofieldschen Wertes gemessen. Allerdings bieten die von Evans et al. an Verbindungen bekannter Stöchiometrie bestimmten Vergleichsquerschnitte ebenfalls Ansatzpunkte zur Kritik, was den benutzten Untergrundabzug, die angesetzte Energieabhängigkeit  $\lambda(E) \propto \sqrt{E}$  und die Berücksichtigung in den Meßspektren enthaltener Satellitenintensitäten betrifft (in den Scofield'schen Wirkungsquerschnitten ist die *gesamte* Emissionsintensität enthalten [Fad74], während insbesondere in Systemen mit stark elektronegativen Liganden unterschiedliche Abschirmungsmechanismen des Photoloches unterschiedliche Satellitenverteilungen von Liganden- und Kationenniveaupicks nach sich ziehen [Vea85], die zu Vergleichszwecken mit theoretischen Vorhersagen mitberücksichtigt werden müssen).

Über Hartree-Slater hinausgehende Ansätze mit Berücksichtigung von Vielteilchen-Effekten, sogenannte RPAE- („Random Phase with Exchange“) -Methoden ergeben für Atome mit abgeschlossenen Schalen eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment besser als 10% [Bar82], wurden bisher jedoch nur vereinzelt auf Atome mit offenen Schalen angewandt. Herkömmliche RPAE-Methoden enthalten die bei den Lanthaniden mit unvollständig gefüllter  $4f$ -Schale auftretenden komplizierten Multipletteffekte nicht [Ger82, S. 119].

#### 4.4.4 Empirische Empfindlichkeitsfaktoren

Die Schwierigkeiten, exakte Werte der für die Quantifizierung von XPS-Messungen benötigten Produkte  $\sigma\lambda$  vorherzuberechnen, lassen sich durch Verwendung sogenannter Empfindlichkeitsfaktoren  $S$  umgehen, die an massiven Referenzproben bekannter Zusammensetzung empirisch bestimmte relative Peakintensitäten  $A_{\Xi}^{\infty}/X$  angeben, üblicherweise in Vielfachen des  $F1s$ -Empfindlichkeitsfaktors, d.h.  $S_{F1s} \stackrel{\text{def}}{=} 1.000$ . Fehlerquellen bei der Verwendung publizierter Faktoren resultieren aus Unterschieden der Spektrometertransmissionsfunktionen, der i.a. nicht der Referenzsubstanz entsprechenden Probenmatrix — vgl. die  $\sigma\lambda$ -Werte für  $Y3d$ - oder  $Yb4d$ -Elektronen in Metall und Fluorid in Tab. 4.4 — und den Einzelheiten der jeweiligen Auswertemethode.

Ein umfangreicher Datensatz stammt von Wagner et al. (u.a. in [Bri90, S. 635]) und wurde mit der unsrigen vergleichbarer Transmissionscharakteristik erhoben. Allerdings wurde noch der lineare Untergrundabzug benutzt und Satellitenintensitäten blieben unberücksichtigt. Hierin dürfte der Hauptgrund für die festgestellten Abweichungen gegenüber theoretischen Vorhersagen liegen, die innerhalb der einfachen Standardabweichung im Mittel 20% erreichen [Pow90]. Gegenüber den Werten  $\sigma\lambda$  aus Tab. 4.4 liegen die  $S_{O1s}$  in [Bri90] nach Multiplikation mit dem Faktor  $E_{O1s}/E_{F1s}$  zur Korrektur der Spektrometertransmissionscharakteristik lediglich 5% höher die  $S_{Y3d}$  jedoch um ca. 45% und die stark von der jeweiligen chemischen Umgebung beeinflussten  $S_{Yb4d}$  (s. Abb. 4.2) um 10% ( $Al K\alpha$ ) bzw. 30% ( $Mg K\alpha$ ) darunter.

Für die hier interessierenden Ln-Niveaus ist die Frage der Übertragbarkeit empirischer Resultate allerdings ohne Belang: Für letztere liegen keine verlässlichen Empfindlichkeitsfaktoren vor.

# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Ytterbiumfluorid

#### 5.1.1 XPS-Empfindlichkeitsfaktoren

Wegen des Fehlens zuverlässiger Angaben für  $\sigma\lambda$  bzw. die Empfindlichkeitsfaktoren  $S$  für  $\text{Ln}4f$ -Photoelektronen mußten diese zunächst experimentell bestimmt werden. Die *in situ*-XP-Spektroskopie bietet hierfür ideale Voraussetzungen, da sie die Vermessung sehr reiner Fluoridfilme gestattet sowie insbesondere den Verzicht auf den bei *ex situ*-XPS-Analysen zur Entfernung oberflächlicher Kontaminationsschichten erforderlichen postpräparativen Ionenbeschuß, samt der daraus resultierenden Probleme infolge unterschiedlicher Zerstäubungsraten der einzelnen Schichtkomponenten. Gezielte Untersuchungen der Auswirkungen dieses Ionenbeschusses auf Ytterbiumfluoridfilme folgen in Abschnitt 5.1.5.

Mit  $S_{\text{F}1s} \stackrel{\text{def}}{=} 1.000$  ergibt sich der  $\text{Yb}4f$ -Empfindlichkeitsfaktor aus den gemessenen Intensitäten  $A_{\text{Yb}4f}$  und  $A_{\text{F}1s}$  direkt zu

$$S_{\text{Yb}4f} = \frac{A_{\text{Yb}4f}}{A_{\text{F}1s}} \frac{\text{F}}{\text{Yb}}.$$

Das Verhältnis  $\text{F} : \text{Yb}$  ist zunächst unbekannt — es soll im Gegenteil bei den einzelnen Filmen gerade bestimmt werden — doch erscheint die Annahme plausibel, daß es bei homogenen reinen Fluoridschichten im Mittel durch die gemessene Yb-Valenz  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  gegeben sein wird. Bei Einbezug von Schichten mit  $\bar{V}_{\text{Yb}} < 3$  ist dieser Ansatz allgemeiner, eine kollektive Abweichung aller Proben von diesem Wert um denselben relativen Betrag unwahrscheinlicher, als die bei der Untersuchung vergleichsweise weniger Spektren in Abschnitt 4.2.4 gemachte Voraussetzung, daß konventionell aufgedampfte Filme mit dem Verhältnis  $\text{F} : \text{Yb} = 3.0$  des Ausgangsmaterials kondensieren.

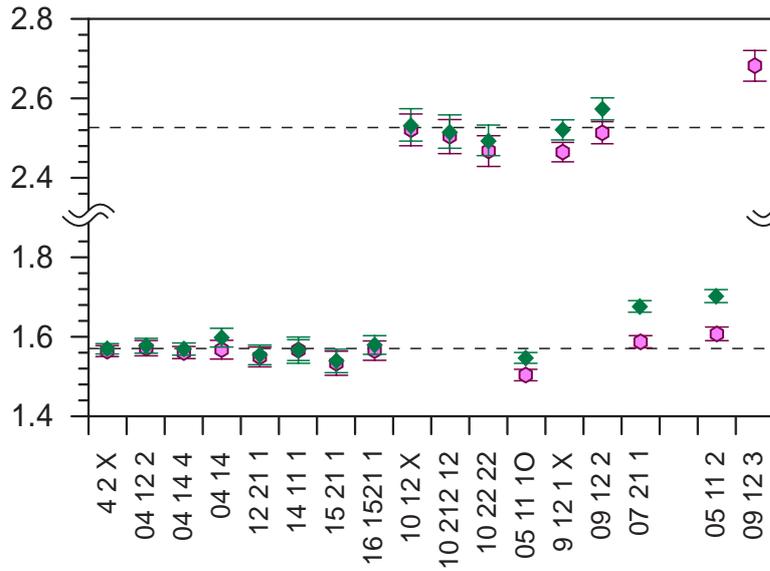


Abbildung 5.1:

Yb4f-Empfindlichkeitsfaktoren von YbF<sub>x</sub>-Filmen

$A_{Yb4f} \cdot \bar{V}_{Yb}/F$  (Rauten) bzw.  $A_{Yb4f} \cdot \bar{V}_{Yb}/[F + 2 O I]$  (violette Symbole) aus *in situ* vermessenen Standardspektren von konventionell aufgedampften und IAD-Filmen, YbF<sub>3</sub> (Proben 42 X bis 16 15 21) bis YbF<sub>2.2</sub> (Probe 07 21 1). Proben 05 11 2 und 09 12 3 19 Std. bzw. 3 Tage im Vakuum gelagert. *Kein* postpräparativer Ionenbeschuß.

In Abb. 5.1 ist das Verhältnis

$$S_{Yb4f} = \frac{A_{Yb4f} \bar{V}_{Yb}}{F} = \left( \frac{2 \frac{n^{III}}{n^{II}} A^{II}}{F} + \frac{3 A^{III}}{F} \right) \left( \frac{1}{1 + v_{\bar{V}}} \right) \quad (5.1)$$

für unmittelbar nach ihrer Präparation *in situ* ohne Nachreinigung vermessene YbF<sub>x</sub>-Filme dargestellt. Die Valenz  $\bar{V}_{Yb}$  nimmt von links nach rechts von  $\bar{V}_{Yb} = 3.0$  auf  $\bar{V}_{Yb} = 2.2$  bei Probe 07 21 1 ab. Bei dieser ist selbst unter den bei Präparation und Messung herrschenden Vakuumbedingungen eine teilweise Kompensation des Fluordefizites durch Sauerstoff eingetreten, die sich in einer Beteiligung von Yb–O-Bindungen an der vorgefundenen Yb-Valenz äußert:  $\bar{V}_{Yb} = (F + 2 O I) : Yb > F : Yb$ . (Die Komponenten O I und O II wurden auf S. 10 eingeführt.) Noch deutlicher wird dies bei nach 19 Std. bzw. drei Tagen Lagerung im Vakuum oberflächlich oxidierten Proben (05 11 2 bzw. 09 12 3, bei letzterer liegt  $A_{Yb4f} \cdot \bar{V}_{Yb}/F = 3.17$  weit außerhalb des Darstellungsbereiches!) Die trotz Berücksichtigung der O I-Komponente noch verbleibenden Diskrepanzen zu den übrigen Filmen beruhen auf signifikanten O II-Anteilen der letzten beiden Schichten, die offensichtlich ebenfalls an der Yb<sup>2+</sup>-Oxidation beteiligt sind (Abschnitt 5.1.4).

Wie Abb. 5.1 illustriert, lassen sich alle frischen Filme je nach Anregung mit Al  $K\alpha$ - oder Mg  $K\alpha$ -Photonen mit den Werten

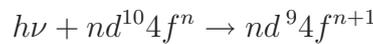
$$S_{Yb4f}^{Al} = 1.57 \pm 0.03 \quad \text{und} \quad S_{Yb4f}^{Mg} = 2.51 \pm 0.04$$

beschreiben. Es sei daran erinnert, daß diese Empfindlichkeitsfaktoren an zur Korrektur der Spektrometertransmissionscharakteristik mit  $E$  multiplizierten Spektren gewonnen wurden. Zum Vergleich mit theoretischen Prognosen ist noch die nicht in den F 1s-Flächen enthaltene

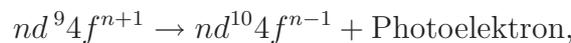
Intensität des  $F^- 2p \rightarrow 3p$  shake-up Satelliten (S. 40, Abb. 4.7) zu berücksichtigen, der diese um rund 10% erhöht bzw.  $S_{Yb4f}$  entsprechend verringert. Während sich mit dieser Korrektur eine exzellente Übereinstimmung  $S_{Yb4f}^{Mg} = 0.978 \cdot \sigma\lambda^{Mg}$  nach Tab. 4.4 ergibt, erreicht  $S_{Yb4f}^{Al}$  nur 76% von  $\sigma\lambda^{Al}$ . Insbesondere liegt der Quotient  $(\sigma\lambda^{Mg})/(\sigma\lambda^{Al})$ , bei dem sich etwaige Fehler von  $\lambda$  und  $\sigma$  weitgehend herauskürzen, deutlich unter  $S_{Yb4f}^{Mg} : S_{Yb4f}^{Al}$ .

Elastische Streueffekte wie der Einfluß von Oberflächenrauigkeiten können dieses Ergebnis nicht erklären: Erstere würden  $S^{Mg} : S^{Al}$  bei homogenen Proben mit Dicken  $d > 3\lambda$  wie in Abschnitt 4.4.2 erörtert nur geringfügig ändern. Nach Arbeiten von Wu et al. [Wu82] sowie von Werner [Wer95b] gälte dies auch für homogene Proben mit rauher Oberfläche: Zwar können durch Oberflächenrauigkeit die Peakintensitäten um mehr als 50% reduziert werden, doch hängt dieser Effekt nur schwach von der Elektronenenergie  $E$  ab und würde daher  $F1s$ - und  $Yb4f$ -Photoelektronen annähernd gleichermaßen betreffen — für die  $Au LVV$ -Auger- und die  $Au4f$ -Linien werden maximale Abweichungen von 5% festgestellt — und ebenso Messungen mit der sich um  $\Delta E = 233\text{eV}$  unterscheidenden Quantenenergie von  $Al K\alpha$ - und  $Mg K\alpha$ -Photonen.

Starke Änderungen des Wirkungsquerschnittes  $\sigma$  bei Variation der Anregungsenergie  $h\nu$  treten hingegen auf, wenn diese die Anregungsschwelle eines Rumpfniveaus überstreicht und es zur sogenannten „resonanten“ Photoemission kommt. In der XPS an Lanthaniden sind hier die  $3d$ - und die  $4d$ -Niveaus von Interesse, aus denen Übergänge in freie  $4f$ -Zustände möglich sind:



In den FEEL-Spektren Abb. 4.4 sind elektronenstoßinduzierte  $4d^{10}4f^9 \rightarrow 4d^9 4f^{10}$ -Anregungen von  $DyF_3$  als Resonanzabsorptionspeak bei  $T = 162\text{eV}$  erkennbar. Der entstandene diskrete Zwischenzustand kann durch Rekombination eines  $4f$ -Elektrons mit dem  $d$ -Photoloch unter Emission eines zweiten  $4f$ -Elektrons Auger-artig zerfallen



wobei der gleiche Endzustand erreicht wird, wie bei der direkten  $4f$ -Photoemission. Durch Wechselwirkung dieser beiden miteinander konkurrierenden Prozesse kommt es zu einem starken Anwachsen des  $4f$ -Querschnittes  $\sigma(h\nu)$  in der Resonanz und einer Unterdrückung unterhalb der Resonanzenergie  $h\nu < E_{\text{Resonanz}}$  (Anti-Resonanz). An  $TbCo_2$  wurden Zunahmen der  $4f$ -Emissionsintensität in der  $4d$ -Resonanz auf rund das 5fache ihres Wertes bei  $h\nu = E_{\text{Resonanz}} - 36\text{eV}$  gemessen, in der  $3d$ -Resonanz sogar um das 72fache gegenüber ihrem Wert  $7\text{eV}$  unterhalb der Resonanz [All84]. (Wegen des außerhalb der  $3d$ -Resonanz um etwa zwei Größenordnungen kleineren  $4f$ -Bezugsquerschnittes verglichen mit seinem Wert unterhalb der  $4d$ -Resonanz ist die letztere trotzdem intrinsisch weit stärker, wie angesichts des größeren Überlapps der derselben Hauptschale angehörenden  $4f$ - und  $4d$ -Wellenfunktionen unmittelbar einleuchtet). In den Wirkungsquerschnitten nach Scofield [Sco76] und Band et

al. [Ban79] sind diese Interschalenwechselwirkungseffekte nicht enthalten. Eine neuere Rechnung von Kutzner und Radojević, die Interschalenwechselwirkungen der Niveaus bis hinab zur  $4d$ -Schale behandelt, beschränkt sich auf atomares Ytterbium mit seiner abgeschlossenen  $4f$ -Schale [Kuz94].

Bei den Messungen dieser Arbeit lag lediglich die  $3d$ -Resonanz in der Nähe einer verwendeten Photonenenergie. Allerdings plazieren Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) mit Synchrotronstrahlung an Ytterbiumfluorid und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  die  $\text{Yb } 3d^{10}4f^{13} (^2F_{7/2}) \rightarrow 3d^9 4f^{14} (^2D_{5/2})$ -Übergänge, also die  $M_V$ -Absorptionslinie auf eine Energie  $h\nu = 1520\text{ eV}$  bei einer Halbwertsbreite  $\Gamma = 1.4\text{ eV}$  [Kar81, Tho85] (die  $M_{IV}$ -Linie wird nicht beobachtet, denn Übergänge aus dem  $^2F_{7/2}$ -Grundzustand in angeregte  $^2D_{3/2}$ -Zustände sind dipol-verboden) womit XP-Messungen mit Al  $K\alpha$ -Strahlung die  $3d$ -Resonanz um mehr als  $30\text{ eV}$  verfehlen.

Eine resonanzartige Variation des  $\text{Yb } 4f$ -Querschnittes würde insbesondere  $S_{\text{Yb } 4f^{13}}^{\text{Al}} \neq S_{\text{Yb } 4f^{14}}^{\text{Al}}$  bedeuten, da sie nur die  $4f$ -Emission trivalenter  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen beträfe, nicht aber jene der  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen mit ihrer abgeschlossenen  $4f$ -Schale<sup>†</sup>. Während im Falle der  $4d$ -Resonanz Absenkungen der  $\text{Ln } 4f$ -Wirkungsquerschnitte mehr als  $50\text{ eV}$  unterhalb der Resonanzenergie beginnen können [Ger82, S. 121, 140], ist den Meßergebnissen an  $\text{YbF}_x$ -Filmen jedoch kein signifikanter Beitrag der  $3d$ -Resonanz zu entnehmen: So ist in Abb. 5.1 kein Gang des Empfindlichkeitsfaktors mit abnehmendem  $\text{Yb}^{3+} : \text{Yb}^{2+}$ -Verhältnis erkennbar. Auch Spektren mit durch nachträglichen Ionenbeschuß erzeugten  $\text{Yb}^{2+}$ -Anteilen erbrachten keine Anhaltspunkte für signifikant unterschiedliche Werte  $S_{\text{Yb } 4f^{13}}^{\text{Al}} \approx S_{\text{Yb } 4f^{14}}^{\text{Al}}$ , dies galt auch im direkten Vergleich hintereinander vermessener Al- und Mg  $K\alpha$ -Probenspektren.

### 5.1.2 Ex situ-XPS

Zu den Aufgabenstellungen dieser Arbeit gehörte u.a. die Durchführung von XPS-Analysen an optischen Schichten der mit der NU-Tech GmbH im Verbundprojekt „CO<sub>2</sub>-Laser-Dünnschichtkomponenten“ zusammengeschlossenen Partner sowie insbesondere von in der haus-eigenen IAD-Anlage [Hag95] hergestellten. Üblicherweise handelte es sich hierbei um  $\lambda/4$ -Schichten für die Laserwellenlänge  $10.6\ \mu\text{m}$  auf ZnSe-Substraten, die auch hinsichtlich ihrer IR-Absorption, Laserleistungsverträglichkeit usw. in Transmission charakterisiert werden sollten. Aufgrund der geringen Abtragsrate der an der XPS-Anlage ständig zur Probenvorreinigung vorhandenen Penning-Ionenquelle von  $2\text{--}5\ \text{\AA}/\text{min}$ . war auch bei Mehrschichtsystemen nur die äußere, beim Proben-transfer direkt der Raumluft ausgesetzte  $\lambda/4$ -Schicht der XPS-Analyse zugänglich.

Bereits die Spektren direkt nach dem Einschleusen ohne jede weitere Vorbehandlung vermessener  $\text{YbF}_x$ -Filme offenbarten markante Unterschiede in Abhängigkeit vom Ausmaß der Ionenunterstützung während ihrer Präparation (Abb. 5.2), deren Ursprung in den an der

<sup>†</sup> Die Eigenschaft von  $3d \rightarrow 4f$ -Übergängen, die  $4f$ -Besetzungszahl des Anfangszustandes widerzuspiegeln, läßt sich in der hochauflösenden XA-Spektroskopie des  $M_{IV,V}$ -Bereiches zur Bestimmung von Ln-Valenzen nutzen, s. z. B. [Kai84].

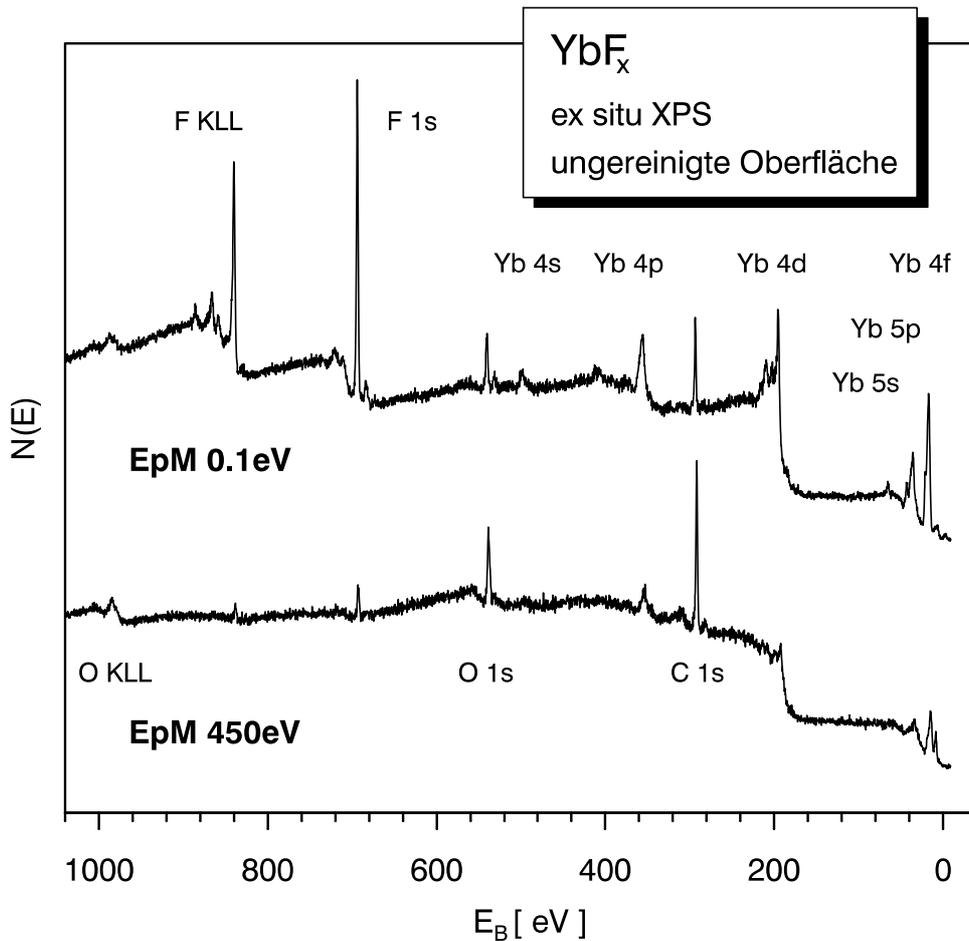


Abb. 5.2:  $\text{YbF}_x$ -Filmoberflächen nach Transfer an Raumluft

Direkt nach dem Einschleusen aufgenommene XP-Standardspektren keiner Reinigungsbehandlung unterzogener  $\lambda/4$ -  $\text{YbF}_x$ -Schichten, Anregung mit  $\text{Al } K\alpha$ , kein  $\text{Al } K\alpha_{3,4}$ -Satelliten- oder Untergrundabzug. Oben: Elektronenstrahlverdampfte Schicht ohne Ionenunterstützung, darunter: mit simultanem  $\text{Ar}^+$ -Beschuß präpariert:  $E_{\text{kin}}(\text{Ar}^+) = 330\text{eV}$ ,  $\text{Ar}^+ : \text{YbF}_3 = 1.37$ ,  $E_{pM} = 450\text{eV}$ .

Raumluft entstandenen Kontaminationsschichten lagen. Daß es sich bei dieser im Falle der IAD-Probe mit ihren gegenüber dem Spektrum eines konventionell hergestellten Ytterbiumfluoridfilmes drastisch erhöhten  $\text{C } 1s$ - und  $\text{O } 1s$ -Intensitäten um eine nahezu geschlossene, im wesentlichen Kohlen- und Sauerstoff (sowie evtl. nicht direkt nachweisbaren Wasserstoff) enthaltene Lage an der Filmoberfläche handeln muß, sieht man dem Spektrum Abb. 5.2, unten, unmittelbar an dem im Gegensatz zu den intensiven  $\text{C } 1s$ - und  $\text{O } 1s$ -Linien links aller  $\text{Yb}$ -Peaks stark und über einen weiten  $T$ -Bereich ansteigenden Untergrund an: Offensichtlich war nur noch ein geringer Bruchteil der  $\text{Yb}$ -Photoelektronen in der Lage, ohne inelastischen Streuverlust an die Probenoberfläche zu gelangen. Mit den unterschiedlichen Angaben für  $\lambda_{\text{F}1s}$  und  $\lambda_{\text{Yb}}$  aus Tab. 4.4 läßt sich die Dicke der Kontaminationsschicht auf etwa  $30\text{Å}$  abschätzen ( $\text{YbF}_3$  vergleichbare Streueigenschaften der letzteren vorausgesetzt).

Die Tiefenprofilierung durch alternierendes Ionenzerstäuben und XP-Spektroskopie der Oberfläche deutete auf einen ähnlichen Wert hin (Abb. 5.3). Beim Entfernen der koh-

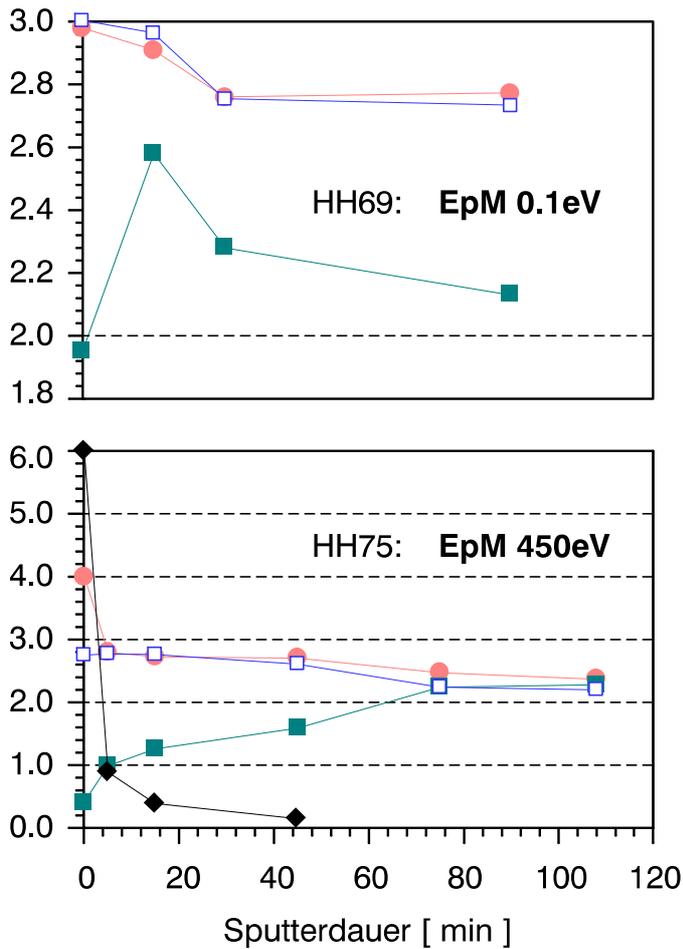


Abbildung 5.3:

Tiefenprofil an Luft transferierter  $YbF_x$ -Filme

Tiefenprofil der beiden  $\lambda/4$ -Schichten aus Abb. 5.2 durch Zerstäubung mit 2keV- $Ar^+$ -Ionen,  $\angle 60^\circ$  zur Filmmormalen, Abtragrate 3–4Å/min.

—■—: F:Yb, —●—: (F + 2O):Yb (keine Unterscheidung von OI und OII), —◆—: C:Yb, —□—:  $\bar{V}_{Yb}$ .

Bei der konventionell aufgedampften Schicht zeigt nur das Spektrum der ungereinigten Probe eine signifikante  $C1s$ -Intensität: C:Yb = 1.4, dabei zeigen die absoluten Intensitätswerte einen Abfall auch der Yb-Konzentration an den ungereinigten Filmoberflächen an. C berechnet mit  $S_{C1s}^{Al} = 0.38$ , auf spektrometertransmissionsbereinigte Spektren umgerechnete Angaben aus [Bri90, S. 635]. Probeninhomogenitäten nicht berücksichtigt.

lenstoffreichen Außenschicht stieg das F : Yb-Verhältnis stark an, allerdings nur bis auf  $F : Yb \approx 1.0$  in etwa 20Å Tiefe — die nahezu verschwindende F-Signalintensität des ungereinigten Filmes ist demnach nur z.T. Folge der die F-Photoelektronen vergleichsweise stark streuenden Kontaminationsschicht gewesen. Die weiterhin hohe O-Konzentration sorgte für den Ausgleich des (F + 2O) : Yb-Verhältnisses  $\approx \bar{V}_{Yb} \approx 2.8$  in der sich anschließenden Zone, die das Bild einer *wasserfreien*  $YbO_{0.9y}F_{2.8-1.8y}$ -Schicht mit kontinuierlich zurückgehendem O-Gehalt  $y$  ergab. In einer Tiefe zwischen 150Å und 300Å bei  $y \leq 0.67$  war offensichtlich nicht mehr genügend Sauerstoff vorhanden, den Wert  $\bar{V}_{Yb} = 2.8$  aufrechtzuerhalten und es erfolgte der Übergang in die dritte Zone, die bei ungefähr 300Å begann. Fortgesetztes Zerstäuben hatte keine signifikanten Änderungen von Valenz und Anionen- : Kationen-Verhältnis mehr zur Folge, sodaß davon auszugehen ist, daß hier die Volumenkomposition der Schicht ( $YbF_{2.2}$ , Restsauerstoffgehalt um 3at.%) erreicht war.

Dagegen barg das Spektrum der konventionell hergestellten Probe einige Überraschungen, wie das mit zunehmender Tiefe ab etwa 60Å wieder sinkende F : Yb-Verhältnis, das niemals den Wert 2.6 überschritt. Zwar ermöglichte die der F-Konzentration gegenläufige Entwicklung des O-Gehaltes den weitgehenden Ausgleich dieses Defizites ( $\bar{V}_{Yb} > 2.7$ ), doch würde man bei einer Schicht, deren Präparationsbedingungen normalerweise Filme ergeben,

deren Wasseraufnahme an Luft notorisch ist, eigentlich ein Verhältnis  $(F + 2O) : Yb > \bar{V}_{Yb}$  infolge des im Überschuß vorhandenen Sauerstoffs erwarten. Daß auch die vorliegende Probe an Luft Wasser aufgenommen hatte, konnte mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie bei  $2.9\ \mu\text{m}$  und  $6.1\ \mu\text{m}$  nachgewiesen werden, während sich die IAD-Schicht passend zu ihrer XPS-Analyse als wasserfrei erwies (Abb. 5.4).

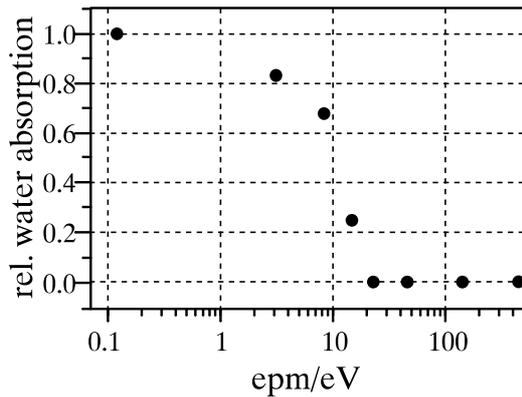


Abbildung 5.4:

Relative Wassergehalte von  $YbF_x$ -IAD-Filmen nach IR-Spektroskopie

Abnahme der relativen Wasserabsorption ermittelt aus IR-spektroskopischen Daten in Abhängigkeit von der Energie pro aus der Dampfphase kondensierendem Molekül ( $EpM$ ) für  $YbF_x$ - $\lambda/4$ -Schichten auf ZnSe (aus [Ant93]).

Zur genaueren Spezifizierung der Relation zwischen  $EpM$  und Schichteigenschaften wurden auch die übrigen  $\lambda/4$ -Schichten aus Abb. 5.4 in analoger Weise tiefenprofiliert. Abb. 5.5 faßt die Ergebnisse für die Valenz  $\bar{V}_{Yb}$  und die Sauerstoffkonzentration zusammen. Da in die Kalkulation der Valenz  $\bar{V}_{Yb}$  nur die energetisch eng benachbarten  $Yb4f^{13}$ - und  $Yb4f^{14}$ -Liniensysteme eingehen, sind Resultatsverfälschungen durch die unterschiedlichen freien Weglängen der beteiligten Photoelektronen auch bei vertikalen Probeninhomogenitäten praktisch ausgeschlossen. Im Gegensatz hierzu enthalten die Absolutwerte der Sauerstoffkonzentration in Abb. 5.5, rechts (wie die Konzentrationen in Abb. 5.3), im Bereich der großen oberflächennahen Konzentrationsgradienten systematische Fehleranteile. Die Meßzeiten wurden hier möglichst kurz gehalten, sodaß die untere Nachweisgrenze für Sauerstoff bei 1–2at.% lag. Die generellen Eigenschaften des Diagramms Abb. 5.5, rechts, bleiben von diesen Einschränkungen jedoch unberührt.

Es fällt auf, daß die Abnahme der Ytterbiumvalenz im Bereich ihrer endgültigen Werte (senkrechter Verlauf der Isovalenzlinien in Abb. 5.5) nicht gleichmäßig verläuft, sondern daß der stärkste Gradient von  $\bar{V}_{Yb}$  bei Energien pro Molekül zwischen 3eV und 20eV erreicht wird, einem Bereich, der mit jenem  $EpM$ -Intervall zusammenfällt, in dem auch die Tendenz der Proben zur Wasseraufnahme an Luft zurückging. Gleichzeitig stellt dieser  $EpM$ -Bereich eine „Scheide“ bzgl. des Verhaltens der Schichten dar: Während die Tiefenprofile rechts davon ( $EpM \gtrsim 10\text{eV}$ ) durch einen ähnlichen Verlauf, wie in Abb. 5.3, unten mit einem geringen Restsauerstoffgehalt charakterisiert wurden, zeigten die Filme links davon ( $EpM \lesssim 5\text{eV}$ ) den typischen Wiederanstieg der O-Konzentration nach Durchlaufen eines Minimums um 5at.% auf Werte bis zu 12at.%.

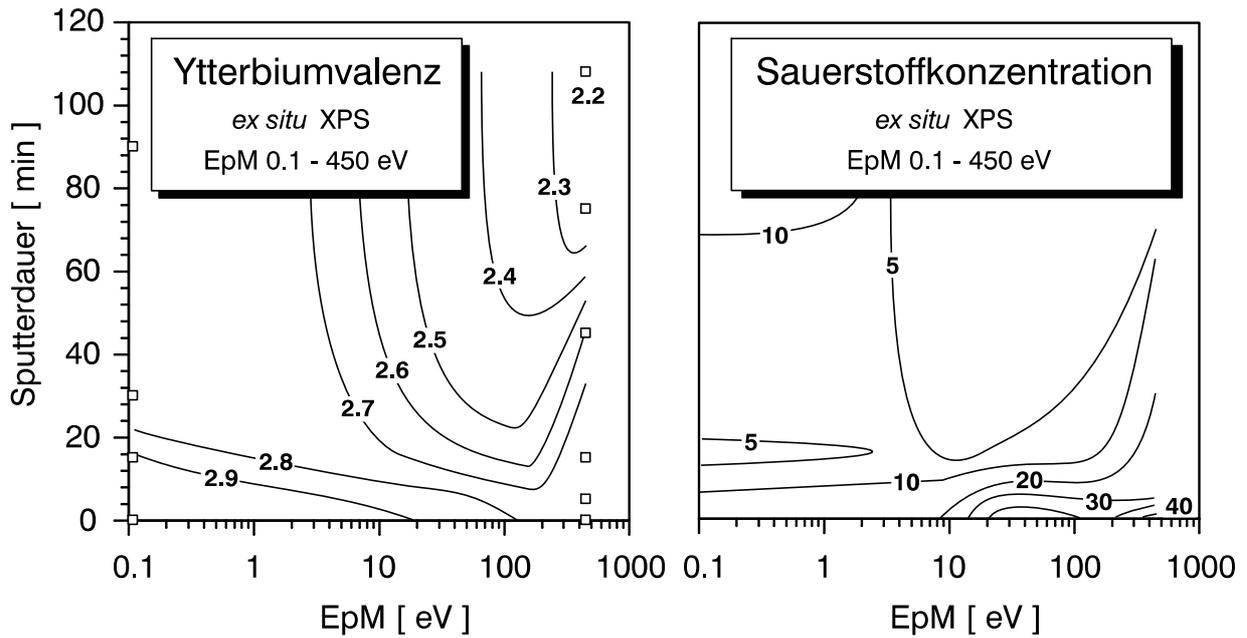


Abb. 5.5: Tiefenprofil von Ytterbiumvalenz und Sauerstoffgehalt von  $\text{YbF}_x$ -IAD-Filmen

Linke Seite: Isovalenzlinien  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  in Abhängigkeit von bei der Filmpräparation verwendeter  $EpM$  und Proben­tiefe. Tiefenprofilierung durch Ionenzerstäubung mit  $2\text{keV Ar}^+$ -Ionen wie in Abb. 5.3 (Meßpunkte hier durch offene Quadrate markiert) und analog für die übrigen Filme aus Abb. 5.4.

Rechte Seite: Schematischer Verlauf der Linien gleicher O-Konzentration in at.%,  $\text{Yb} + \text{F} + \text{O} = 100\%$  (C, Ar, Probeninhomogenitäten nicht berücksichtigt).

### $EpM \geq 10\text{eV}$

Das bei zunehmender  $EpM$  wachsende Fluordefizit der Filme blieb auch bei dem höchsten untersuchten Wert  $EpM = 450\text{eV}$  noch deutlich oberhalb der theoretischen Untergrenze  $\text{F} : \text{Yb}$  (bzw.  $(\text{F} + 2\text{O}) : \text{Yb} = 2.0$  metallischer Ausscheidungen [Gre77] und wurde durch Annahme des zweiwertigen Zustandes einer zureichenden Anzahl Yb-Ionen vollständig kompensiert. Dieses Ergebnis paßt ebenso zu den optischen Eigenschaften dieser Filme wie das der Wasserfreiheit, auf die die dem Anionen- zu Kationenverhältnis entsprechende mittlere Valenz  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  bei der Tiefenprofilanalyse mit XPS hindeutet. Die Unterdrückung der Wasseraufnahme (also die erfolgreiche Anwendung des IAD-Verfahrens) wird auch von anderen Autoren an einer Reihe weiterer SE-Fluorid-IAD-Filme bestätigt [Tar87, Lin90, Kas90]. Die festgestellten O-Gehalte in der Tiefe von 2–4at.% liegen unterhalb der *ex situ*-Ergebnisse der beiden erstgenannten Autoren (keine quantitative Angabe in [Kas90]).

Kontakt mit Luft hatte eine oberflächliche Oxidation durch Sauerstoff zur Folge. Die Oxidation der  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen blieb bei den mit  $EpM$ -Werten  $\gtrsim 20\text{eV}$  präparierten Filmen unvollständig, wie das Auftreten des  $\text{Yb}4f^{14}$ -Dubletts bereits in den Spektren der ungereinigten Oberflächen dieser Schichten bewies (Abb. 5.2, 5.5).

Nach Abb. 5.5 war die Oxidation durch Sauerstoff bei der mit einem  $EpM$ -Verhältnis von  $450\text{eV}$  hergestellten Probe am weitesten in die Tiefe fortgeschritten. Die Expositions­dauer

der verschiedenen Filme stimmte allerdings nur ungefähr überein. Gezielte Luftexpositions- und Tiefenprofilzyklen an einem weiteren  $\text{YbF}_{2,2}$ -IAD-Film ergaben ein Vordringen des Sauerstoffs in Tiefen  $z < 280 \text{ \AA}$  nach 5 Tagen und  $z \approx 1000\text{--}1200 \text{ \AA}$  nach 3 Monaten an Luft. Es wurde wiederum das  $\text{Yb}4f^{14}$ -Dublett an der ungereinigten Filmoberfläche nachgewiesen: Dabei ergab sich  $\bar{V}_{\text{Yb}} \approx 2.6$  nach 5 Tagen und  $\bar{V}_{\text{Yb}} = 2.7\text{--}2.8$  nach 3monatiger Luftexposition. Eine obere Schranke der Eindringtiefe des Sauerstoffs konnte nicht ermittelt werden<sup>†</sup>.

Die insbesondere bei einer  $EpM \geq 150 \text{ eV}$  an der bereits oxidierten Filmoberfläche nachgewiesene starke Kohlenstoffkontamination ist nur zu einem sehr geringen Teil auf Karbonate zurückzuführen, die eine übliche Kontamination an der Oberfläche luftexponierter Oxide darstellen [Bar78, Tho85]. Dies zeigt bereits das C:O-Verhältnis in Abb. 5.3, unten. Zudem lag bei der karbonatypischen Bindungsenergie von 288–289 eV [Bar78, Bri90, S. 444] nur ein kleiner Buckel neben der Hauptlinie, deren Bindungsenergie von etwa 285 eV auf graphitischen oder an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff hinwies. Außerdem war in dieser Zone auch die Yb-Konzentration jeweils deutlich vermindert. Neben der Oxidation des darunterliegenden Schichtbereichs begünstigt möglicherweise die von Müller [Mül86] prognostizierte 10–20 Å dicke, locker gepackte Verarmungszone an der Oberfläche von IAD-Filmen (Abschnitt 2.2) die Adsorption von Kohlenstoff.

Der O 1s-Peak der ungereinigten Filme war bis auf den der 450 eV- $EpM$ -Schicht etwa 2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, was auf einen dominanten Beitrag von  $\text{OH}^-$ -Komplexen in der Kontaminationsschicht schließen läßt — im Gegensatz zum Probeninneren, wo die O 1s-Lage einen für Oxifluoride bzw. Oxide typischen Wert aufwies (Abschnitt 5.1.4) und  $(\text{F} + 2 \text{O}) : \text{Yb} \approx \bar{V}_{\text{Yb}}$  galt! Eine quantitative Analyse der verschiedenen Komponenten des O 1s-Peaks blieb *in situ*-Experimenten an wesentlich dünneren Filmen mit infolgedessen deutlich geringerer Probenaufladung und besserer Spektrenauflösung vorbehalten.

### **$EpM \leq 5 \text{ eV}$**

Bei den mit  $EpM$ -Verhältnissen  $\lesssim 5 \text{ eV}$  präparierten Filmen stellt sich zunächst die Frage nach dem Verbleib des in den Proben zuvor eindeutig nachgewiesenen Wassers. Hierbei entsprach nicht nur das Verhalten  $(\text{F} + 2 \text{O}) : \text{Yb} = \bar{V}_{\text{Yb}}$  dem der wasserfreien IAD-Filme, sondern auch die Lage der O 1s-Linie ( $\equiv \text{OI}$ ) ab Tiefen  $z \geq 50 \text{ \AA}$ . Wie bei den zuvor behandelten IAD-Filmen war sie in den ungereinigten Spektren um ca. 2 eV verschoben.

Da die Filme ihren XP-Spektren zufolge in der Tiefe wasserfrei waren, bedarf des weiteren der Ursprung ihres im Vergleich zu den mit höherer  $EpM$  hergestellten IAD-Filmen bis zu viermal so großen Sauerstoffgehaltes in vergleichbarer Probentiefe der Erklärung — der Sauerstoffgehalt unter schlechteren Präparationsbedingungen konventionell verdampfter 1000 Å dicker  $\text{YbF}_3$ -Filme wurde mittels RBS nach Lagerung an Raumluft zu maximal 5.5 at.% bestimmt [Lin90] —, sowie schließlich Größe und Tiefenabhängigkeit des F-Defizites:

<sup>†</sup> Von der Hochtemperaturoxidation metallischer Yttriumproben sind Dicken der entstehenden  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Passivierungsschicht von etwa 100 μm bekannt [Bor64].

Eine nachträgliche Reaktion des Fluorids mit Luftsauerstoff oder Wasserdampf gemäß Gl. 3.1 würde der Schicht zwar Fluor entziehen, jedoch keine in der Tiefe *fallende* Fluorkonzentration verursachen.

Es ist daher zu vermuten, daß bereits das Einbringen der locker gepackten Filme ins UHV zur teilweisen Desorption des an Luft aufgenommenen Wassers zumindest aus der mit XPS erfaßten Oberflächenregion geführt hat (vgl. [Vea85], Abschnitt 5.1.4). Eine entscheidende Rolle dürfte zudem durch den zur Reinigung/Tiefenprofilierung eingesetzten Ionenbeschuß induzierten Reaktionen zukommen. So konstatieren Humpherys et al. eine hohe Bereitschaft wasserhaltiger ThF<sub>4</sub>-Filme zur Hydrolyse im Anschluß an den Beschuß mit Ar<sup>+</sup>-Ionen zur Tiefenprofilierung [Hum81]. Neben in den Filmen bereits enthaltenem Wasser kommt das Restgas als weitere Sauerstoffquelle in Frage: Innerhalb von 30 Min. wurde mit XPS ein Anstieg des Anteils an Thorium gebundenen Sauerstoffs von zunächst 3.3at.% auf 16.3at.% im UHV festgestellt [Lus82].

Darüberhinaus müssen Verunreinigungen des Argons sorgfältig ausgeschlossen werden. Es sei hier vorweggenommen, daß *in situ*-Messungen bei vergleichbarem Kammerdruck einen wesentlich langsameren Verlauf der Reaktion mit dem Restgas zeigten, sowie stets den für unbeschossene Filme typischen 2. O1s-Peak höherer Bindungsenergie (Abschnitt 5.1.4). Zur Minimierung von Argonverunreinigungen wurden sämtliche Zuleitungen vor dem Einlassen von Ar auf Sauerstoff- und Wasserpartialdrücke  $\lesssim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar ausgeheizt. Daß bei dichten, wasserfreien Filmen höherer *EpM* bei der Tiefenprofilanalyse Restsauerstoffkonzentrationen von 2at.% erzielbar waren, deutet darauf hin, daß es der Gehalt in die locker gepackten Filme während ihrer Luftexposition eingedrungenen Wassers selbst war, der nach Ar<sup>+</sup>-Beschuß in Form von Hydrolyseprodukten wiederzufinden war. Die Zerstörung von Hydroxidgruppen durch Ar<sup>+</sup>-Beschuß ist ein bekanntes Phänomen [Chu79].

### Motivation von in situ-Messungen

Die vorangegangenen Ausführungen zeigen, daß *ex situ*-XPS-Messungen einige gravierende Nachteile eignen: So erhält man wegen des unvermeidlichen Ionenbeschusses lediglich Untergrenzen der ursprünglichen **Verläufe von F : Yb-Verhältnis und Valenz  $\bar{V}_{Yb}$** . Das ermittelte **Fluordefizit wasserfreier IAD-Schichten**, das nach Abb. 5.4 und 5.5 mindestens 17at.% beträgt (YbF<sub>2.5</sub>), ist in Wirklichkeit möglicherweise kleiner, ebenso wie das **Fluordefizit konventionell verdampfter Filme**.

Insbesondere die Elektronenstrahlverdampfung steht häufig im Verdacht, eine teilweise Dissoziation der Dampfmoleküle hervorzurufen und Stöchiometrieabweichungen der Filme zu verursachen. Tatsächlich gab es Hinweise auf ein Fluordefizit der ohne Ionenunterstützung elektronenstrahlverdampften Schicht aus Abb. 5.2, 5.3, oben von ungefähr 7% (YbF<sub>2.8</sub>) bereits durch den Herstellungsprozeß [Hag95, S. 121]. Von Fluordefiziten thermisch verdampfter LnF<sub>3</sub>-Filme berichten auch Kaspar et al. [Kas90] (HoF<sub>2.84–2.97</sub>, LaF<sub>2.67–2.78</sub>, e<sup>-</sup>-Kanone, Aufdampftrate 3–30 Å/s), Lilly et al. [Lil73] (LaF<sub>x</sub>, W-, Ta-Schiffchen) und Targove

[Tar87] ( $\text{NdF}_{2.88-2.94}$ , Mo-Schiffchen,  $6 \text{ \AA/s}$ ), wobei der letztgenannte Autor lediglich ein maximal 3%iges Fluordefizit an Lanthanfluoridfilmen ( $\text{LaF}_{2.91-3.00}$ , Mo-Schiffchen,  $6 \text{ \AA/s}$ ) vorfindet. Lingg zufolge sind konventionell verdampfte Ytterbiumfluoridfilme stöchiometrisch ( $\text{YbF}_{2.97-3.00}$ , Mo-Schiffchen,  $3 \text{ \AA/s}$ ) [Lin90].

Darüberhinaus kann mit *ex situ*-XPS-Messungen die Frage des **Ar-Eintrages infolge des IAD-Prozesses** nicht geklärt werden — bereits nach der ersten Zerstäubungsphase war auch im Spektrum der ohne Ionenbeschuss verdampften Schicht das  $\text{Ar}2p$ -Dublett deutlich zu erkennen. Während sich dieses Problem durch Wahl verschiedener Gasarten bei IAD und Tiefenprofilierung vermeiden läßt, sind die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der **Untergrenze der Sauerstoffkontamination bei der Filmpräparation** schwerer zu überwinden. Zu bedenken ist hierbei, daß bei den angestrebten optischen Komponenten für die  $\text{CO}_2$ -Laserwellenlänge die niedrigbrechende Fluoridschicht unter einer hochbrechenden Zinksulfidschicht läge, von der eine Schutzwirkung gegenüber einer nachträglichen Reaktion mit Bestandteilen der Luft zu erwarten ist.

Schließlich weisen die hier vermessenen  $\lambda/4$ -Schichten prinzipielle Nachteile bzgl. der Analyse mit XPS auf. Auf die durch Aufladungseffekte verschlechterte Spektrenauflösung und die Folgen für die Analyse der  $\text{O}1s$ -Linie ist bereits hingewiesen worden. Besonders störend waren innerhalb der Meßdauer eintretende Veränderungen der Schichten, u.a. die Zunahme der Ytterbiumvalenz  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  innerhalb weniger Minuten, wie sie durch Mehrfachmessungen bei allen Proben nachgewiesen wurden. Für die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden daher nur innerhalb der ersten 15 Min. nach Ende des Ionenbeschusses erhobene Daten herangezogen, was allerdings die genaue Vermessung kleiner Intensitäten in der  $\text{O}1s$ -Region ausschloß. Mit dem Ursprung dieser zeitabhängigen Veränderungen der Filme wird sich Abschnitt 5.1.5 beschäftigen.

Durch die *in situ*-XP-Spektrometrie beliebig dünner, keinerlei postpräparativem Ionenbeschuss ausgesetzter Filme sollten die vorherigen Ergebnisse bzgl. der angegebenen Fragestellungen überprüft werden. Darüberhinaus ist die *in situ*-XPS besonders geeignet **metallische Schichtkomponenten** zu entdecken, die nach Kontakt mit der Luft nur noch in Form ihres Oxides nachweisbar sind. Schließlich können die Auswirkungen einer **postpräparativen Reaktion mit Sauerstoff** in beliebigen Stadien ebenso direkt beobachtet werden, wie die Folgen eines **nachträglichen Ionenbeschusses** mit entsprechenden Konsequenzen für die Interpretation von oberflächenempfindlichen *ex situ*-Analysemethoden.

### 5.1.3 In situ-XPS

Für die *in situ*-XP-Spektroskopie wurden Filme mit Dicken von ca.  $100-3000 \text{ \AA}$  und  $E_pM$ -Werten bis zu etwa  $300 \text{ eV}$  auf Si-Wafern, z.T. auch auf goldbeschichteten Glasträgern hergestellt. Höhere  $E_pM$ -Werte waren mit der aufgebauten Verdampfungsanlage nicht erzielbar (s. Kapitel 3).

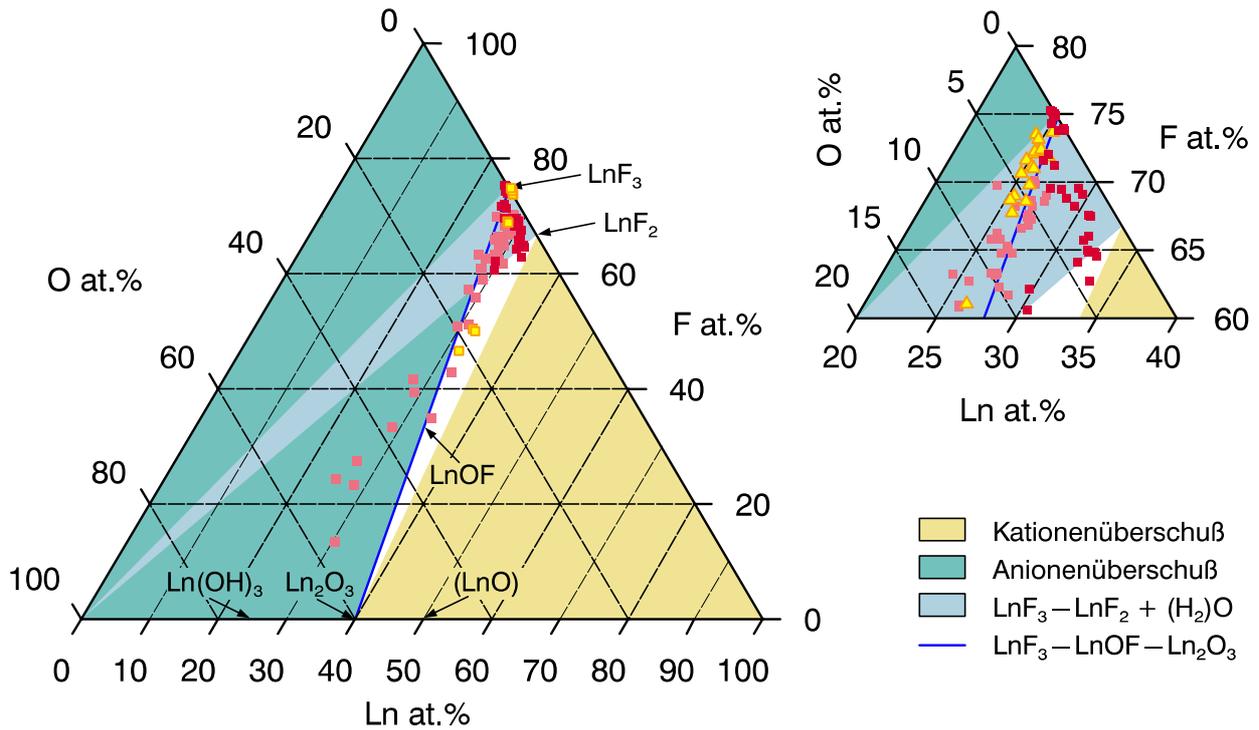


Abb. 5.6: Yb : O : F

Yb : O : F-Verhältnis nach *in situ*-XPS-Analyse (rote Quadrate), sowie *ex situ*-Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2 (hellrote Quadrate). Yb + O + F = 100%. In der Ausschnittsvergrößerung mit RBS bestimmte Werte von  $\text{SmF}_x$ -IAD-Filmen zum Vergleich (gelbe Dreiecke, nach [Lin90] bei  $T_{\text{Substrat}} = 25^\circ\text{C}$ ). Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{YbO}_y\text{F}_{3-2y}$  liegen auf der Grenze zum Bereich eines Anionenüberschusses ( $\bar{V}_{\text{Yb}} = 3.0$ ) — wegen der unerwünschten Absorptionseigenschaften von O–H-Bindungen werden  $\text{Yb}(\text{OH})_y\text{F}_{3-y}$ -Verbindungen mit Hydroxidanteilen  $y > 0$  hier ebenfalls diesem Bereich zugeordnet —, solche der Zusammensetzung  $\text{YbO}_y\text{F}_{2-1.33y}$  auf der zum Kationenüberschuß ( $\bar{V}_{\text{Yb}} \geq 2.0$ ). Das Monoxid YbO ist nur unter speziellen Versuchsbedingungen darstellbar (L. Eyring in [RE79, S. 340]) und wurde hier nicht berücksichtigt. Reine  $\text{YbF}_{2 \leq x \leq 3}$ -Filme mit einem Anteil ungebundenen Sauerstoffs (Wasser, Zwischengitterplätze) würden in der hell blaugrünen Zone liegen. Zusätzlich sind die Lagen einiger stöchiometrischer Verbindungen eingezeichnet, wie  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  usw.

Die beiden Fragen nach einem etwaigen F-Defizit schon bei ohne simultanen Ionenbeschuß verdampften Schichten wie auf die Sauerstoffkontamination von  $\text{YbF}_x$ -Filmen *vor* dem Kontakt mit Raumluft beantwortet ein Blick auf Abb. 5.6, in der die mit XPS bestimmten Ytterbium-, Fluor- und Sauerstoffgehalte aller ausgewerteten Filme zusammengefaßt sind: So wurde bei allen thermisch mit Raten von  $2\text{--}5 \text{ \AA}/\text{s}$  verdampften Filmen lediglich die  $4f^{13}$ -Emission trivalenter  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen und ein F : Yb-Verhältnis = 3.0 festgestellt. Selbst mit verlängerter Meßzeit in der O1s-Region war dort keine signifikante Intensität auszumachen und die sich ergebenden Sauerstoffkonzentrationen lagen deutlich unter 0.5 at.%. Proben mit einem Fluorgehalt unter 74 at.% ( $\text{YbF}_{x < 2.8}$ ) enthielten maximal 2.6 at.% Sauerstoff (vgl. Abschnitt 5.1.2,  $E_p M \geq 10 \text{ eV}$ ). Höhere Sauerstoffkonzentrationen wurden erst nach längerer Vermessung im UHV detektiert.

In Abb. 5.6 sind nur die Elemente Fluor, Sauerstoff und Ytterbium aufgeführt. Tatsächlich war trotz der hohen Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{\text{Ar}2p}^{\text{Al}} = 1.49$  und  $S_{\text{Ar}2p}^{\text{Mg}} = 1.71$  (nach [Bri90, S. 605]) die Ar 2*p*-Emission der IAD-Filme nur schwach erkennbar — schwächer als beim Gros der *tiefenprofilierten* Filme des vorangegangenen Abschnittes. Die sich ergebenden Ar-Konzentrationen erreichten kaum 2 at.% und blieben in Abb. 5.6 unberücksichtigt, da Argon chemisch inert ist. (Letzteres trifft auf die an den ungereinigten Oberflächen *ex situ* vermessener Proben vorgefundenen Kohlenstoffverunreinigungen, die ebenfalls unberücksichtigt blieben, nicht zu, wie bei Interpretation der entsprechenden in Abb. 5.6 bei O-Gehalten  $\gtrsim 20$  at.% wiederzufindenden Meßpunkte zu beachten ist.) Auch in der *in situ*-Spektroskopie konnten keinerlei sonstige Verunreinigungen, etwa von den Extraktionsgittern der Ionenquelle oder dem Verdampferschiffchen detektiert werden. Allerdings würden Verunreinigungen mit Gittermaterial von 0.02 at.%, von denen Targove [Tar87] berichtet, sich dem Nachweis in den XP-Spektren entziehen.

Zu erkennen ist weiterhin, daß auch die *in situ*-Meßwerte in Abb. 5.6 weder auf einen Anionenüberschuß noch eine metallische Ytterbiumfraktion hindeuten. Die Einbeziehung der einzelnen Meßwerte der Yb-Valenzen bestärkt diesen Eindruck: Unmittelbar nach Fertigstellung vermessene Filme wiesen ein mittleres Verhältnis  $\overline{(\text{F} + 2 \text{O I})} : (\text{Yb} \cdot \bar{V}_{\text{Yb}}) = 1.010 \pm 0.014$  auf ( $\overline{\text{O II}} = 0.45^{+0.56}_{-0.45}$  at.%). Es ergaben sich keinerlei Hinweise auf eine Besetzung von Anionenleerstellen oder Zwischengitterplätzen durch Sauerstoff, wie sie Targove [Tar87] und Lingg [Lin90] zur Erklärung der *ex situ*-RBS-Analysen ihrer LaF<sub>x</sub>- bzw. SmF<sub>x</sub>-IAD-Filme mit Anionenüberschüssen  $(\text{F} + 2 \text{O}) : \text{La} \leq 3.24$  bzw.  $(\text{F} + 2 \text{O}) : \text{Sm} \leq 3.26$  annehmen. Die Lage der in der Ausschnittsvergrößerung von Abb. 5.6 ebenfalls eingetragenen Meßwerte der SmF<sub>x</sub>-IAD-Filme nach Lingg deutet zumindest bei ihren IR-Messungen zufolge wasserfreien SmF<sub>x<3</sub>-IAD-Filmen auf die weitgehende Oxidation ursprünglich vorhandener Sm<sup>2+</sup>-Ionen durch Sauerstoff hin. Es ist davon auszugehen, daß diese wiederum Folge der angewandten *ex situ*-Meßtechnik ist, denn unsere *in situ*-XPS-Kontrollmessungen an SmF<sub>x</sub>-IAD-Filmen ergaben deutlich niedrigere Anionengehalte (s. Abschnitt 5.3).

Wenn also bei *ex situ*-Analysen dünner LnF<sub>x</sub>-Filme zunächst mit einer postpräparativen *Oxidation* der Kationen zu rechnen ist, hat der zur Reinigung und in XPS-Tiefenprofilmessungen (*ex situ*-YbF<sub>x</sub>-Werte in Abb. 5.6 bei O < 10 at.%) angewandte Ionenbeschuß eine *reduzierende* Wirkung. Bei der Profilierung mit 4 keV-Argonionen an EuF<sub>3</sub>-Preßlingen wurden etwa Abfälle auf Endwerte F : Eu = 2.2 festgestellt [Ver95]. Die Gegenüberstellung der Meßergebnisse unmittelbar nach ihrer Präparation *in situ* vermessener YbF<sub>x</sub>-IAD-Schichten mit jenen ihrer *ex situ* spektroskopierten Pendanten zeigt, daß der Ionenbeschuß bei mit *EpM*-Werten > 80 eV hergestellten und kompaktierten IAD-Filmen, die bereits ein F : Yb-Verhältnis  $\leq 2.4$  von ihrer Präparation mitbringen, keine signifikanten Artefakte verursacht hat, wohingegen dies bei den Filmen niedrigerer *EpM* anzunehmen ist (Abb. 5.7): Die *in situ* bestimmten Valenzwerte  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  liegen allesamt um 0.2–0.3 über ihren bei der Tiefenprofilierung erreichten Endwerten aus Abb. 5.5. Insbesondere waren wasserfreie

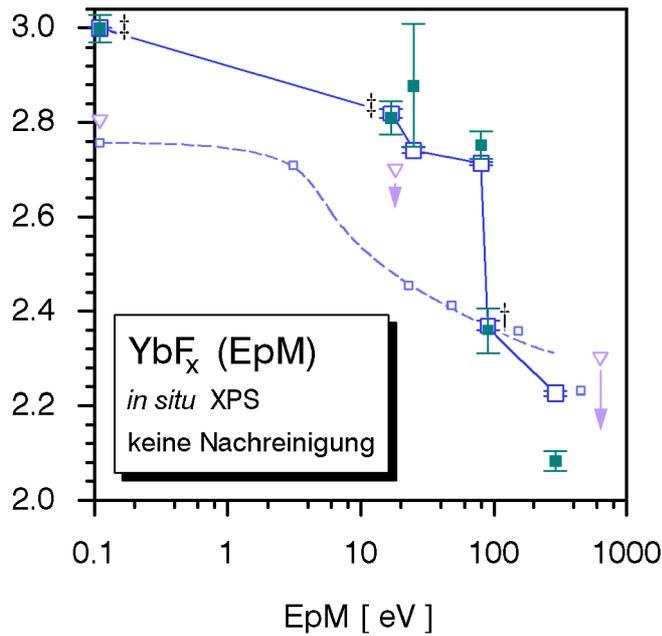


Abbildung 5.7:

Ytterbiumvalenz  $\bar{V}_{\text{Yb}}(EpM)$  und  
 $F : \text{Yb}(EpM)$

Offene blaue Quadrate:  $\bar{V}_{\text{Yb}}(EpM)$ , gestrichelt  $\bar{V}_{\text{Yb}}(EpM)$  nach Abb. 5.5 in der Tiefe, kleine Quadrate: gemessene Werte nach 60 Min. bzw. 110 Min. ( $EpM = 450 \text{ eV}$ ) Zerstäubungsdauer. Dreiecke:  $\bar{V}_{\text{Yb}}$  aus Zunahme der  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ -Absorption trivalenter  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen bei Luftexposition (s. Text). Volle Quadrate:  $F : \text{Yb}(EpM)$ , †: zusätzlich mit RBS, ‡: und NRA analysierte Filme (s. Abschnitt 5.1.6).  $F : \text{Yb}$  bei diesen IAD-Schichten an verschiedenen Probenorten gemessen, Fehler der Einzelmessungen  $\pm 0.05\text{--}0.07$ .

Filme bereits mit Fluordefiziten von knapp 7% ( $\text{YbF}_{2.8}$ ), statt 17% herstellbar.

Nach Schätzungen der Yb-Valenz aus der Zunahme des  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ -Absorptionsverlustes trivalenter  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen nach der Luftexposition der Filme [Hag95, S. 118ff.], die sich wie dortselbst angemerkt noch etwas erniedrigen, wenn die an Luft nur *unvollständig* erfolgende Oxidation der  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen nach Abb. 5.5 berücksichtigt wird (in dem in Abb. 5.7 durch Pfeile angedeuteten Ausmaß), wäre das Fluordefizit der mit niedriger  $EpM$  hergestellten Filme allerdings zu einem beträchtlichen Teil ihrer Verdampfungsmethode, der Elektronenstrahlverdampfung mit Aufdampfraten von  $4\text{--}20 \text{ \AA/s}$  zuzuschreiben, statt dem Ionenbeschuss bei der XP-Spektroskopie. Der sehr hohe O I-Gehalt der konventionell verdampften Schicht wie die in Abschnitt 5.1.5 folgenden Untersuchungen deuten jedoch ebenfalls auf systematisch unterschätzte Fluorgehalte dieser Proben in der *ex situ*-XPS-Analyse hin und entlasten die Verdampfungsmethode als Hauptursache des Fluordefizites.

Schließlich sind auch in Abb. 5.7 Werte  $\bar{V}_{\text{Yb}} > F : \text{Yb}$  Folge an Ytterbium gebundenen Sauerstoffs: Mit der nur bei dem Film mit einer  $EpM$  von knapp  $300 \text{ eV}$   $1 \text{ at.}\%$  überschreitenden O I-Konzentration ergibt sich  $(F + 2 \text{ O I}) : \text{Yb} = (1.002 \pm 0.017) \cdot \bar{V}_{\text{Yb}}$ .

Vor dem Hintergrund der bei Energien pro  $\text{YbF}_3$ -Molekül um  $700 \text{ eV}$  gegen Null gehenden Nettoabscheidungsrate und dem in diesem  $EpM$ -Bereich wieder flacheren Abfall des Anionen- zu Kationenverhältnisses und  $\bar{V}_{\text{Yb}}(EpM)$  erscheint fraglich, ob die Erzeugung einer metallischen  $\text{Yb}^0$ -Komponente mit IAD prinzipiell möglich ist.

#### 5.1.4 Reaktion mit Sauerstoff unter Vakuumbedingungen

Während in der *ex situ*-XP-Spektroskopie lediglich die an Luft stark oxidierten Filmoberflächen ohne Ionenzerstäubung zugänglich sind, erlauben die drastisch verringerten  $\text{O}_2$ - und

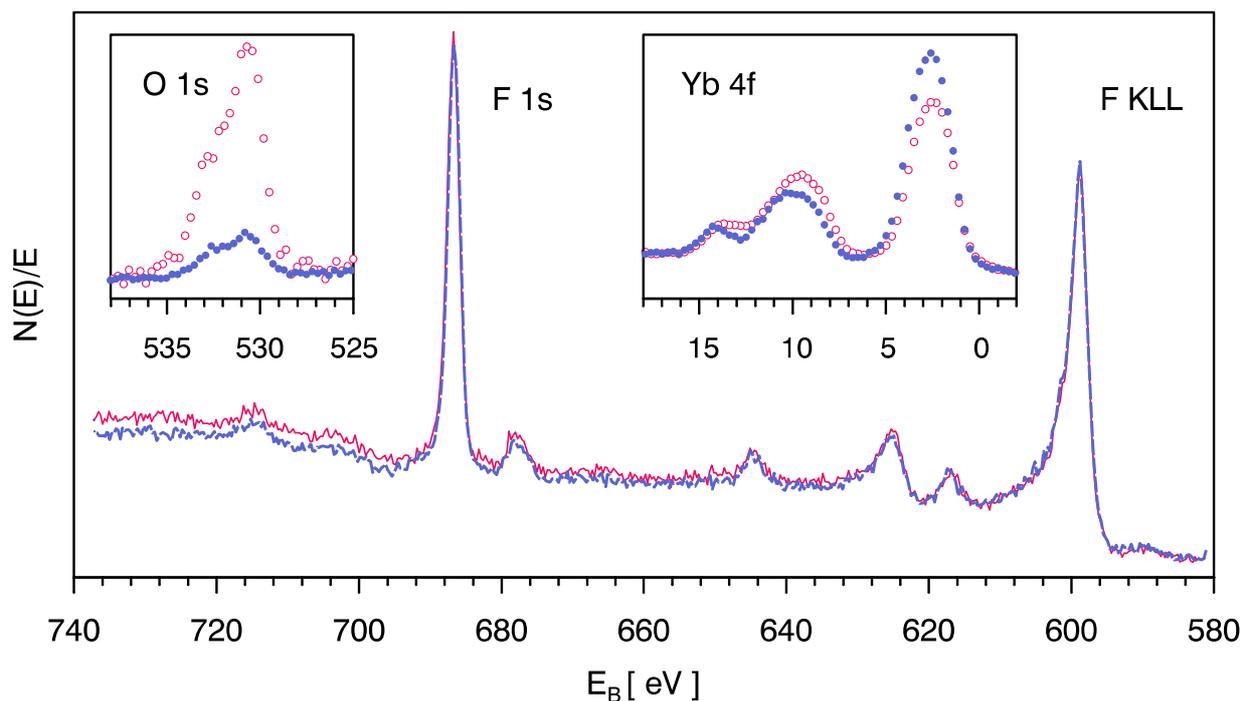


Abb. 5.8:  $\text{YbF}_{2.4}$ -Standardspektren nach einer Stunde und drei Tagen im UHV

Innerhalb einer Stunde nach der Filmpräparation akquirierte XP-Rohspektren (blaue Kreise), sowie nach 68Std. Aufbewahrung bei einem Druck  $p \leq 5 \cdot 10^{-10}$  mbar (rote Kreise). Anregung mit  $\text{Mg } K\alpha$ . Das Fluorspektrum der oxidierten Probe (rote dünne Linie) wurde durch Multiplikation mit einem Faktor 1.2 auf die  $\text{FKL}_{23}\text{L}_{23}$ -Intensität der frischen Probe normiert (blaue dicke Linie). Die erhöhte inelastische Streuintensität der  $\text{FKLL}$ - und  $\text{F1s}$ -Elektronen zeigt eine Fluorverarmung an der oxidierten Filmoberfläche an. Nach [Sch97].

$\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke im Ultrahochvakuum des XP-Spektrometers den Ablauf früher Oxidationsstadien *in situ* zu verfolgen.

Abb. 5.8 illustriert am Beispiel eines kurz nach der Herstellung sowie nach dreitägiger Lagerung bei einem Druck  $p \leq 5 \cdot 10^{-10}$  mbar nochmals vermessenen  $\text{YbF}_{2.4}$ -IAD-Filmes, wie sich eine postpräparative Reaktion mit Sauerstoff im XP-Spektrum manifestiert: Auf Kosten der F- und  $\text{Yb}^{2+}$ -Anteile zunehmende O- und  $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentrationen, bei ungefähr konstanter Yb-Gesamtintensität.

Es ist bemerkenswert, daß die Sauerstoffkonzentration unter identischen Bedingungen etwa halb so lange gelagerter  $\text{YbF}_x$ -Filme mit Energien pro Molekül  $\leq 20\text{eV}$  ( $x \geq 2.8$ ) nicht einmal  $\frac{1}{10}$  des aus Abb. 5.8 folgenden Wertes  $\text{O} = 9.1\text{at.}\%$  erreichte. Bei  $\text{YbF}_3$ -Filmen wurden Sauerstoffkontaminationen dieser Größe nur nach Kontakt mit Raumluft festgestellt (vgl. Abb. 5.5), wobei aber nur 10% auf die O I-Komponente entfielen, d.h.  $\text{OI} < 1.0\text{at.}\%$ ! Dies demonstriert, daß die Zunahme des Sauerstoffgehaltes bei intensiverer Ionenunterstützung neben den mit wachsender  $\text{EpM}$  sich verschlechternden Präparationsbedingungen — namentlich der steigenden Präparationsdauer, damit verbunden einer stärkeren Erwärmung der Präparationskammer — vor allem infolge des Ionenbeschusses und des Fluordefizites

auftritt. Entsprechende Befunde an  $\text{Ar}^+$ -beschossenen  $\text{EuF}_3$ -Proben führen Vercaemst et al. auf die sehr hohe Redoxenergie des  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Paares zurück, die die Elektronenabgabe von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen an oxidierende Nachbarn sehr leicht macht, wobei wiederum das stabilere  $\text{Eu}^{3+}$  entsteht [Ver95].

### O I, O II und O III

In Abb. 5.8 ist deutlich zu erkennen, daß sich die O 1s-Linie aus mehreren Einzellinien zusammensetzt. Die Analyse von Detailspektren erwies, daß zu einer sehr guten Modellierung lediglich zwei um  $\Delta E = 2.00 \pm 0.02 \text{ eV}$  auseinanderliegende Gauß-Lorentz-Profile benötigt wurden — das entsprechende Spektrum Abb. 2.5 wurde bereits auf Seite 10 als Beispiel für einen „chemical shift“ vorgestellt. Ein zweiter O 1s-Peak wurde auch bei oxidierten  $\text{LaF}_x$ - und  $\text{SmF}_x$ -Schichten ( $\Delta E = 2.0\text{--}2.5 \text{ eV}$ ) [Tar87, Tar88, Lin90], wie bei YOF-Proben ( $\Delta E = 2.8 \text{ eV}$ , vgl. [Ryz80]) und ebenso an den Oberflächen oxidierter Seltenerdmetallfilme [Uwa84, Pra80, Bar78, Pad76] beobachtet. Während der Peak niedrigerer Bindungsenergie, also die Komponente O I übereinstimmend Sauerstoff des Oxids bzw. Oxifluorids zugeschrieben wird, kursieren mehrere Erklärungsvarianten für den zweiten Peak durch adsorbierten (dissoziierten) Sauerstoff, Wasser oder Hydroxylgruppen.

Dabei ist die Hydroxilierung durch Wasserdampf bei den meisten Systemen auf die äußeren Atomlagen beschränkt [Bar78]. Padalia et al. gehen bei ausreichendem Angebot von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen von einer geschlossenen, etwa eine Monolage mächtigen Hydroxidschicht ausschließlich auf den bereits oxidierten Bereichen metallischer Ln-Filme ( $\text{Ln} = \text{Tb}\text{--}\text{Lu}$ ) aus. Eine wesentliche Konsequenz dieser Annahme ist, daß das Verhältnis der O 1s-Intensitäten der Komponenten O II und O I beschränkt ist, und genau dieses Verhalten zeigten die experimentellen Spektren. Der festgestellte Maximalwert  $A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}$  betrug auf allen untersuchten Metallen übereinstimmend etwa 0.5 [Pad76].

Mit Ausnahme luftexponierter Schichten wuchs auch bei unseren Proben das O II-Signal nur *zusammen* mit der O I-Komponente an, wobei im UHV ein Verhältnis  $A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}} \leq 0.77$  erreicht wurde. Der Gang des O II-Gehaltes mit der  $EpM$  bzw. dem Fluordefizit ist demnach eine indirekte Folge der Verknüpfung mit dem O I-Bedeckungsgrad und tatsächlich war bei den nahezu O I-freien Filmen mit einer  $EpM \leq 20 \text{ eV}$  auch nach mehreren Tagen im UHV kein ausreichendes Wachstum der O II-Emission detektierbar, um die Aufteilung des O 1s-Signals auf O I und O II vornehmen zu können, wohingegen bei Konzentrationen  $\text{O I} \gtrsim 1.5 \text{ at.}\%$  das zur Verfügung stehende  $\text{O}_2$ - bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Angebot aus dem Restgas der den O II-Anteil begrenzende Faktor zu sein schien. Dementsprechend wurde bei dem mit der maximal erzielten  $EpM \approx 290 \text{ eV}$  präparierten  $\text{YbF}_{2.2}$ -Film bei einem vergleichsweise hohen Gesamtsauerstoffgehalt von 2.6 at.% 40 Minuten nach der Herstellung nur ein  $A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}\text{-Verhältnis} = 0.23$  festgestellt.

Obwohl bei dieser Messung der Restgasdruck mit  $p \leq 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  um gut eine Zehnerpotenz gegenüber dem Normalbetrieb erhöht war, dauerte es weitere 160 Minuten, bis

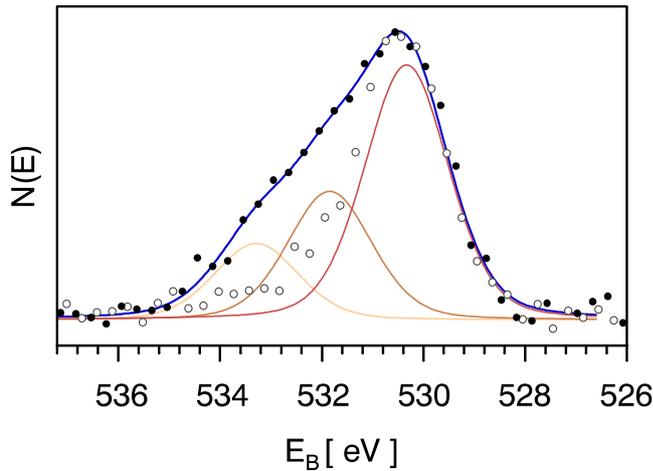


Abbildung 5.9: Zerlegung der O 1s-Linie in drei Komponenten

XP-Standardspektrum eines  $\text{YbF}_{2.2}$ -IAD-Filmes,  $d \lesssim 100 \text{ \AA}$  nach 200 min. bei  $p \leq 1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  (volle Kreise). Fit mit drei Gauß-Lorentz-Kurven, alle  $\Gamma = 1.95 \text{ eV}$ ,  $m_{LG} = 0.32$  vorgegeben.  $E_B = 533.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ ,  $531.9 \pm 0.2 \text{ eV}$  und  $530.3 \pm 0.1 \text{ eV}$  (keine Korrektur der Probenaufladung). Offene Kreise: Nach anschließender Ionenzerstäubung einer etwa  $30 \text{ \AA}$  dicken Schicht. Normiert auf gleiche O I-Intensität.

O II (bei leicht geschwächter O I-Emission) soweit angewachsen war, daß sich das  $A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}$ -Verhältnis den bei den übrigen IAD-Filmen angetroffenen Werten angenähert hatte. Bei dieser Restgaszusammensetzung war zudem eine zuvor nur an luftexponierten Proben beobachtete Verbreiterung des O 1s-Emissionsprofils auf der Seite höherer Bindungsenergie eingetreten, die die Annahme mindestens einer weiteren O 1s-Linie bei einer Energie  $E_B \gtrsim 533 \text{ eV}$  erforderlich machte (Abb. 5.9). Die korrekte Linienform der nur in Verbindung mit der O II-Emission nachgewiesenen O III-Linie(n) läßt sich mit der Spektrenauflösung Abb. 5.9 offensichtlich nicht bestimmen. Die Aufteilung gemäß Abb. 5.9 berücksichtigt jedoch die aus Messungen an O III-freien Proben bekannten Eigenschaften der O II- und O I-Linien bei realistischen Werten der Halbwertsbreiten  $\Gamma$  und lieferte in allen untersuchten Fällen reproduzierbare O III-Bindungsenergien  $E_B = 533\text{--}534 \text{ eV}$  mit korrekten O II-O I-Peakseparationen.

Die O III-Komponente trat wiederum erst nach der O II-Komponente in Erscheinung: Das  $A_{\text{O III}} : A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}$ -Verhältnis der 200 Minuten alten Probe von  $0.30 : 0.50 : 1.00$  (Abb. 5.9) hatte nach 40 Minuten noch bei  $0.06 : 0.23 : 1.00$  gelegen. Tiefenprofilmessungen an mehreren bei erhöhtem Restgasdruck spektroskopierten IAD-Filmen deuteten auf einen Verbleib der O III- und O II-Komponenten an den Probenoberflächen hin (vgl. Abb. 5.9, offene Kreise), denn bereits nach Zerstäuben einer  $< 10 \text{ \AA}$  mächtigen Oberflächenschicht wurden drastische Abfälle des  $A_{\text{O III}} : A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}$ -Verhältnisses festgestellt. Dabei sprach die währenddessen und bei weiterer Profilierung nahezu konstante O I-Intensität dagegen, daß dieser Abfall lediglich auf einer ionenbeschußinduzierten Umwandlung der O III- und O II-Anteile in die Komponente O I (S. 75) beruhte.

Bei noch schlechteren Restgasdrücken  $p \leq 10^{-8} \text{ mbar}$  bis hin zur Luftexposition wurden auch Werte  $A_{\text{O III}} : A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}} = 0.51 : 1.00 : 1.00$  bzw. — passend zu den Resultaten von unge reinigten Filmoberflächen aus Abschnitt 5.1.2 —  $2.4 : 6.8 : 1.0$  gemessen, die jedoch bei Restgasdrücken im  $10^{-10} \text{ mbar}$ -Bereich infolge zurückgehender Emissionsintensitäten im O III- und O II-Bereich selbsttätig wieder sanken, was auf eine Beteiligung schwach gebundener Spezies an der Emission dieses Spektralbereiches hindeutet. Im ersteren Fall wurde praktisch

das vor Verschlechterung des Vakuums gemessene  $A_{\text{O III}} : A_{\text{O II}} : A_{\text{O I}}$ -Verhältnis wiederhergestellt, wohingegen bei den luftexponierten Proben mit zusätzlichen Einflüssen z. B. durch die nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe zu rechnen ist (s. etwa [Au80]).

Die experimentellen Befunde — Nachweis ausschließlich bei erhöhtem  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck, Desorptionstendenzen im UHV, Entstehung in Zusammenhang mit O II und Akkumulation an der Oberfläche — lassen an den Filmoberflächen adsorbiertes  $\text{H}_2\text{O}$  als wahrscheinlichste Ursache der O III-Komponente erscheinen. Es ist bekannt, daß die polaren Hydroxylgruppen oberflächlicher Hydroxide den Wassermolekülen ideale Anlagerungsbedingungen bieten. Deren Emission wird bei Bindungsenergien um 534–535 eV (auf  $\text{LaF}_3$  [Har90],  $\text{Yb}^0$  [Pad76]) beobachtet. Ein zusätzlicher  $\text{HO}_2^-$ -Emissionsanteil in diesem Bereich, wie von Harke [Har90] angenommen, ist dabei nicht auszuschließen.

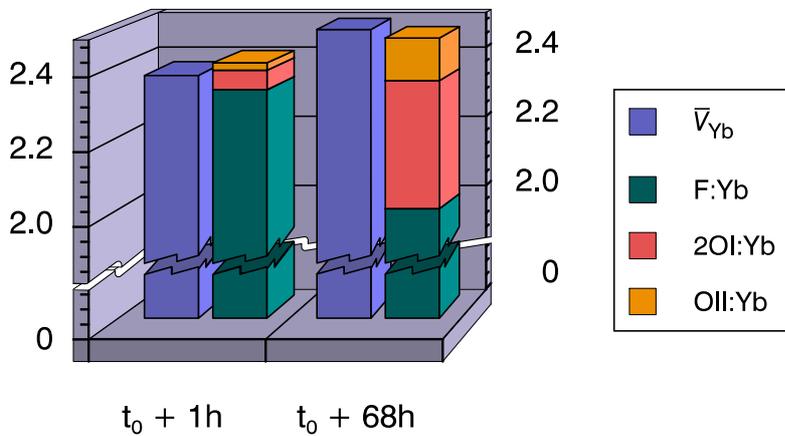


Abbildung 5.10:

Kationenzahl und Anionenanteile bei Oxidation

$\text{YbF}_{2.4}$ -IAD-Film nach 1 Std. und 68 Std. bei  $p = 5 \cdot 10^{-10}$  mbar analysiert. Der durch den Fehler des  $\text{F} : \text{Yb}$ -Verhältnisses bestimmte Gesamtfehler  $\sigma((\text{F} + 2\text{OI} + \text{OII}) : \text{Yb})$  ist jeweils 0.04,  $\sigma(\bar{V}_{\text{Yb}}) \lesssim 0.01$

Der hohe O II-Anteil des unter UHV-Bedingungen oxidierten (O III-freien) Filmes aus Abb. 5.8 ermöglichte eine quantitative Betrachtung. Es erwies sich, daß die gemessenen Anionen- und Kationenkonzentrationen mit der Erklärung der O II-Komponente durch einen Hydroxidfluoridanteil im Einklang stehen: Eine Übereinstimmung  $\text{F} + \text{O I} \cdot V_{\text{O I}} + \text{O II} \cdot V_{\text{O II}} = \text{Yb} \cdot \bar{V}_{\text{Yb}}$  ergibt sich bis über die 2.9fache Standardabweichung hinaus nur mit  $V_{\text{O II}} = 1$  (Abb. 5.10, vergleichbare O II- und O I-Photoemissionsquerschnitte vorausgesetzt). Demgegenüber würde die Nichtbeteiligung der O II-Komponente an Yb-Bindungen (etwa bei  $\text{O II} \equiv \text{H}_2\text{O}$ ) einen einem Metallgehalt von  $\text{Yb}^0 = (7.2 \pm 1.6)\%$  entsprechenden Yb-Überschuß implizieren.

Der oxidierte Film war allerdings inhomogen: Im direkten Vergleich auf übereinstimmende  $\text{FKL}_{23}\text{L}_{23}$ -Intensität normierter Rohspektren wurde an der Zunahme des Anteils inelastisch gestreuter  $\text{FKLL}$ - und  $\text{F1s}$ -Photoelektronen in seinem Spektrum erkennbar, daß sein Fluorgehalt zur Oberfläche hin gegenüber dem Probenvolumen abgenommen hatte (Abb. 5.8). Daß dies ein reproduzierbares Ergebnis war, wurde durch Messungen an weiteren Probenstellen des frischen wie des gelagerten Filmes verifiziert. Bei Skalierung der  $\text{Yb4f}$ -Spektren in Abb. 5.8 auf gleiche  $\text{Yb4f}^{14}$ -Intensität wurde sichtbar, daß bei  $E_B = 15\text{--}18\text{eV}$  ein analoger Effekt eingetreten war. Da in dieser Region die inelastischen  $\text{Yb4f}^{14}$ -Streuverluste dominieren (Abb. 4.12, S. 48) und bei höheren Verlustenergien  $T$  der Untergrund wieder wie bei einer homogenen Schicht verlief, war dies eine experimentelle Bestätigung dafür,

daß primär  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen an der Probenoberfläche zu  $\text{Yb}^{3+}$  oxidiert worden waren. Schließlich zeigte die anschließende RBS-Analyse, daß sich der sauerstoffreiche Bereich auf die Filmoberfläche beschränkte (Abschnitt 5.1.6).

Eine geschlossene Oxidschicht der rechnerischen Dicke  $d_{\text{O}} = 5.6 \text{ \AA}$  ( $\bar{V}_{\text{Yb}} = 3.0$ ) mit einer Zusammensetzung 73.6%  $\text{YbOF}$  und 26.4%  $\text{Yb}((\text{OH})_{0.47}\text{F}_{0.53})_3$  auf einem  $\text{YbF}_{2.36}$ -Substrat entsprechend der bei der ersten Messung festgestellten Yb-Valenz würde bei exponentiellem Abfall  $A \propto \exp(-z/\lambda)$  der Signalintensität aus der Probtiefe  $z$  die nach drei Tagen gemessenen  $\text{F } 1s$ -,  $\text{O I}$ -,  $\text{O II}$ -,  $\text{Yb } 4f^{13}$ - und  $\text{Yb } 4f^{14}$ -Intensitäten nahezu perfekt reproduzieren (mit  $\lambda_{\text{F } 1s}^{\text{Mg}} = 14.7 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{O } 1s}^{\text{Mg}} = 17.6 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{\text{Yb } 4f}^{\text{Mg}} = 26.1 \text{ \AA}$  nach Tabelle 4.4). Die Gitterkonstanten von  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{YbOF}$  und  $\text{Yb}(\text{OH})_y\text{F}_{3-y}$  variieren von 3.7–6.8  $\text{ \AA}$  [Gme76] (je nach betrachtetem Gittertyp und -achse), sodaß die geschätzte Oxidfilmdicke in der Größenordnung einer Monolage liegt. Auch bei Annahme einer Volumen-O I-Konzentration der oxidierten Probe wie nach 1Std. an der Oberfläche gemessen, eines Bedeckungsgrades des oxidierten Bereiches  $\theta < 1$  oder einer unvollständigen Oxidation der  $\text{Yb}^{2+}$ -Ionen würden Werte  $V_{\text{O II}} = 2$  oder 0 Anionen- bzw. Kationenüberschüsse implizieren. Schließlich würde  $V_{\text{O II}} < 2$  zu dem Befund passen, daß die wenn auch geringen O II-Gehalte der übrigen Filme keine signifikanten Abweichungen  $(\text{F} + 2 \text{ O I}) : \text{Yb} < \bar{V}_{\text{Yb}}$  verursachen.

### 5.1.5 Postpräparativer Ionenbeschuß

Die Diskrepanzen zwischen *ex situ*- und *in situ*-Meßergebnissen mit vergleichbarer *EpM* hergestellter Proben hatten die Frage aufgeworfen, in welchem Umfang die ersteren Artefakte infolge des erforderlichen nachträglichen Ionenbeschusses enthalten. Wegen der soeben behandelten Oxidation fluordefizitärer Proben auch unter UHV-Bedingungen sind in Abschnitt 5.1.2 lediglich Meßergebnisse von durch Ionenzerstäuben frisch erzeugten Oberflächen berücksichtigt worden. Die Auswertung auch zu späteren Zeitpunkten erhobener Daten erwies jedoch, daß die gemessenen O 1s-Intensitäten in 70% aller Fälle nicht ausreichten, die festgestellten Zunahmen der Ytterbiumvalenz zu erklären. Die ursprünglich zur Untersuchung von IAD-Filmen aufgebaute *in situ*-Spektroskopie wurde daher in der nach Abschluß dieser Experimente verbleibenden Nutzungsdauer zu direkten Messungen ionenbeschußinduzierter Effekte an sauerstofffreien Proben bekannter Ausgangszusammensetzung eingesetzt.

Die ersten Versuche an dünnen  $\text{YbF}_3$ -Filmen zeigten überraschend hohe Abfälle von  $\text{F} : \text{Yb}$ -Verhältnis und Ytterbiumvalenz auf 2.6 nach nur 5minütigem Beschuß sowie auf Werte  $\bar{V}_{\text{Yb}} \leq 2.2$  nach 47minütigem Beschuß — in Abschnitt 5.1.2 hatte bei einem vergleichbaren Ionenbeschuß unterworfenen Ytterbiumfluoridfilmen niedriger *EpM*  $\bar{V}_{\text{Yb}} \gtrsim 2.8$  gegolten! Auch wurde im Ggs. zu den dortigen Messungen kein Anstieg der Ytterbiumvalenz nach Ende des Ionenbeschusses ohne eine entsprechende Erhöhung des O I-Anteils nachgewiesen. Erst gezielte Beschußexperimente an daraufhin präparierten dickeren Schichten zeigten ein zu den *ex situ*-Untersuchungen passendes Verhalten.

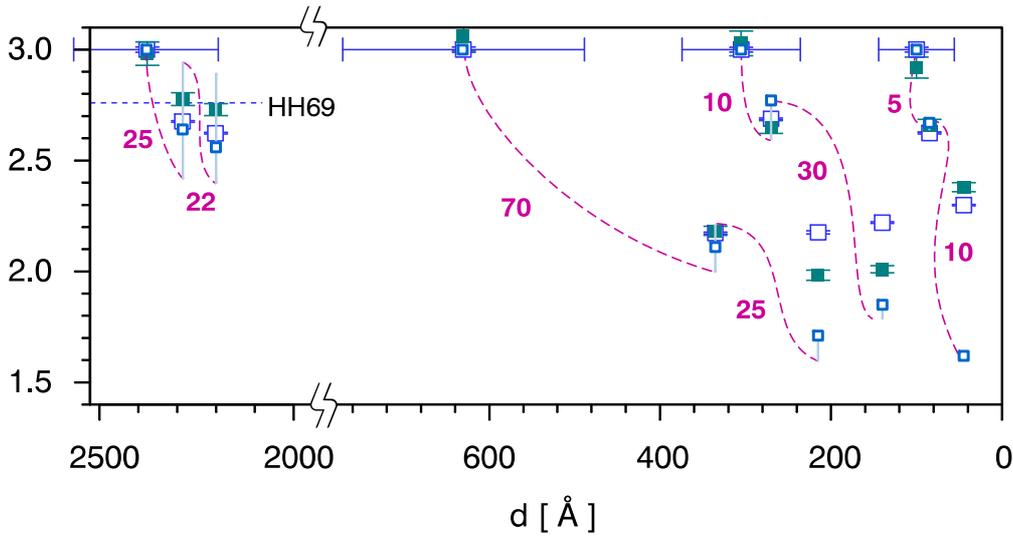


Abb. 5.11: Ionenbeschußinduzierte Veränderungen von Ytterbiumtrifluoridfilmen

Senkrechter Beschuß mit 2keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen, Beschußdauer in Minuten. Volle Quadrate: F : Yb, offene Quadrate:  $\bar{V}_{Yb}$ . Offene, dick umrahmte Quadrate: berechnete Werte  $\bar{V}_{Yb}$  zum Zeitpunkt der Messungen (s. Text). Ausgangsfilmdicken nach Quarzmessung, nach Ionenbeschuß resultierende numerisch berechnet.

Ein signifikanter Materialtransport aus dem Probenvolumen in die Zerstäubungszone während des Ionenbeschusses würde die beobachteten Verläufe von F : Yb-Verhältnis und  $\bar{V}_{Yb}$  in Abhängigkeit von der Filmdicke nach sich ziehen. In Abb. 5.11 sind die Meßergebnisse theoretischen Werten gegenübergestellt, die nach einem einfachen phänomenologischen Modell des bevorzugten Sputterns einer aus zwei Teilchensorten A und B bestehenden Probe bei simultaner Diffusion berechnet wurden. Betrachtet wurden hierbei zunächst der an der Oberfläche der Probe zerstäubte Materialfluß  $J_S$  sowie der an der Rückseite der Sputterzone in diese bei deren Voranschreiten in das Probenvolumen eintretende Fluß  $J_V$ . Im stationären Gleichgewicht muß offenbar gelten  $J_S = J_V$ . Bei unterschiedlichen Sputterausbeuten  $S_A \neq S_B$  ist dies nur bei Oberflächenkonzentrationen  $A(0)$  und  $B(0)$

$$\frac{A(0)}{B(0)} = \frac{A(z \geq z_V) S_B}{B(z \geq z_V) S_A}$$

möglich ( $J_S \propto A(0)S_A + B(0)S_B$ ), die sich von ihren Werten im Volumen  $z \geq z_V$  unterscheiden (Abb. 5.12, links). Bei anfänglich homogenen Proben ist die bevorzugt zerstäubte Teilchensorte also zunächst überproportional im Sputterfluß  $J_S$  vertreten, bis ihre Oberflächenkonzentration auf ihren stationären Wert gefallen ist. Infolgedessen sind auch Gesamtmaterialabtrag bzw. Sputtergeschwindigkeit bei der Ausgangskonzentration maximal und werden erst bei Erreichen des Stationärzustandes zeitunabhängig (vgl. Abb. 5.11). Ist mindestens eine der beteiligten Komponenten unter den während des Ionenbeschusses herrschenden Bedingungen mobil, tritt zusätzlich ein Materialfluß  $J_D$  aus dem Probeninnern auf, der der Konzentrationsänderung an der Oberfläche entgegenwirkt (Abb. 5.12, rechts). Dies hat einerseits die Konsequenz, daß der Bereich geänderter Probenzusammensetzung  $z < z_V$

bis weit über die Eindringtiefe des Ionenstrahls hinaus ausgedehnt wird und verlängert andererseits den Zeitraum bis zum Erreichen des Stationärzustandes um ein Vielfaches. Bei dünnen Filmen wird dieser dadurch in der Regel unerreichbar.

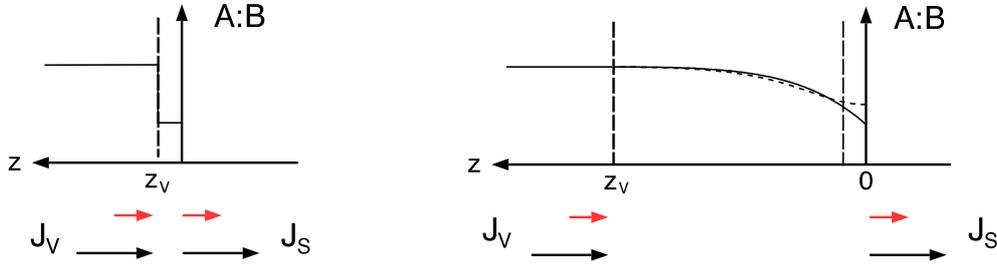


Abb. 5.12: Bevorzugtes Sputtern: Materialfluß mit und ohne Diffusion (schematisch)

Im Stationärzustand müssen die an der Oberfläche austretenden Teilchenflüsse  $A(0)S_A$  (schwarz) und  $B(0)S_B$  (rot) den beim Vordringen der Oberfläche in die Tiefe in die Sputterzone eintretenden Flüssen entsprechen (links). Ist hinter der Sputterzone Materialtransport möglich, wird die Probenzusammensetzung i.a. bis weit über die Eindringtiefe der Projektionen hinaus modifiziert (rechts). Einige Zeit nach Abschalten des Ionenstrahls würde bei alleiniger Diffusion der gestrichelte Zustand gemessen.

Dieser Ansatz geht auf Patterson, Shirn [Pat67] und Ho [Ho78] zurück. Im Unterschied zu Ho wurde hier jedoch von Anfang an einer numerischen Formulierung des Problems der Vorzug gegeben, um Proben endlicher Dicke behandeln zu können (Anhang A).

Fluoride mit Fluorit-, Tysonit- und  $YF_3$ -Struktur sind seit langem für ihre z.T. extrem hohen Anionenbeweglichkeiten bekannt. In Messungen der  $^{19}F$ -Kernspinresonanz wurden diese insbesondere bei den Trifluoriden der leichten Lanthanide bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen [Hug75]. Die Kationenbeweglichkeit blieb in diesem Bereich praktisch vernachlässigbar [Lil73, Nag73]. An  $LnF_3$ -Einkristallen,  $Ln = Pr, Nd, Tb$  wurden Diffusionskoeffizienten  $D_0 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Aktivierungsenergien  $E_a = 4.8 \text{ kJ/Mol}$ ,  $26.5 \text{ kJ/Mol}$  und  $49.2 \text{ kJ/Mol}$  ( $D_{\text{NMR}} = D_0 \exp(-E_a/kT)$ ) gemessen [Reu79, Reu78]. I.a. werden die in der  $YF_3$ -Struktur kristallisierenden Fluoride mit kleineren Kationenradien als schlechtere Ionenleiter mit höheren Aktivierungsenergien angesehen, doch ist andererseits bekannt, daß Ionenbeschußinduzierte Defekte die Diffusivität um mehrere Zehnerpotenzen steigern können.

Den obigen Ausführungen entsprechend wurde im Modell nur eine bewegliche Teilchensorte angesetzt. Übereinstimmung mit den Meßwerten läßt sich mit  $D/\Delta z^2 \approx 1.5 \text{ s}^{-1}$  und  $S_A/S_B = 1.5-2.0$  (in Abb. 5.11 ist  $S_A/S_B = 1.75$ ) erzielen. Bei einem Lagenabstand  $\Delta z = 5 \text{ \AA}$  würde dies einen Diffusionskoeffizienten im  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ -Bereich bedeuten. Der Einfluß der endlichen Dicke ist damit (nur) beim Sputtern des dicksten Filmes noch nicht bemerkbar, was Vergleiche mit den *ex situ* untersuchten  $\lambda/4$ -Schichten ermöglicht. In Abb. 5.11 verbinden violett gestrichelte Linien sich durch Ionenbeschuß bei simultaner Diffusion ergebende Zustände mit ihren zugehörigen Ausgangszuständen (wobei der konkrete Linienverlauf keine physikalische Bedeutung hat), dicke hellblaue durchgehende die durch anschließende alleinige Diffusion erreichten. Gemessene Intensitäten standen nur von Zeiten  $\Delta t_{\text{min}} \gtrsim 1 \text{ Min.}$  nach

Absperren der Argonzufuhr zur Verfügung, weil zunächst ein ausreichend hoher Druckabfall vor dem Einschalten der Röntgenröhrenanodenspannung abgewartet werden mußte. Bereits zu diesem Zeitpunkt sollten die im unmittelbaren Oberflächenbereich zunächst maximalen Konzentrationsgradienten soweit ausgeglichen sein (punktierte Linie in Abb. 5.12, rechts), daß etwaige Ungenauigkeiten von  $\lambda_{Yb4f}$  — die theoretischen Werte in Abb. 5.11 wurden mit  $\lambda_{Yb4f}^{Al} = 29.8 \text{ \AA}$  aus den Konzentrationen  $A(z \leq 3\lambda)$  und  $B(z \leq 3\lambda)$  berechnet — nur noch geringen Einfluß auf das Ergebnis hätten.

Deutliche Diskrepanzen weist die Modellrechnung zu den gemessenen Werten bei Unterschreiten des Verhältnisses  $F : Yb = 2.0$  auf. Eingedenk der bereits erwähnten Tatsache, daß  $YbF_{x < 2.0}$ -Proben metallische Phasen enthalten, ist es nicht überraschend, daß der einfache Modellansatz eines (im Mittel) konstanten Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich zu Abweichungen führt. Tatsächlich verbessert sich die Übereinstimmung mit den Meßdaten erheblich, wenn die Abdiffusion aus  $YbF_{2.0}$ -Bereichen in der Rechnung erschwert wird. Die sodann prognostizierten metallischen Bereiche konzentrieren sich auf die ersten beiden Oberflächenlagen. Interessanterweise zeigten gerade die zugehörigen XP-Spektren im Ggs. zu den übrigen ein erhöhtes O I-Signal (deshalb ist dort in Abb. 5.11  $\bar{V}_{Yb} > F : Yb$ ).

Eine wesentliche Modellvorhersage ist gemäß Abb. 5.11 bei dem dicksten untersuchten Film — und *nur* bei diesem — ein fortgesetzter Anstieg der Fluorkonzentration nach der ersten Messung, und genau dieser wurde festgestellt (Abb. 5.13). Hierbei ging der Anstieg des  $F : Yb$ -Verhältnisses allein auf die Zunahme des  $F 1s$ -Signals zurück: Ungeachtet der Verschiebung hin zur  $Yb^{3+}$ -Emission blieb bei Messungen, bei denen von einer konstanten Röntgenstrahlungsintensität ausgegangen werden konnte, das Ytterbiumgesamtsignal erwartungsgemäß konstant. (Bei dem mit ‚?‘ markierten Wert war hingegen ein geringer Anstieg der Anregungsintensität von der  $Yb 4f$ - zur  $F 1s$ -Messung und damit eine geringe Überschätzung des  $F : Yb$ -Verhältnisses nicht auszuschließen.)

Der ermittelte Modelldiffusionskoeffizient paßt gut zu den gemessenen Wiederanstiegen des oberflächlichen Fluorgehaltes. Die Übereinstimmung läßt sich wiederum mit variablem  $D$  perfektionieren — etwa mit in vom Ionenstrahl nicht erreichten Tiefen  $z \gtrsim 200 \text{ \AA}$  abfallendem  $D(z)$  — doch bleiben modellverbessernde Annahmen über den Verlauf von  $D(F : Yb, z, \Delta t)$  ohne weitere experimentelle Erkenntnisse spekulativ. Meßergebnisse liegen für die Auswirkungen der Clusterbildung vor, mit der insbesondere bei Ytterbiumfluoriden zu rechnen ist [Dor85]. Der festgestellte Rückgang der Anionenleitfähigkeit von  $YbF_3$ - zu  $YbF_{2.33}$ -Preßlingen blieb bei Raumtemperatur allerdings noch oberhalb eines Faktors  $\frac{1}{3}$  [Bas95].

Eine Drift beweglicher Ionen unter der Wirkung elektrischer Felder, wie sie bei AES-Untersuchungen an homogenen Alkalisilikatgläsern,  $Na\beta$ -Aluminiumoxid ( $Na^+$  beweglich) und  $CaF_2$  (Fluoritstruktur,  $F^-$  beweglich) beobachtet wurde [Ohu82, Liv82, Jba96], sowie bei Beschuß natriumimplantierter Siliziumdioxidproben mit  $^{16}O^+$ - oder  $^{16}O^-$ -Ionen ( $Na^+$  beweglich) [Hug72], wurde nicht festgestellt. So hatten bereits die *in situ*-Messungen aus

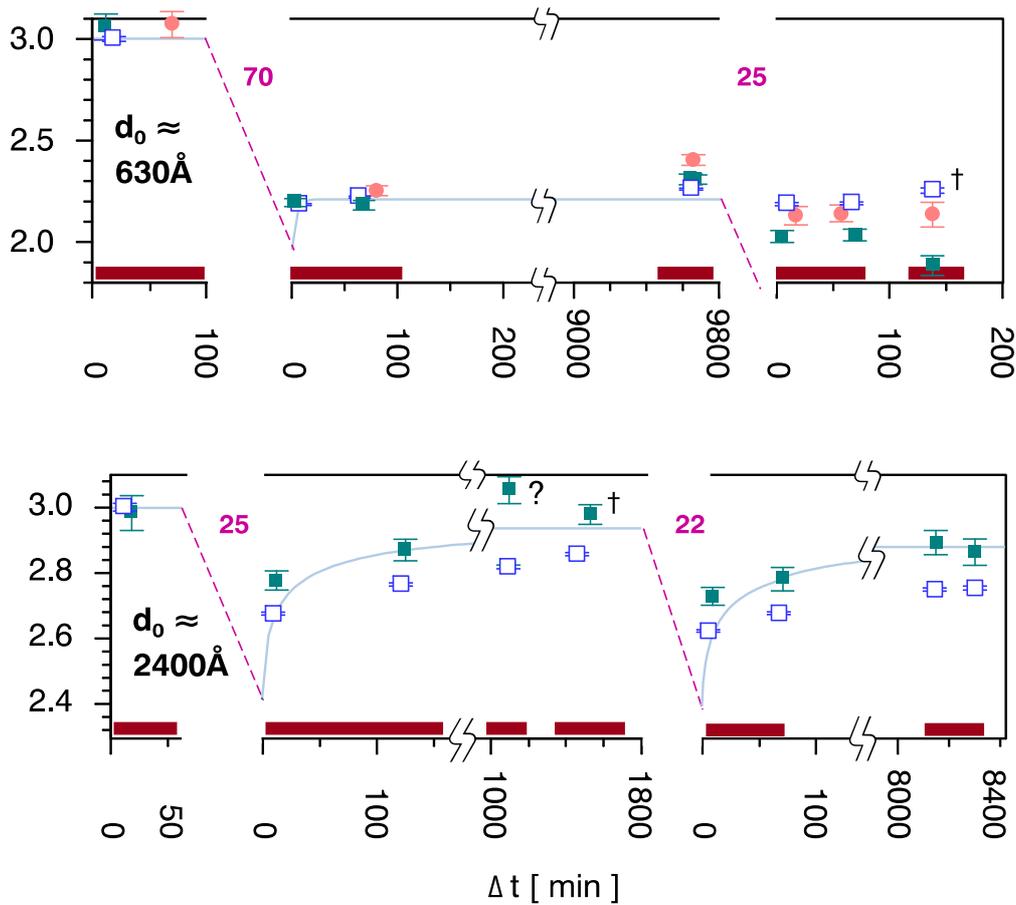


Abb. 5.13: Verhalten nach Ende des Ionenbeschusses

Weitere Analyse der beiden dicksten Filme aus Abb. 5.11 nach Beschussende. Volle Quadrate: F : Yb, offene Quadrate:  $\bar{V}_{Yb}$ , hellrote Kreise: (F + 2OI) : Yb, der dickere Film (unten) ist praktisch sauerstofffrei, †: Anregung mit Mg  $K\alpha$ , alle übrigen mit Al  $K\alpha$ . Dunkelrote Balken kennzeichnen die Betriebszeiträume der Röntgenröhre.

Abschnitt 5.1.3 und 5.1.4 bei vergleichbarer Probenaufladung gezeigt, daß letztere bei homogenen  $YbF_3$ - wie bei fluordefizitären  $YbF_{x<3}$ -IAD-Filmen mit  $\partial F/\partial z = 0$  keine nachweisbare Fluormigration initiiert. Stattdessen war bei fluordefizitären Filmen eine oberflächliche Oxidation durch Sauerstoff des Restgases aufgetreten (vgl. Abb. 5.8, 5.10 bei  $\Delta t = 68$ Std. — und Abb. 5.13 oben nach Ausgleich des Fluorgradienten — mit Abb. 5.13, unten bei  $\Delta t = 140$ Std. (8400 Min.)).

Auch wurde bei mehrtägigem Ausschalten der Röntgenstrahlung (100 Min.  $< \Delta t < 8100$  Min.) keine Rückdiffusion und Wiederherstellung des Ausgangszustandes beobachtet, sondern eine fortgesetzte Fluoranreicherung, wie bei konzentrationsgradientgetriebener Diffusion zu erwarten.

Ein Einfluß der  $Ar^+$ -Ladung analog [Hug72] war ebenfalls nicht erkennbar. Bei der gesamten Meßreihe Abb. 5.13, unten wurde jeweils wieder die gleiche Aufladung, beurteilt anhand der F1s-Peaklage, gemessen, wie zuvor an dem unbeschossenen  $YbF_3$ -Ausgangsfilm. Lediglich das Mg  $K\alpha$ -angeregte Spektrum wies einen signifikant höheren Wert auf —

ohne nachweisbaren Effekt auf die Fluorakkumulation. Bei den geringen aufgetretenen Aufladungen könnten bereits mit XPS nicht nachweisbare Raumladungskonzentrationen bei sehr geringer Debye-Länge  $L_D \ll d$  (vgl. [Har90, S. 70]) für ein im Probeninnern beliebig kleines Feld  $\vec{E}(z)$  sorgen.

In Abb. 5.13, unten fällt durchgängig ein Fluorüberschuß  $F : Yb \approx 1.04 \bar{V}_{Yb}$  nach dem ersten  $Ar^+$ -Beschluß auf. Neben einem Anionenüberschuß würde allerdings auch die bloße Verlagerung von  $F^-$ -Ionen einer homogenen  $YbF_x$ -Probe Richtung Oberfläche die gemessenen Photoemissionsintensitäten ergeben. Von fluordefizitären  $LaF_3$ -Filmen etwa sind permanente (Frenkel-) Doppelschichten an der Oberfläche seit langem bekannt [Lil73]. Tatsächlich war im direkten Vergleich der  $F 1s$ -Regionen der Spektren vor und nach dem Ionenbeschuß analog Abb. 5.8 ein *Rückgang* der inelastischen  $F 1s$ -Verlustintensität gegenüber dem ursprünglichen  $YbF_3$ -Spektrum erkennbar. Eine Absättigung oberflächlicher Anionenleerstellen könnte zudem das durch z.T. stundenlange Vermessung der  $O 1s$ -Region verifizierte für  $YbF_{x<3}$ -Filme atypische Fehlen einer Reaktion mit Sauerstoff erklären. Abschließende Aussagen zu Entstehungsbedingungen und Ursprung des Fluorüberschusses müssen ebenso wie Verbesserungen des vorgestellten Diffusionsmodells weiteren systematischen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Klar ist dagegen, daß die Diskrepanz zwischen *ex situ*- und *in situ*-Ergebnissen, nach deren Ursprung eingangs dieses Abschnittes gefragt wurde, zunächst für die ohne Ionenunterstützung elektronenstrahlverdampfte  $\lambda/4$ -Schicht aus Abb. 5.7 (Probe HH69) in vollem Umfang auf den postpräparativen Ionenbeschuß zurückgeführt werden kann. Die zeitaufgelöste Auswertung auch der zu Zeiten  $\Delta t > 15$  Min. *ex situ* erhobenen Spektren erbrachte nämlich auch bei dieser sauerstoffkontaminierten Schicht den Nachweis der Oxidation von  $Yb^{2+}$ -Ionen durch mobile Fluorspezies. Entsprechende Befunde ergaben sich z.T. auch bei den IAD-Filmen und zwar mindestens bis hin zu bereits kompaktierten (s. Abb. 5.4) Schichten einer *EpM* von 50 eV. Mit einem für  $F : Yb \rightarrow 2$  deutlich abnehmenden Modelldiffusionskoeffizienten würde überdies für  $YbF_{x \rightarrow 2}$ -Filme nur noch eine geringe Reduktion der Ytterbiumvalenz bei postpräparativem Beschuß vorhergesagt (besonders nach Oxidation der prognostizierten metallischen Oberflächenbereiche bei Anwesenheit von Sauerstoff), insgesamt also ein zu den *in situ*-Ergebnissen Abb. 5.7 passendes Verhalten.

### 5.1.6 RBS und NRA

Der zur Quantifizierung der XPS-Messungen benötigte Empfindlichkeitsfaktor  $S_{Yb4f}$  wurde eingangs dieses Kapitels unter der Annahme bestimmt, daß bei sauberen  $YbF_x$ -Filmen im Mittel  $F : Yb = \bar{V}_{Yb}$  gemessen wird. Im vorangegangenen Abschnitt wurde dagegen auf die Möglichkeit oberflächlicher Abweichungen von der Volumenzusammensetzung hingewiesen. Dies unterstreicht die Bedeutung unabhängiger Kontrollmessungen der mit  $S_{Yb4f}$  berechneten  $F : Yb$ -Verhältnisse, wozu sich die Rutherford Rückstreuungsspektroskopie in

idealer Weise eignet. Hierzu wurden speziell für die RBS-Analyse drei  $\text{YbF}_x$ -Filme auf C-Substraten mit Schichtdicken um  $3000 \text{ \AA}$  hergestellt und zunächst *in situ*-XP-spektroskopiert. Die Filme mit  $EpM$ -Werten von  $0.1\text{--}85 \text{ eV}$  wiesen danach  $F : \text{Yb}$ -Verhältnisse von  $3.0\text{--}2.4$  auf (Abb. 5.7), sodaß auch die Annahme  $S_{\text{Yb}4f^{13}} \approx S_{\text{Yb}4f^{14}}$  überprüft werden konnte.

Um Resultatsverfälschungen infolge einer Substitution von Fluorionen durch Sauerstoff während des Transfers der Proben zur RBS-Anlage an Luft auszuschließen (vgl. Abschnitt 5.3) wurden im Anschluß an die *in situ*-XP-Spektroskopie ZnS-Deckschichten aufgedampft und die Schichten binnen maximal 2 Tagen mit RBS analysiert. Zusätzliche Messungen nach weiteren 4 Monaten und  $1\frac{1}{2}$  Jahren sollten Aufschluß über die Alterungsbeständigkeit der Filme an Luft geben. Der Probenaufbau mit abschließender ZnS-Deckschicht kommt dabei dem in realen optischen Komponenten für die  $\text{CO}_2$ -Laserwellenlänge verwendeten Schichtdesign wesentlich näher, als eine unbedeckte Fluoridschicht [Ant93, Sch94]. Um Überlappungen der ZnS- und  $\text{YbF}_x$ -Signale im RB-Spektrum zu minimieren, wurde die ZnS-Schichtdicke auf maximal etwa  $300 \text{ \AA}$  begrenzt. Die äußeren ZnS-Schichten realer optischer Komponenten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich dürften Reaktionen der Fluoridschicht mit Luftbestandteilen noch wirkungsvoller unterbinden.

Die RB-Spektren der drei untersuchten Proben wurden bereits in Abb. 2.7 auf S. 13 angegeben. Die Eigenschaft der RBS, zuverlässige Atomflächendichten zu liefern, ermöglichte überdies die unabhängige Kontrolle der aufgrund experimenteller Beschränkungen (Abschnitt 3.2.1) nur ungenau mittels Quarzmessung zu schätzenden Filmdicken.

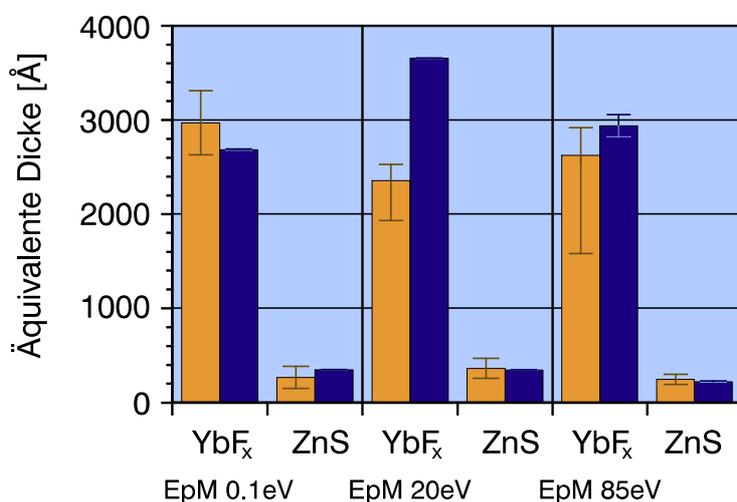


Abbildung 5.14:  
Äquivalente Schichtdicken nach  
Quarz und RBS

Orange: nach Schwingquarzmessung,  
blau: nach RBS. Fehlerangaben der  
Quarzmessungen der IAD-Filme gültig  
für Wiederzerstäubungsraten von 0 bis  
 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ .

Wie Abb. 5.14 zeigt, hat die Quarzmethode in der hier angewandten Form für die konventionell senkrecht bedampften Filmen korrekte Ergebnisse geliefert; die aus den Schwankungen der Aufdampftrate vor und nach Bedampfungsbeginn bzw. -ende extrapolierten Fehler scheinen sogar etwas zu hoch zu liegen. Die Dicke der beiden IAD-Schichten wurde hingegen unterschätzt, bei der mit einer  $EpM$  von  $20 \text{ eV}$  hergestellten  $\text{YbF}_x$ -Schicht liegt offensichtlich ein systematischer Fehler der Quarzmessung vor. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Schicht zur Erzielung eines geringen  $\text{Ar}^+ : \text{YbF}_3$ -Verhältnisses bei der IAD mit

vergleichsweise hohem, schwieriger zu regelndem  $\text{YbF}_3$ -Angebot von rund  $7\text{\AA}/\text{s}$  hergestellt wurde, die beiden anderen Fluoridfilme mit maximal  $3\text{\AA}/\text{s}$  (die deutlich längere Präparationsdauer der IAD-Schicht mit einer  $EpM$  von  $85\text{eV}$  bedingt die relativ große Unsicherheit bzgl. der dabei insgesamt wiederzerstäubten Materialmenge). Bei der Berechnung der  $EpM$  der beiden IAD-Schichten aus Abb. 5.14 wurden daher deren RBS-Ergebnisse herangezogen. Für die nur XP-spektroskopierten dünnen IAD-Filme war hingegen die Abschätzung der Dicke durch sukzessives Ionenzerstäuben möglich, soweit Substratsignale nicht bereits bei den frisch präparierten Filmen andeutungsweise erkennbar waren. Abweichungen von den nach der Quarzmethode prognostizierten Werten über deren Fehlergrenzen hinaus wurden dabei nicht festgestellt.

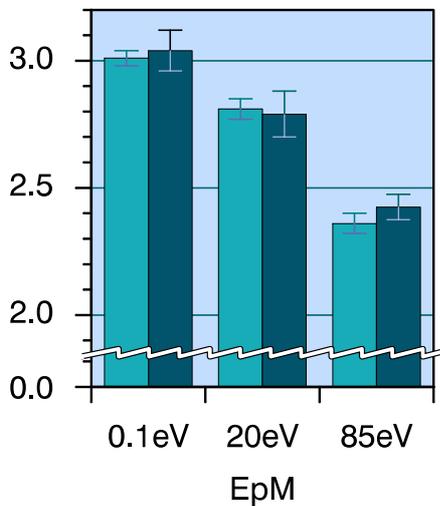


Abbildung 5.15:

F : Yb-Verhältnisse nach XPS und RBS

Helle Balken: mit *in situ*-XPS, dunkle Balken: mit RBS gemessen. Die mit XPS bei dem  $\text{YbF}_{2,4}$ -Film unmittelbar vor Aufbringen der ZnS-Deckschicht festgestellte Substitution von Fluor durch Sauerstoff aus dem Restgas (Abb. 5.10) hatte offensichtlich nur einen mit RBS noch nicht nachweisbaren Oberflächenbereich erfaßt.

Die mit XPS gemessenen F : Yb-Verhältnisse wurden durch die anschließenden RBS-Analysen sehr gut bestätigt (Abb. 5.15). Innerhalb der Fehlergrenzen ist volle Übereinstimmung zu konstatieren, das angewandte *in situ*-XPS-Meß- und Auswerteverfahren hatte also korrekte, auch im Volumen der Filme anzutreffende Werte geliefert. Die Fehlerangaben der XPS-Werte in Abb. 5.15 resultieren dabei aus mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der Probenoberfläche, der Fehler einer Einzelmessung liegt jeweils bei 0.05–0.07.

Das Analyseergebnis des  $\text{YbF}_{2,4}$ -Filmes beweist weiter, daß sich dessen in Abschnitt 5.1.4 behandelte Oxidation durch Restgassauerstoff auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt hatte, die sich dem Nachweis mit RBS völlig entzogen hat, während sie die XP-Spektren dominiert hatte: In Abb. 5.10 auf S. 83 war unmittelbar vor Aufbringen der ZnS-Deckschicht mit XPS ein F : Yb-Verhältnis unter 2.0 ermittelt worden, wohingegen die RBS-Analyse das ursprüngliche F : Yb-Verhältnis der frischen Probe reproduziert hat. Dazu passend wurde mit RBS kein nennenswerter Sauerstoffanteil detektiert, wobei allerdings Konzentrationen  $O < 5\text{at.}\%$  wegen des Überlapps mit dem Fluorsignal bei einer  $^4\text{He}$ -Primärenergie von  $1.4\text{MeV}$  nur schwer nachweisbar sind — doch waren mit XPS zuvor bereits Sauerstoffkonzentrationen von annähernd  $10\text{at.}\%$  gemessen worden!

Bei der konventionell präparierten dünneren  $\text{YbF}_3$ -Schicht mit geringerer Überlappung der O- und F-Signale war dagegen bereits 3 Wochen nach Herstellung eine einer Konzentration  $O = 4.6 \pm 1.2 \text{ at.}\%$  entsprechende Schulter am Fluorsignal zu erkennen — ungeachtet der ZnS-Deckschicht. Durch Wahl einer höheren  $^4\text{He}$ -Primärenergie  $E_0$  lassen sich die Nachweisbedingungen für Sauerstoff noch verbessern, da das Sauerstoffsignal zunehmend aus dem Fluorsignalsbereich herausgeschoben wird. Die Messungen nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren, bei denen keine Rücksicht mehr auf eventuelle Strahlenschäden genommen werden mußte, wurden deshalb bei  $E_0 = 2.8 \text{ MeV}$  durchgeführt. Bei den Dicken der untersuchten Filme reichte diese Energie aus, die höherenergetische Kante des Sauerstoffsignals freizulegen.

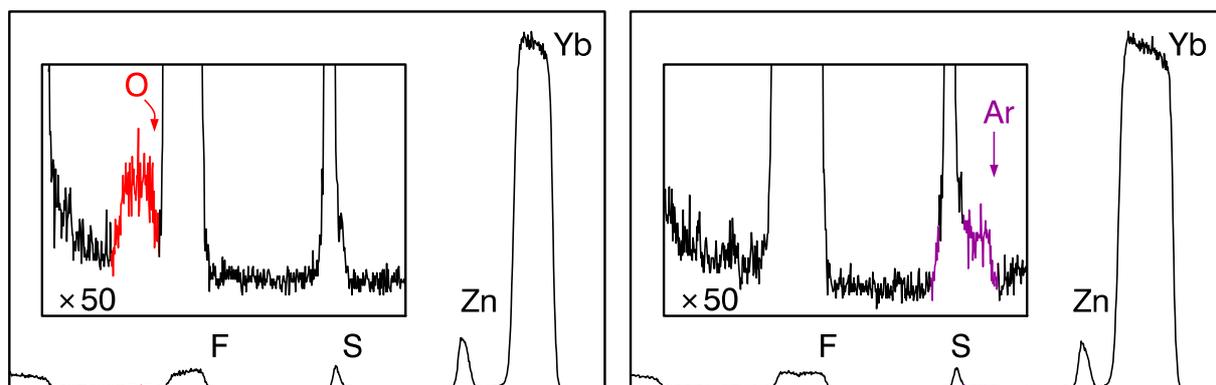


Abb. 5.16: RB-Spektren  $1\frac{1}{2}$  Jahre an Luft gelagerter Proben

Links: mit konventionell verdampfter  $\text{YbF}_3$ -Schicht,  $E_{pM} = 0.1 \text{ eV}$ , rechts: mit  $\text{YbF}_{2.8}$ -IAD-Schicht,  $E_{pM} = 20 \text{ eV}$ .  $^4\text{He}$ -Rückstreausbeute vs. Energie in relativen Einheiten.  $E_0 = 2.8 \text{ MeV}$ .

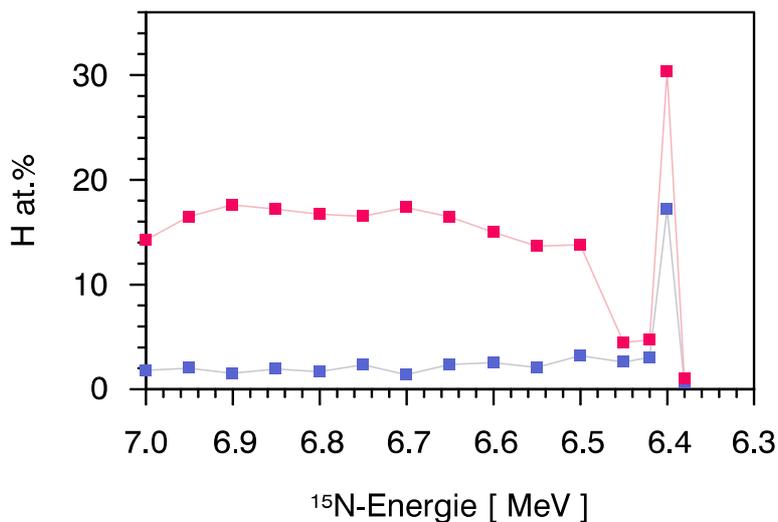
Abb. 5.16 zeigt links das RB-Spektrum der  $1\frac{1}{2}$  Jahre alten Probe mit konventionell verdampfter  $\text{YbF}_3$ -Schicht, rechts dasjenige der mit einer  $\text{YbF}_{2.8}$ -IAD-Schicht einer  $E_{pM}$  von  $20 \text{ eV}$  versehenen. Der insbesondere rechts zu sehende leichte „Einbruch“ in der Mitte des Fluorsignals ist auf Abweichungen des Streuquerschnittes von der Rutherford-Gl. 2.3 zurückzuführen, da  $^4\text{He}$ -Projekte bei dieser Energie  $E_0$  bereits in den Bereich des Fluorkernpotentials eindringen können [Wal98]. Deutlich zu erkennen ist das aus dem Tiefenbereich der konventionell verdampften Fluoridschicht kommende Sauerstoffsignal. Entsprechendes gilt für das Signal des in die IAD-Schicht eingebauten Argons, das bei dem konventionell präparierten Film natürlich fehlt. Wesentlich ist jedoch die Abb. 5.16, rechts zu entnehmende wirkungsvolle Unterdrückung der Sauerstoffkontamination (auch in Form von Oxifluoriden) bereits bei einer  $E_{pM}$  von  $20 \text{ eV}$  über den Untersuchungszeitraum von 18 Monaten!

Die zusätzliche Analyse der beiden Proben aus Abb. 5.16 mit der  $^{15}\text{N}$ -Methode erbrachte ebenfalls auffällige Unterschiede beider Fluoridfilme (Abb. 5.17): Während keine Zunahme des H-Gehalts beim Übergang von der ZnS-Deckschicht in den Bereich des IAD-Films auftrat, stieg dieser an der betreffenden Stelle der Probe mit der konventionell präparierten  $\text{YbF}_3$ -Schicht sprunghaft auf Werte bis zu  $18 \text{ at.}\%$  an (vgl. [Hag95, S. 127]). Auch ohne die zusätzliche Information über den Bindungszustand der detektierten H- und O-Spezies, die

Abbildung 5.17:

H-Tiefenprofil nach NRA

Rot: Probe mit konventionell präpariertem  $\text{YbF}_3$ -Film, Blau: mit  $\text{YbF}_{2.8}$ -IAD-Film einer  $E_{pM}$  von 20 eV. Mit zunehmender  $^{15}\text{N}$ -Energie  $E_0$  wird die H-Konzentration in wachsender Probentiefe erfaßt (Abschnitt 2.3.3), zunächst der oberflächlichen Adsorptionsschichten (Intensitätsspeaks), dann der ZnS-Deckschichten, schließlich der darunterliegenden Fluoridfilme.



die XPS zu liefern imstande ist, deuten die gemessenen Konzentrationen dieser Elemente darauf hin, daß es sich hierbei wiederum um aufgenommenes  $\text{H}_2\text{O}$  handelt, das mit der oberflächenempfindlichen XPS im UHV nur schwer quantitativ erfaßbar ist.

## 5.2 Yttriumfluorid

Ein weiteres Fluorid, dessen Eignung für  $\text{CO}_2$ -Hochleistungslaserkomponenten bereits mehrfach hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften, Mikrostruktur, elastischen Spannung und Feuchtigkeitsbeständigkeit untersucht wurde, ist Yttriumfluorid [Bez87, Ess92, Men93, Rob94]. Das Problem niedriger Packungsdichten bei Raumtemperatur aufgedampfter Schichten wie der daraus folgenden Wasseraufnahme an Luft betrifft auch dieses Fluorid, sodaß für optische Schichten ebenfalls auf das IAD-Verfahren zurückgegriffen werden muß. Nachdem aufgrund der fehlenden  $Y4f$ -Schale kein stabiles Difluorid  $\text{YF}_2$  zu erwarten ist, war interessant, inwieweit sich dies auf die Schichteigenschaften im Vergleich zu den zuvor behandelten Ytterbiumfluoridfilmen auswirken würde.

Die *ex situ*-Spektroskopie der ungereinigten Oberflächen konventionell und mit IAD präparierter  $\lambda/4$ -Schichten (Abb. 5.18) zeigte zunächst ähnliche Auswirkungen des Ionenbeschusses wie bei den Messungen an entsprechenden  $\text{YbF}_x$ -Filmen (Abb. 5.2), nämlich eine mit wachsender Ionenunterstützung deutlich zunehmende Kontamination der Filmoberflächen. Bei dem IAD-Film aus Abb. 5.18 spielte Sauerstoff im Vergleich zu dem mit einer  $E_{pM} = 450\text{eV}$  hergestellten  $\text{YbF}_x$ -Film eine noch prominentere Rolle.

Für die quantitative Analyse der Yttriumfluoridspektren bot sich statt der fehlenden  $\text{Ln}4f$ -Emission das intensive  $Y3d$ -Dublett bei  $E_B \approx 160\text{eV}$  an, das sich leicht durch zwei gleichförmige, Spin-Bahn-aufgespaltene Lorentz-Gaußkurven mit dem theoretischen Intensitätsverhältnis 2:3 modellieren lassen sollte:

$$F_{\text{Modell}}^{3d}(E) \stackrel{\text{def}}{=} U_0 + A/5 [2 \text{LGS}(E - \Delta E) + 3 \text{LGS}(E)].$$

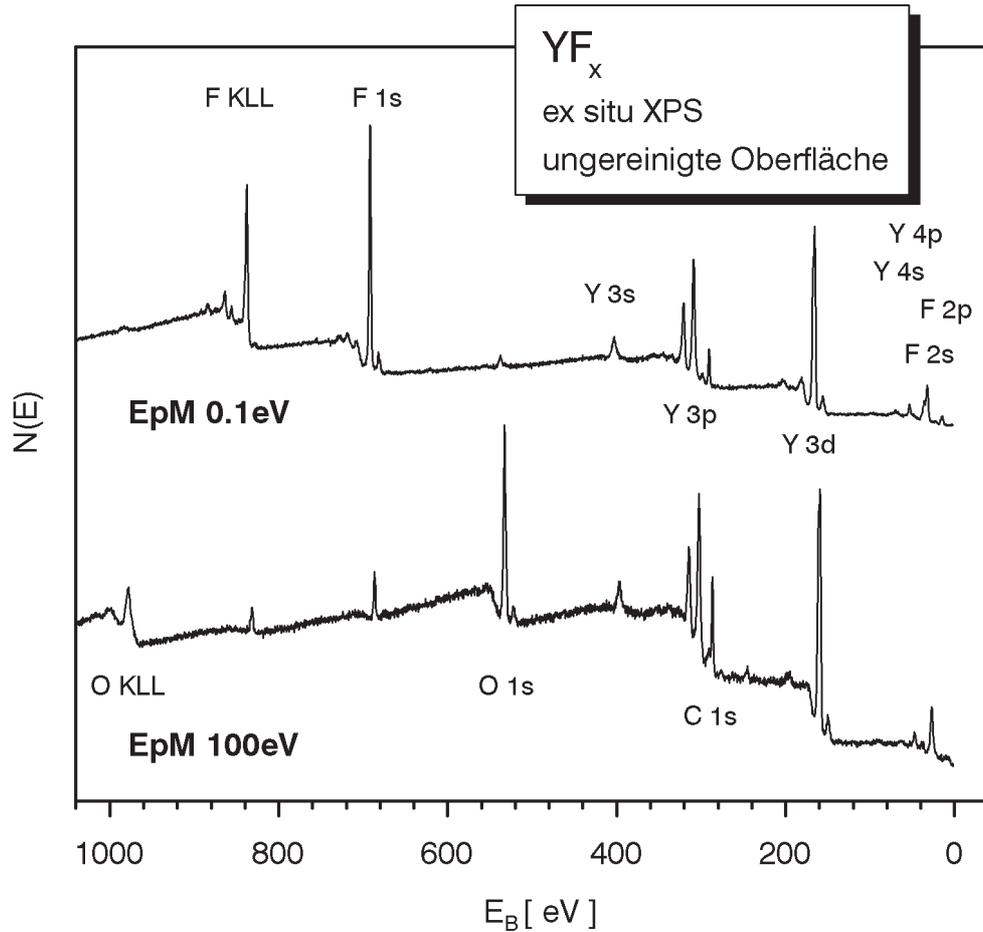


Abb. 5.18: Oberflächen von Yttriumfluoridfilmen nach Transfer an Raumluft

Direkt nach dem Einschleusen aufgenommene XP-Standardspektren keiner Reinigungsbehandlung unterzogener  $\lambda/4$ - Yttriumfluoridschichten, Anregung mit  $\text{Al } K\alpha$ , kein  $\text{Al } K\alpha_{3,4}$ -Satelliten- oder Untergrundabzug. Oben: konventionell elektronenstrahlverdampfte Schicht, darunter: IAD-Film,  $E_{pM} = 100\text{eV}$ .

Es stellte sich heraus, daß das  $\text{Y}3d$ -Dublett *ex situ* spektroskopierter Schichten auch in Detailspektren nicht aufzulösen war (Abb. 5.19). Die Ursache hierfür lag in der Beteiligung verschiedener Komponenten mit chemisch gegeneinander verschobenen  $\text{Y}3d$ -Linien. Sehr gute Fits ließen sich dabei mit jeder Anzahl  $i \geq 1$  von  $d$ -Modelldoublets ( $\Delta E = 2.05\text{eV}$ ) erzielen, doch kam die Halbwertsbreite  $\Gamma$  erst ab  $i \geq 3$  in einen realistischen, mit  $\Gamma(\text{F}1s)$  vergleichbaren Bereich. Als weitere Komponenten neben  $\text{YF}_3$  ( $E_B(\text{Y}3d_{5/2}) = 158.8\text{--}159.8\text{eV}$  [PE79, Uwa86, Vas89]) kamen hier in Frage  $\text{YOF}$  ( $E_B(\text{Y}3d_{5/2}) = 157.6\text{eV}$  [Vas89]),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $E_B(\text{Y}3d_{5/2}) = 156.5\text{--}157.2\text{eV}$  [Vas89, PE92, Uwa84, Bar78]), sowie die zugehörigen Hydroxide ( $\text{YOOH}$ :  $E_B(\text{Y}3d_{5/2}) = 158.6\text{eV}$  [Bar78]). Gute Anpassungen der Modellspektren an  $F(E)$  waren jedoch nur mit von den Literaturangaben abweichenden relativen  $\text{Y}3d$ -Lagen möglich. Eine eindeutige Zuordnung der Doublets zu einzelnen Komponenten mit überdies jeweils unterschiedlichen Tiefenverteilungen wäre damit auch unter Einbezug der  $\text{F}1s$ - und  $\text{O}1s$ -Intensitäten schwierig gewesen, sodaß auf weitere *ex situ*-Analysen zugunsten gezielter *in situ*-Experimente verzichtet wurde.

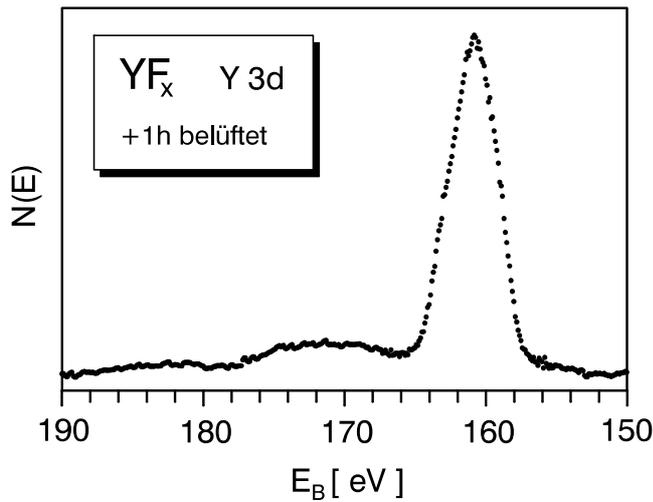


Abbildung 5.19:

Y3d-Dublett nach Luftkontakt

Y3d-Detailspektrum einer fluordefizitären Yttriumfluorid-IAD-Schicht nach Luftkontakt. Auch fortgesetztes Ionenzerstäuben führte zu keiner Auflösungsverbesserung, neben Fluor blieb stets Sauerstoff vorhanden.

### 5.2.1 In situ-XPS

Die *in situ*-Analyse zeigte, daß auch konventionell verdampfte  $YF_3$ -Filme weitgehend sauerstofffrei ( $O \lesssim 1 \text{ at.}\%$ ) herstellbar waren. Dies ermöglichte wie in Abschnitt 4.3 ausgeführt zunächst die Abschätzung der bei den in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidfluoriden im Bereich der  $Ln4f$ -Multipletts liegenden Valenzbandemission, sowohl reiner Fluoridschichten (Abb. 5.20, Mitte), wie auch sauerstoffkontaminierter Filme (Abb. 5.20, unten).

Außerdem konnte nunmehr das reine Fluorid-Y3d-Dublett beobachtet werden, mit  $\Gamma(F1s)$  vergleichbaren Halbwertsbreiten der beiden Dublettlinien (Abb. 5.21). Analog Abschnitt 5.1.1 ließ sich damit unter der Annahme eines F : Y-Verhältnisses dieser Proben

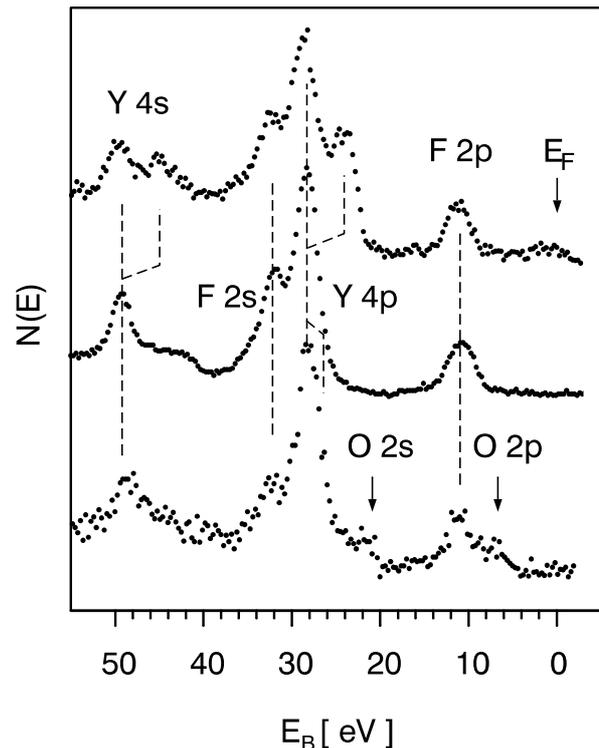


Abbildung 5.20:  $YF_x$ -Valenzbandregion

$YF_x$ -Standardspektren der Valenzbandregion, Abzug der  $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten, kein Untergrundabzug. Mitte:  $YF_3$ ,  $O < 1 \text{ at.}\%$ ,  $\Delta E(F2s-F2p) = 21 \text{ eV}$ , darunter: luftexponierter IAD-Film,  $O = 25 \text{ at.}\%$ ,  $O2p$ -Beimischung zum Valenzband, oben: metallisches Y enthaltender Fluoridfilm. Die Y-Peaks des isolierenden Fluorids sind gegenüber jenen des leitenden Metalls jeweils um einige eV zu höherer Bindungsenergie verschoben.

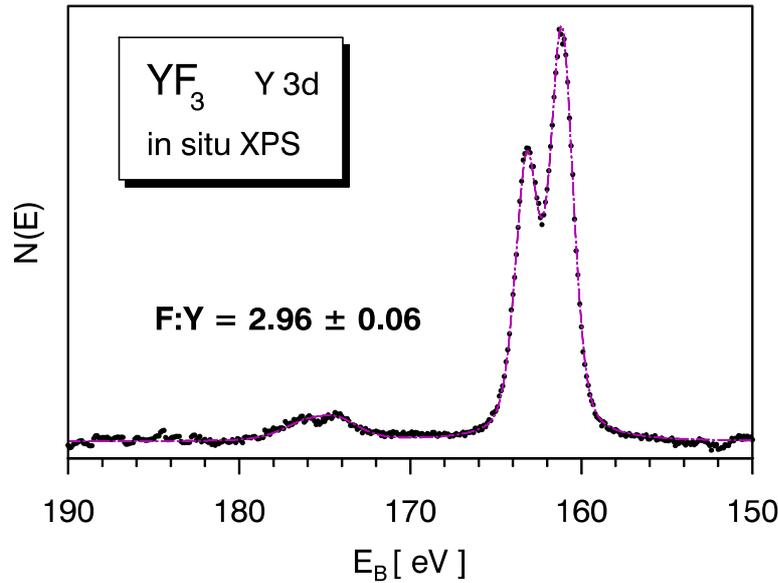


Abbildung 5.21:

Y 3d-Dublett sauberer YF<sub>3</sub>-Filme

Y 3d-Detailspektrum konventionell verdampfter YF<sub>3</sub>-Filme, Anregung mit Al K $\alpha$ , Al K $\alpha_{3,4}$ -Satelliten abgezogen.

--- :  $F_{\text{Modell}}^{3d}(E)$ , Fitparameter:  $\Gamma = 1.59 \pm 0.01$  eV,  $m_S = 0.04 \pm 0.02$ ,  $d_S = 0.53 \pm 0.13$  eV,  $m_{LG} = 0.43 \pm 0.02$ ,  $\Delta E = 2.05 \pm 0.004$  eV.

F : Y = 3.0 der für die Quantifizierung benötigte Empfindlichkeitsfaktor  $S_{Y3d}$  bestimmen. Aufgrund der fehlenden Anpassung der Y-Valenz an das F : Y-Verhältnis kamen ionenbeschossene Filme hierfür nicht in Betracht. Ausgewertet wurden daher nur Standardspektren konventionell verdampfter YF<sub>3</sub>-Filme wie in Abschnitt 4.3 beschrieben mit  $F_{\text{Modell}}^{3d}(E)$  von S. 93 mit vorgegebenem Lorentz-Gauß-Mischfaktor  $m_{LG} = 0.32$  — der Y 3d-Satellit bei ca. 13 eV erhöhter Bindungsenergie wurde im Ggs. zu Abb. 5.21 also ignoriert. Es ergab sich

$$S_{Y3d}^{\text{Al}} = 2.71 \pm 0.04 \quad \text{und} \quad S_{Y3d}^{\text{Mg}} = 3.36 \pm 0.04,$$

was nach entsprechender Umrechnung 93% bzw. 99% des in [Bri90, S. 636] gemeinsam für Al K $\alpha$ - und Mg K $\alpha$ -Strahlung angegebenen und nicht nach jeweiliger Verbindung differenzierten empirischen Empfindlichkeitsfaktors entspricht. Die theoretischen YF<sub>3</sub>-Werte aus Tab. 4.4 werden unter Berücksichtigung des F 1s-Satelliten (S. 40) gleichmäßig um 123% bzw. 127% übertroffen. Wird auch der Y 3d-Satellit bei  $E_B \approx 175$  eV mitgerechnet, erhöht sich diese Diskrepanz noch etwas.

Die quantitative Analyse ionenbeschossener Filme zeigte einen gegenüber ihren zuvor behandelten YbF<sub>x</sub>-Pendants etwas stärkeren Abfall des F : Y-Verhältnisses bei höherer Sauerstoffkontamination: Bei einer  $EpM = 100$  eV ergab sich etwa F : Y =  $2.1 \pm 0.1$  mit O = 5 at.% (vgl. Abb. 5.7). Im Gegensatz zu Ytterbiumfluorid reichte der detektierte Sauerstoffgehalt bei den YF<sub>x<3</sub>-Schichten jedoch nicht aus, das ionenbeschußinduzierte Fluordefizit zu kompensieren. Die Auftragung der gemessenen F-, O- und Y-Konzentrationen Abb. 5.22 analog Abb. 5.6 von S. 77 offenbart, daß praktisch alle *in situ* spektroskopierten ionenbeschossenen Yttriumfluoridfilme überschüssiges Yttrium enthalten. Dabei sind in Abb. 5.22 neben den Ergebnissen von IAD-Schichten auch Werte von nachträglich mit 2 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen beschossenen YF<sub>3</sub>-Schichten aufgeführt, wobei F : Y-Verhältnisse hinab bis zu F : Y = 1.0 erreicht wurden, bei Sauerstoffanteilen O < 1 at.%! Selbst bei Existenz eines

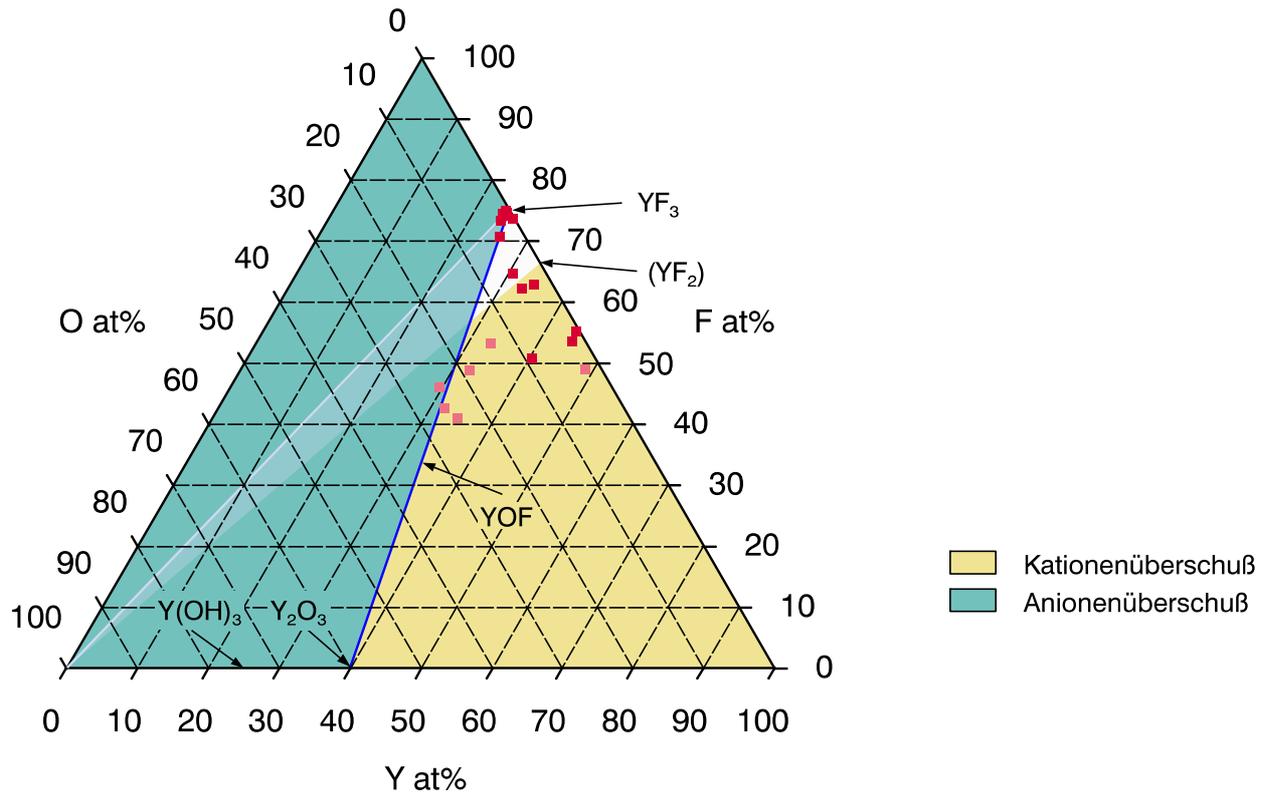


Abb. 5.22: Y : O : F

Rote Quadrate: Y : O : F-Verhältnis nach *in situ*-XPS-Analyse, hellrote Quadrate: *ex situ*-Ergebnisse (nach Entfernen der äußeren kohlenstoffhaltigen Kontaminationsschicht), sowie von  $\leq 3$  Tagen im UHV gelagerten ( $O < 10$  at.%) bzw. kurzzeitig belüfteten Proben.  $C \approx 0$  at.%, Ar ignoriert,  $Y + O + F = 100$  at.%. Ohne die Möglichkeit der Valenzanpassung  $Y^{3+} \rightarrow Y^{2+}$  liegen stöchiometrische Fluoridfilme, die ungebundenen Sauerstoff ( $H_2O$ , Zwischengitterplätze) enthalten, auf der **graugrünen Verbindungslinie**  $YF_3$ -[O = 100 at.%], bei Existenz eines Difluorids lägen sie in dem hellgrün/weißen Bereich (vgl. Abb. 5.6).

Difluorids  $YF_2$  lägen die entsprechenden Meßpunkte also weit im Kationenüberschußbereich, wie Abb. 5.22 zeigt.

Es ist also davon auszugehen, daß die *in situ* spektroskopierten  $YF_{x<3}$ -Schichten metallisches Yttrium enthalten. Dies ist an den zugehörigen XP-Spektren auch direkt erkennbar: Abb. 5.23 zeigt die Y3d-Region des schon erwähnten  $YF_{2,1}$ -IAD-Filmes einer *EpM* von 100 eV innerhalb von 30 Min. nach seiner Herstellung. Neben dem von den  $YF_3$ -Schichten bekannten Y3d-Dublett fällt mindestens ein weiteres bei  $E_B(Y3d_{5/2}) = 156.3$  eV auf.

Aufschlußbereich waren hier gezielte Ionenbeschußexperimente an zuvor vermessenen  $YF_3$ -Schichten mit 2 keV- $Ar^+$ -Ionen, da sich das zusätzliche 3d-Dublett an den entstehenden Filmen mit F : Y-Verhältnissen um 1.0 und Sauerstoffgehalten  $O < 1$  at.% unmittelbar nach Beschußende besonders gut beobachten ließ. Abb. 5.24, oben zeigt den Vergleich mit der für leitende Metalle charakteristischen Doniach-Šunjić-Linienform [Don70]. Die mit unmonochromatisierter Röntgenstrahlung an der Auflösungsgrenze liegende Halbwertsbreite  $\Gamma \lesssim 1$  eV wie die in allen Versuchen konstante Lage des  $Y3d_{5/2}$ -Peakmaximums bei

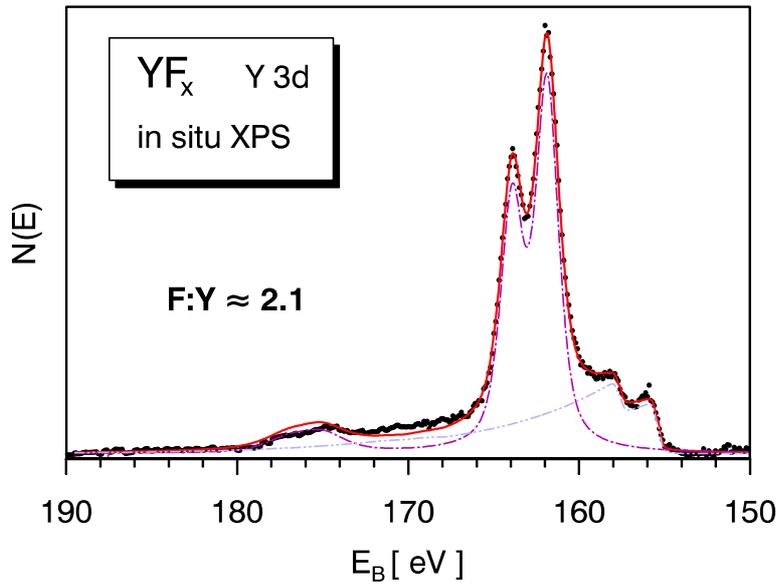


Abbildung 5.23:

Y3d-Region eines  $\text{YF}_x$ -IAD-Filmes

Y3d-Detailspektrum eines Yttriumfluorid-IAD-Filmes,  $E_{pM} = 100\text{eV}$ , O = 5at.%. Anregung mit Mg  $K\alpha$ , Mg  $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten abgezogen.

--- :  $F_{\text{Modell}}^{3d}(E)$ :  $\Gamma = 1.61 \pm 0.01\text{eV}$ ,  $m_S = 0$  (fest),  $m_{LG} = 0.65 \pm 0.03$ ,  $\Delta E = 2.069 \pm 0.027\text{eV}$ .

— :  $F_{\text{Modell}}^{3d}(E)$ :  $\Gamma = 1\text{eV}$  (fest),  $m_S = 1.02 \pm 0.06$ ,  $d_S = 0.159 \pm 0.005\text{eV}$ ,  $m_{LG} = 0.65 \pm 0.03$ ,  $\Delta E = 2.23 \pm 0.05\text{eV}$ .

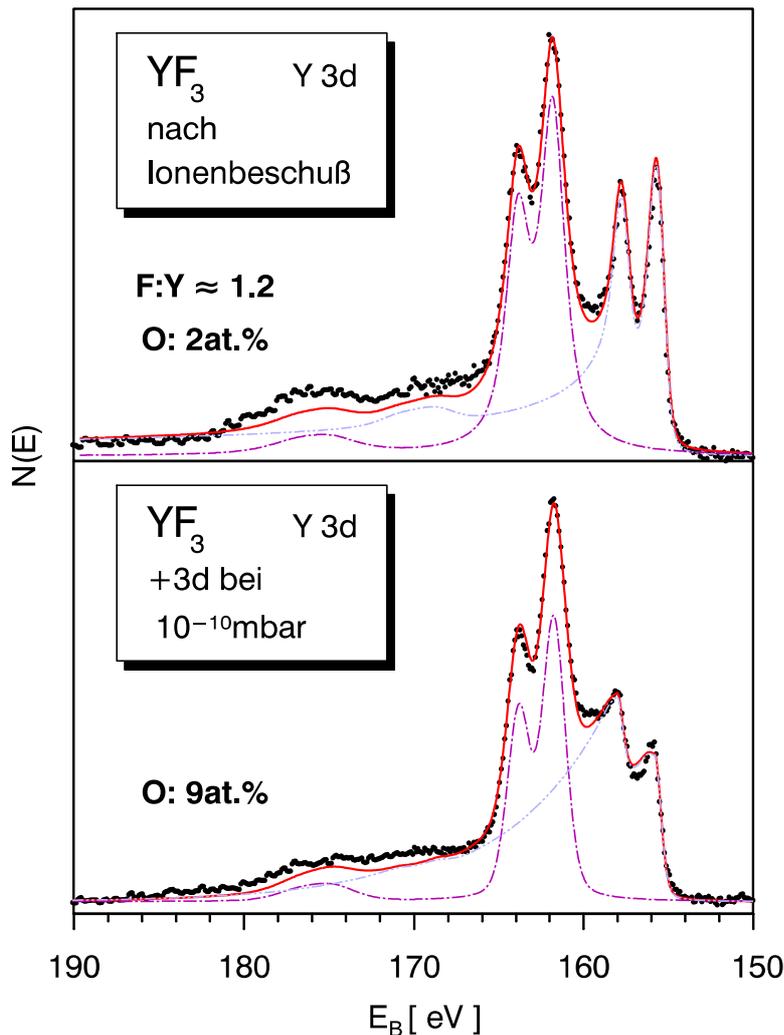


Abbildung 5.24:

$\text{YF}_3$  nach Ionenbeschuss

Y3d-Detailspektren, Anregung mit Mg  $K\alpha$ , Mg  $K\alpha_{3,4}$ -Satellitenabzug.

--- :  $\text{YF}_3$ , — : nach Ionenbeschuss auftretendes Zusatzdublett.

Oben: Unmittelbar nach Beschuss mit 2keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen, Zusatzdublett modelliert durch Doniach-Šunjić-Kurven [Don70], mit Singularitätsindex  $\alpha = 0.3$ ,  $\gamma = 0.364 \pm 0.013$ .

Unten: nach 3 Tagen im UHV,  $p = 4 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ , Zusatzdublett mit  $F_{\text{Modell}}^{3d}(E)$  von S. 93,  $m_{LG} = 0.33$ ,  $\Gamma = 0.693 \pm 0.062\text{eV}$ ,  $m_S = 1.062 \pm 0.041$ ,  $d_S = 0.163 \pm 0.003\text{eV}$ .

Es ergibt sich jeweils F : Y = 1.2–1.3, F : Y( $\text{YF}_3$ ) = 2.9–3.1

$E_B(Y3d_{5/2}) = 155.7\text{--}155.9\text{eV}$  sind ebenfalls Merkmale metallischen Yttriums ( $E_B(Y3d_{5/2}) = 155.8\text{--}156.0\text{eV}$  [Nyh80, Bri90, PE92]). Hingegen erschien das  $Y3d$ -Dublett des Fluorids um wechselnde Beträge  $\Delta E_B = +2\text{--}3\text{eV}$  gegen seine erwartete Lage bei  $E_B(Y3d_{5/2}) = 158.8\text{eV}$  bis  $159.8\text{eV}$  [Uwa86, Vas89, PE79, ( $E_B(C1s) = 284.6\text{eV}$  angenommen)] verschoben. Während sich das isolierende Fluorid bei der Photoemission positiv auflädt, liegt also offensichtlich eine mit dem Spektrometer leitend verbundene metallische Yttriumphase vor (s. auch Abb. 5.20, oben). Metallisches Yttrium ist sehr empfindlich gegenüber oberflächlicher Oxidation durch Sauerstoff [Bar78, Nyh80] und bereits nach wenigen Tagen im UHV bei  $p = 10^{-10}$  mbar war parallel zur Zunahme des Sauerstoffanteiles auf  $O = 9\text{at.}\%$  eine Formänderung des  $Y3d$ -Profils zu erkennen, das nunmehr deutliche Ähnlichkeit zu demjenigen des IAD-Filmes Abb. 5.23 aufwies (Abb. 5.24, unten). Es ist anzunehmen, daß neben bei höheren Sauerstoffkonzentrationen signifikanten Oxiddublettintensitäten metallische Bereiche, die bei fortschreitender Oxidation den leitenden Kontakt zum Spektrometer verlieren, die Art ihrer Verteilung in der umgebenden isolierenden Fluoridmatrix wie eine von dem für homogene Fluoridfilme hergeleiteten Untergrundverlauf abweichende Intensitätsverteilung inelastisch gestreuter Photoelektronen zu den gemessenen  $Y3d$ -Profilen beitragen, sodaß die für den zusätzlich zum  $YF_3$ - $Y3d$ -Dublett auftretenden Anteil der  $Y3d$ -Emission angesetzte Modellfunktion in Abb. 5.23, 5.24, unten, nur eine grobe Näherung sein kann. Die entsprechende Zerlegung ergab bei alleiniger Berücksichtigung der Intensität des  $YF_3$ -Modelldubletts in Abb. 5.23  $F : Y(YF_3) = 3.01 \pm 0.18$ , über alle untersuchten  $YF_{x<3}$ -Proben mit Sauerstoffanteilen  $O < 3\text{at.}\%$  ein mittleres  $F : Y(YF_3)$ -Verhältnis von  $3.02 \pm 0.12$ .

Kontakt mit Luft bewirkte stets das vollständige Verschwinden des Zusatzdubletts und führte zu Spektren wie Abb. 5.19 (und Abb. 5.20, unten), das nach zwischenzeitlicher einstündiger Belüftung an der gleichen Probenstelle wie Abb. 5.23 gemessen wurde. Der dabei auf  $O = 24.7\text{at.}\%$  gestiegene Sauerstoffgehalt reichte gerade zum Ausgleich des Fluordefizites dieses IAD-Filmes aus. Nach Ionenzerstäuben einer etwa  $100\text{Å}$  dicken Schicht fiel der Sauerstoffanteil wieder auf ca.  $14\text{at.}\%$ , doch waren auch durch längeres Ionenätzen weder bei diesem noch bei den *ex situ* spektroskopierten  $\lambda/4$ -Schichten wieder hinreichend geringe Sauerstoffkonzentrationen erzielbar, einzelne  $Y3d$ -Linien auflösen zu können.

Der in dieser Arbeit mit XPS nachgewiesene Anteil metallischen Yttriums in fluordefizitären Yttriumfluoridfilmen erklärt die starke Zunahme des optischen Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $400\text{nm}\text{--}20\mu\text{m}$ , die bereits bei einer  $EpM \geq 20\text{eV}$  einsetzte [Hag95, S. 111f.]. Es wurden Abnahmen der Transmission im Sichtbaren auf unter  $10\%$  gefunden, die Schichten erschienen dunkelbraun bis schwarz. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten der stark absorbierenden IAD-Filme in Abhängigkeit von der Wellenlänge entsprach dabei dem Verhalten kleiner, in eine dielektrische Matrix eingebetteter Metallcluster. Durch Tempern an Luft wurden auch dicke schwarze Schichten wieder durchsichtig [Rob94a], doch enthalten diese nach den hier vorgestellten Ergebnissen erhebliche Oxidanteile mit unerwünschten Eigenschaften im IR. Im Gegensatz zu Ytterbiumfluorid mit seiner variablen Valenz ist daher

nur der Bereich bis zu einer maximalen  $EpM \lesssim 30\text{eV}$  für die Präparation von kompakten Yttriumfluorid-IAD-Filmen für  $\text{CO}_2$ -Hochleistungslaseroptiken nutzbar.

## 5.3 Samariumfluorid

Nachdem die Bildung einer metallischen Yttriumkomponente bei Ionenbeschuss mit der *in situ*-XPS leicht zu verfolgen war, wurden zwei weitere, potentiell für  $\text{CO}_2$ -Laseroptiken geeignete Lanthanidfluoride stichprobenartig mit dieser Methode untersucht: Samariumfluorid und Dysprosiumfluorid.

Samariumfluorid ist interessant, weil das Difluorid  $\text{SmF}_2$  nach  $\text{EuF}_2$  und  $\text{YbF}_2$  die höchste Disproportionsenthalpie (Abb. 2.3) aller Lanthaniddifluoride besitzt. Daher ist  $\text{SmF}_2$  in *inert* Atmosphäre bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, weist jedoch eine höhere Tendenz zum Übergang in die dreiwertige Oxidationsstufe auf, als  $\text{EuF}_2$  und  $\text{YbF}_2$  [Gme76, S. 33]. Im Unterschied zu Ytterbium mit seiner im zweiwertigen Zustand abgeschlossenen  $4f$ -Schale verfügt Samariummetall über die Elektronenkonfiguration trivalenter  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen,  $4f^5$ . Das Auftreten eines  $\text{Sm}4f^6$ -Multipletts in XP-Spektren wäre demnach allein  $\text{SmF}_2$  zuzuschreiben.

### 5.3.1 Ältere Untersuchungen

Die ionenunterstützte Präparation für optische Vergütungsschichten geeigneter  $\text{SmF}_x$ -Schichten ist eingehend von Lingg mit optischer Spektroskopie, Röntgenbeugung und RBS untersucht worden [Lin90]. Diese Analysen wurden allerdings *ex situ* durchgeführt und die RBS-Resultate wasserfreier  $\text{SmF}_x$ -IAD-Filme lassen die Oxidation nahezu aller ursprünglich vorhandenen  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionen zum Zeitpunkt der Analyse vermuten (s. S. 78, Abb. 5.6), womit ein zusätzlicher Fluorverlust in Form von  $\text{F}_2$  bzw. HF nicht ausgeschlossen werden kann. Lingg selbst berichtet von Abfällen des  $\text{F} : \text{Sm}$ -Verhältnisses von beispielsweise zunächst  $2.83 \pm 0.03$  ( $\text{O} = 4.3 \pm 0.3\text{at.}\%$ ) auf  $\text{F} : \text{Sm} = 2.31 \pm 0.03$  ( $\text{O} = 12.4 \pm 0.3\text{at.}\%$ ) nach längerer Lagerung an Luft. Die Valenz der Sm-Ionen ist mit RBS nicht zugänglich, lediglich an fünfmal dickeren Filmen hoher  $EpM$  konnte in Röntgenbeugungsexperimenten die Kristallstruktur von  $\text{SmF}_2$  nachgewiesen werden (wohingegen bei Zimmertemperatur hergestellte  $\text{YbF}_x$ -Schichten hierbei keinerlei Struktur erkennen ließen [Lin90, Kol90]).

Wie bei den in dieser Arbeit untersuchten  $\text{YbF}_x$ -IAD-Filmen findet auch Lingg bei Samariumfluorid keinen Trend der Schichteigenschaften mit der Ionenstromdichte oder -energie. Die Auftragung der  $\text{F} : \text{Sm}$ -Verhältnisse ihrer  $\text{SmF}_x$ -IAD-Schichten gegen deren  $EpM \leq 160\text{eV}$  (Abb. 5.25) zeigt dagegen einen ähnlichen Verlauf, wie die entsprechenden *in situ*-XPS-Ergebnisse des  $\text{F} : \text{Yb}$ -Verhältnisses aus Abb. 5.7. Die  $EpM$ -Verhältnisse wurden dabei aus den Angaben in [Lin90] für Ionenenergie ( $0.1\text{eV} \leq E_0(\text{Ar}^+) \leq 1000\text{eV}$ ), Ionenstromdichte ( $6\mu\text{A}/\text{cm}^2 \leq J(\text{Ar}^+) \leq 40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) und Aufdampftrate ( $6\text{Å}/\text{s}$ ) errechnet, die

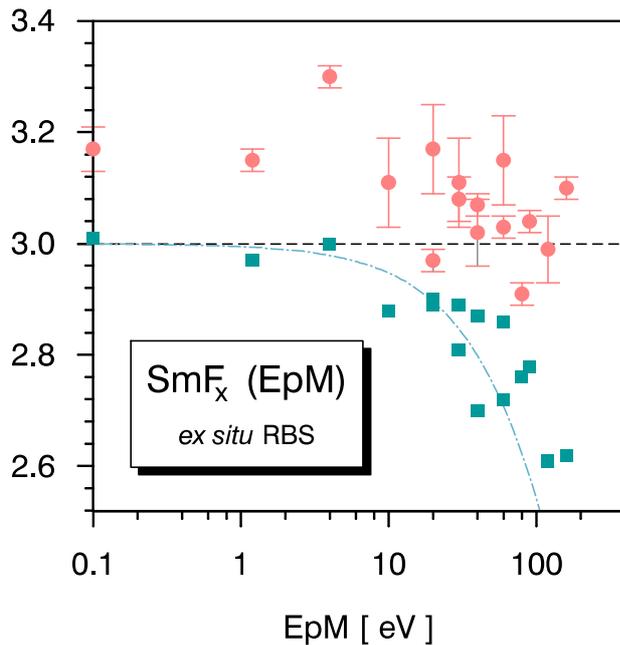


Abbildung 5.25:

$F : Sm(EpM)$  und  $(F + 2 O) : Sm(EpM)$

Volle Quadrate:  $F : Sm(EpM)$ , rote Kreise:  $(F + 2 O) : Sm(EpM)$  berechnet nach RBS-Resultaten von 1000 Å dicken  $SmF_x$ -IAD-Filmen in [Lin90]. Keine Unterscheidung von O I und O II. Der Fehler der  $F : Sm$ -Verhältnisse wird mit jeweils 0,03 angegeben.

--- : Verlauf von  $F : Yb(EpM)$  aus Abb. 5.7 (*in situ*-XPS, Ausgleichspolynom 2. Grades durch Meßpunkte) zum Vergleich.

$(F + 2 O) : Sm$ -Verhältnisse aus den angegebenen  $F : Sm$ -Werten und Sauerstoffkonzentrationen. Aus IR-Messungen schließt Lingg auf die Wasserfreiheit der IAD-Filme höherer  $EpM$  und ein Vorliegen des Sauerstoffs in gebundener Form oder — molekular — auf Zwischengitterplätzen. Die  $(F + 2 O) : Sm$ -Verhältnisse dieser Filme in Abb. 5.25 ergeben allerdings ohne Kenntnis der  $Sm^{2+}$ -Anteile keine zwingenden Hinweise auf die letzte Vermutung.

Während Abb. 5.6, 5.25 ein Eindringen des Sauerstoffs über die gesamte erfaßte Schichtdicke von 1000 Å zum Zeitpunkt der RBS-Analyse<sup>†</sup> nahelegen, wurden in Abschnitt 5.1.2 bei  $YbF_x$ -IAD-Filmen einer  $EpM \geq 15$  eV selbst nach einer z.T. mehrwöchigen Luftexposition noch  $Yb^{2+}$ -Ionen an der Oberfläche und ein Vordringen der oxidierten Zone in eine Tiefe um 300 Å festgestellt. Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanzen liegt in der größeren Stabilität von  $YbF_2$  gegenüber  $O_2$  und  $H_2O$  [Gme76, S. 33]. Darüberhinaus ist denkbar, daß der in der Reihe der Lanthanide nahezu minimale Radius von Ytterbiumionen mit im Vergleich zu Samarium deutlich geringeren Elementarzellvolumina der Fluoride [Gme76, S. 30, S. 60] und Oxifluoride des Ytterbiums [Nii71] die Aufnahme überschüssiger Anionen behindert — wie z. B. bei der kubischen (Fluorit)-Hochtemperaturkristallstruktur einiger Ln-Oxifluoride (darunter  $SmOF$ ), bei denen der prinzipiell mögliche Einbau überflüssiger  $F^-$ -Ionen auf Zwischengitterplätze mit fallendem Kationenradius immer höhere Temperaturen [Gme76, S. 238] erfordert.

### 5.3.2 In situ-XPS

Im Vergleich zu Ytterbiumfluorid wird die XPS an Samariumfluorid erschwert durch die wesentlich geringere Emissionsintensität der  $Sm 4f^5$ - bzw.  $4f^6$ -Multipletts, die zudem über

<sup>†</sup> „...just after deposition...“ [Lin90]

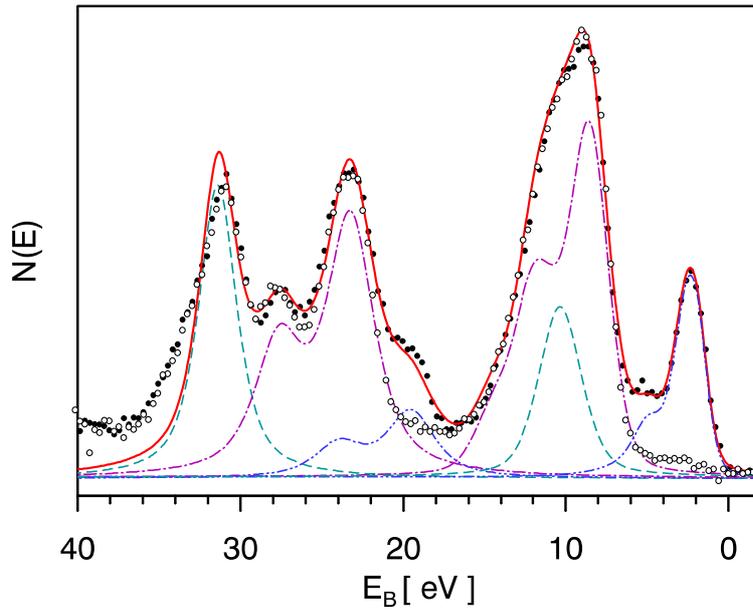


Abb. 5.26: Sm 4f-Spektren

Sm 4f-Standardspektren, Mg  $K\alpha$ -Anregung. Volle Kreise: SmF<sub>x</sub>-IAD-Film,  $E_pM = 60$  eV, F : Sm = 2.6, O = 3.4 at. %.

— :  $F_{\text{Modell}}(E)$ , - - : F 2s, F 2p (VB),  $\Delta E = 21$  eV, - - - : Sm 5p ( $4f^5$ ), Sm 4f<sup>5</sup>:  $\text{LGS}_{\text{Sm}^{3+}}^M(E)$  mit  $\Gamma = 2.76 \pm 0.04$  eV,  $\xi = 1.60 \pm 0.02$ ,  $m_{\text{LG}} = 0.32$  (fest),  $m_S = 0$  (fest),  $m_{\text{VB}} = 0.25$  (fest), - - - : Sm 5p ( $4f^6$ ), Sm 4f<sup>6</sup>:  $\text{LGS}_{\text{Sm}^{2+}}^M(E)$  mit  $\Gamma = 1.56 \pm 0.10$  eV,  $\xi = 0.99 \pm 0.06$ ,  $m_S = 0.50 \pm 0.09$ ,  $d_S = 0.59$  eV (fest),  $m_{\text{LG}}$  wie oben,  $\Delta_{\text{III,II}} = 6.55 \pm 0.09$  eV. Offene Kreise: SmF<sub>3</sub>-Film.

einen weiteren Energiebereich verteilt ist, als insbesondere das Yb 4f<sup>14</sup>-Dublett der Yb<sup>2+</sup>-Ionen bzw. metallischen Ytterbiums (vgl. Abb. 4.1). Die Aufnahme von Detailspektren machte daher mehrstündige Meßzeiten erforderlich. Überdies ist insbesondere in Al  $K\alpha$ -angeregten Spektren die die F 1s-Linie überlappende Sm MNN-Augeremission störend, weshalb F : Sm-Verhältnisse nur an Mg  $K\alpha$ -angeregten Spektren bestimmt wurden. In Verbindung mit dem wesentlich höheren Valenzbandanteil  $v_V$  (s.u.) führte dies dazu, daß bei der Bestimmung der F : Sm-Verhältnisse nicht die gleiche Genauigkeit erreicht werden konnte, wie bei der der F : Yb-Werte.

Die *in situ*-XPS zeigte wie bei den zuvor untersuchten Fluoriden die Sauerstofffreiheit konventionell verdampfter SmF<sub>3</sub>-Schichten. Auch nach mehrtägiger Lagerung im UHV blieb die verlängert gemessene O 1s-Intensität an der Nachweisgrenze  $O < 0.5$  at. %. Demgegenüber wurden an der Oberfläche mit Ionenunterstützung präparierter SmF<sub>x</sub>-Filme leicht auswertbare O 1s-Signale, wiederum mit Beteiligung mindestens zweier Komponenten O I und O II festgestellt. Das O 1s-Profil eines mit einer  $E_pM$  von 60 eV hergestellten SmF<sub>x</sub>-IAD-Filmes entsprach dabei sehr genau demjenigen eines YbF<sub>x</sub>-IAD-Filmes einer  $E_pM$  von 85 eV (gleiches O I : O II-Verhältnis) bei etwas erhöhter Gesamtintensität ( $O = 3.4$  at. % gegenüber  $O = 1.4$  at. % bei dem YbF<sub>x</sub>-Film) und bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen.

Das XP-Spektrum dieses IAD-Filmes zeigt in Form des Sm 4f<sup>6</sup>-Multipletts sofort die Bildung von SmF<sub>2</sub> an, während konventionell verdampfte SmF<sub>3</sub>-Schichten lediglich das Sm 4f<sup>5</sup>-Multiplett trivalenter Sm<sup>3+</sup>-Ionen aufwiesen (Abb. 5.26). Die im Vergleich zum Yb 4f<sup>14</sup>-Dublett wesentlich höhere Sm 4f<sup>6</sup>-Multiplettaufspaltung führt bei vergleichbarer Separation der Yb 4f<sup>14</sup>- und Yb 4f<sup>13</sup>- (S. 58) wie der Sm 4f<sup>6</sup>- und Sm 4f<sup>5</sup>-Multipletts von  $\overline{\Delta_{\text{III,II}}} = 6.53 \pm 0.07$  eV<sup>†</sup> bereits zu deutlicher Überlappung der Sm 4f<sup>6</sup>- mit der Sm 4f<sup>5</sup>-

<sup>†</sup> Valenzbandlage nach Abb. 5.26

Emission. Ein ähnlicher Wert  $\Delta_{III,II} = 6.8\text{--}7.0\text{eV}$  wurde an  $\text{SmB}_6$  gemessen [Lan80, Cha76]. Mit der Zerlegung nach Abb. 5.26 ergibt sich eine mittlere Valenz  $\bar{V}_{\text{Sm}} = 2.80 \pm 0.02$  des  $\text{SmF}_x$ -IAD-Filmes. Wiederum unter der Annahme eines  $\text{F} : \text{Sm}$ -Verhältnisses von 3.0 der sauerstofffreien konventionell verdampften Schichten folgt — mit  $S_{\text{Sm}4f}^{\text{Mg}} \approx 0.53$  bei  $v_{\bar{V}} = 0.26$  ( $v_{\text{F}} \approx 0.045$ ) — sein  $\text{F} : \text{Sm}$ -Verhältnis zu  $\text{F} : \text{Sm} = 2.59 \pm 0.07$  und  $(\text{F} + 2\text{O}) : \text{Sm} = 2.73 \pm 0.15$  (Mitberücksichtigung der O II-Komponente verbessert die Übereinstimmung mit  $\bar{V}_{\text{Sm}}$  noch). Diese Werte lassen abgesehen von der vergleichsweise hohen Sauerstoffkonzentration keine signifikanten Unterschiede zu den Ergebnissen von  $\text{YbF}_x$ -Filmen des entsprechenden *EpM*-Bereiches erkennen und passen ebenfalls zu den Linggschen *ex situ*-RBS-Resultaten (Abb. 5.7, 5.25). Die Reaktion ihrer Filme vergleichbarer *EpM* mit dem Luftsauerstoff, die für die  $(\text{F} + 2\text{O}) : \text{Sm}$ -Verhältnisse  $\gtrsim 3.0$  verantwortlich ist, hatte zum Zeitpunkt der RBS-Analyse demnach noch keine größeren Fluormengen freigesetzt. Den Angaben in [Lin90] vergleichbare Überschreitungen  $(\text{F} + 2\text{O}) : \text{Sm} > 3.0$  bzw.  $(\text{F} + 2\text{O}) : \text{Sm} > \bar{V}_{\text{Sm}}$  bei  $\bar{V}_{\text{Sm}} \leq 3.0$  konnten dabei mit der *in situ*-XPS nicht bestätigt werden, vielmehr wurden wie bei den  $\text{YbF}_x$ -Schichten ausgeglichene Anionen-:Kationenverhältnisse ermittelt, und zwar selbst nach längerer Lagerung im UHV bei resultierenden Sauerstoffgehalten  $\text{O} \lesssim 20\text{at.}\%$  (gelbe Quadrate in Abb. 5.6, S. 77).

Insgesamt ergab die XPS-Analyse zusammengekommen mit den Ergebnissen von Linggs somit das Bild eines dem der Ytterbiumfluoridschichten ähnlichen Verhaltens der  $\text{SmF}_x$ -IAD-Filme. Von ihrer Zusammensetzung her sollten sich  $\text{SmF}_x$ -IAD-Schichten damit ähnlich gut für die Verwendung in  $\text{CO}_2$ -Laserkomponenten eignen, wobei evtl. eine etwas höhere Sauerstoffkontamination als bei Ytterbiumfluorid in Kauf genommen werden muß.

## 5.4 Dysprosiumpulorid

Nachdem bei beiden untersuchten Lanthanidfluoriden mit positiver  $\text{LnF}_2$ -Disproportionsenthalpie, Samarium- und Ytterbiumfluorid die Bildung des Difluorids bei Ionenbeschuß nachgewiesen werden konnte, bei Yttriumfluorid mit stark negativem Wert der  $\text{YF}_2$ -Disproportionsenthalpie hingegen metallisches Yttrium, wurde mit Dysprosiumpulorid ein Fluorid aus dem mittleren Bereich II in Abb. 2.3 untersucht. Die Existenz metastabiler Lanthaniddifluoride dieses Bereichs erscheint wie erwähnt unter besonderen Umständen, etwa in Mischfluoriden nicht ausgeschlossen.

### 5.4.1 In situ-XPS

Während bei Samariumfluorid vor allem die vergleichsweise geringe Intensität der  $\text{Sm}4f$ -Emission die XP-Spektroskopie erschwert, ist bei Dysprosiumpulorid insbesondere die große Aufspaltung des  $\text{Dy}4f^{10}$ -Multipletts eines hypothetischen Difluorids von über 9eV (Tab. 4.1b) störend, die ein weit in den  $\text{Dy}4f^9$ -Bereich hineinreichendes

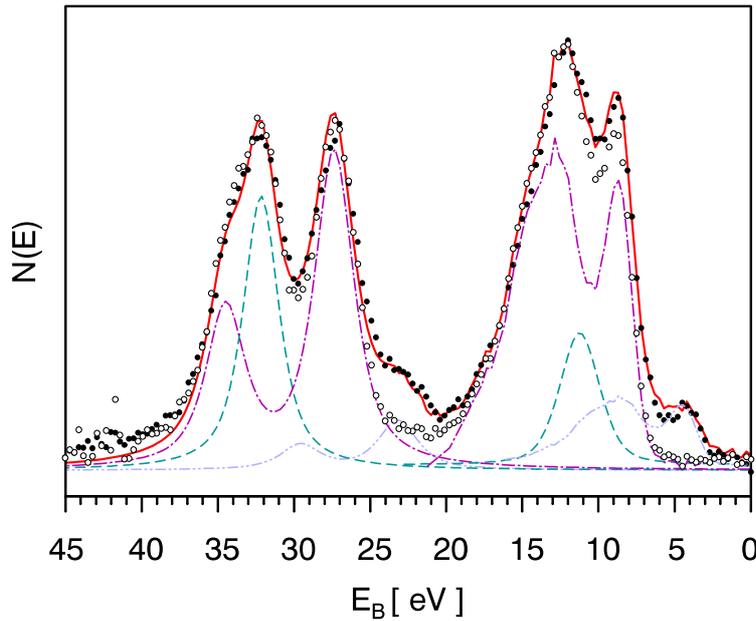


Abb. 5.27: Dy4f-Spektren

Dy4f-Standardspektren, Mg  $K\alpha$ -Anregung. Volle Kreise: DyF<sub>x</sub>-IAD-Film,  $EpM = 110\text{eV}$ , F : Dy = 2.4, O = 2.3at.%.  
 — :  $F_{\text{Modell}}(E)$ , - - : F 2s, F 2p (VB),  $\Delta E = 21\text{eV}$ ,  $m_{VB} \equiv 0.16$ ,  
 - - : Dy 5p ( $4f^9$ ), Dy 4f<sup>9</sup> nach DyF<sub>3</sub>-Spektrum ohne VB (s. Text),  
 - - : Dy 5p, Dy 4f der 2. Dy-Komponente, Dy 4f-Profil entsprechend Komponente I,  $\Delta_{III,X} = 4.2\text{eV}$ .  
 Offene Kreise: DyF<sub>3</sub>-Film.

Dy4f<sup>10</sup>-Emissionsprofil erwarten läßt und lange Meßzeiten bedingt. Wegen der DyMNN-Augeremission wurden wiederum nur Mg  $K\alpha$ -angeregte Spektren zur Auswertung herangezogen.

Die Analyse der O1s-Linie zeigte das schon von den anderen Fluoriden bekannte Bild: An der Nachweisgrenze liegende O1s-Signale von der Oberfläche konventionell verdampfter DyF<sub>3</sub>-Filme, das typische O1s-Profil mit Beteiligung der Komponenten OI und OII beim IAD-Verfahren. Die bei einer  $EpM$  von 110eV festgestellte oberflächliche Konzentration O = 2.3at.% ließ ebenfalls keine Besonderheiten im Vergleich zu den unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen präparierten und spektroskopierten Ytterbium- und Samariumfluorid-IAD-filmen erkennen.

Wie bei den zuvor untersuchten Fluoriden hatte der Ionenbeschuß charakteristische Auswirkungen auf die Kationenemission, wie im Vergleich mit Spektren unbeschossener Proben deutlich wurde. Die Separation des im Dy4f-Spektrum des IAD-Filmes Abb. 5.27 zusätzlich auftretenden Multipletts zum bereits vom konventionell verdampften DyF<sub>3</sub>-Film bekannten Dy4f<sup>9</sup>-Multiplett war mit rund 4eV im Vergleich zu den zuvor untersuchten LnF<sub>x</sub>-IAD-Filmen deutlich geringer, womit sich die gegenseitige Überlappung noch weiter vergrößerte, als aufgrund der großen Aufspaltungen von 4f<sup>9</sup>- und 4f<sup>10</sup>-Multipletts vorhergesehen. Mit der Überdeckung signifikanter Bereiche des Zusatzmultipletts durch das wesentlich intensivere 4f<sup>9</sup>-Multiplett wie in Abb. 5.27 war eine Identifizierung aufgrund seiner Form als 4f<sup>10</sup>- oder 4f<sup>9</sup>-Profil nicht mehr möglich, zumal bereits bei dem 4f<sup>9</sup>-Spektrum des unbeschossenen Fluorids keine perfekte Übereinstimmung mit  $F_{\text{Modell}}^{4f}(E)$  nach Tab. 4.1b zu erreichen war. Dabei waren Fitversuche bei der großen Anzahl zu berücksichtigender Einzellinien  $i$  — bei 4f<sup>9</sup>- und 4f<sup>10</sup>-Multipletts jeweils über 30 — sehr rechen- und zeitaufwendig und zeigten mangelhafte Konvergenz. Wie sich herausstellte, entsprach das Dy4f<sup>9</sup>-Standardspektrum

des unbeschossenen  $\text{DyF}_3$ -Filmes der entsprechenden Spektralregion des kaum sauerstoffverunreinigten  $\text{DyF}_x$ -IAD-Films jedoch so gut, daß der direkte Vergleich möglich wurde und genauere relative Intensitätsbestimmungen erlaubte, als mit theoretischen Modellmultipletts nach Tab. 4.1. Sehr gute Übereinstimmung über den gesamten  $4f$ -Bereich des Meßspektrums  $F(E)$  ließ sich dabei mit einem um 4.2 eV verschobenen Duplikat des  $\text{DyF}_3$ -Multipletts erzielen, von dem zuvor der Valenzbandanteil wie in Abb. 5.27 eingezeichnet ( $v_V = 0.19$  bei  $v_F \approx 0.045$ ) abgezogen worden war. Mit der Annahme eines Verhältnisses  $F : \text{Dy} = 3.0$  der ohne Ionenunterstützung präparierten Probe folgte ein  $F : \text{Dy}$ -Verhältnis der mit einer  $EpM$  von 110 eV hergestellten IAD-Schicht von  $2.37 \pm 0.12$ . Dieser Wert liegt im Rahmen der bei Ytterbiumfluorid angetroffenen  $F : \text{Yb}$ -Verhältnisse (Abb. 5.7).

Ungewöhnlich ist hingegen der offensichtlich weit unter dem bei  $\text{YbF}_x$ -IAD-Schichten mit vergleichbaren Fluordefiziten vorgefundenen  $\text{Yb}4f^{14}$ -Anteil um 60% an der gesamten  $4f$ -Emission liegende Anteil des zusätzlichen Multipletts an der  $\text{Dy}4f$ -Gesamtintensität. Tatsächlich deutet das bei alleiniger Berücksichtigung des unverschobenen, im wesentlichen dem Trifluorid zuzuschreibenden  $4f^9$ -Multipletts resultierende Verhältnis  $F : \text{Dy}(\text{DyF}_3) = 2.89 \pm 0.11$  ( $(F + 2 \text{OI}) : \text{Dy}(\text{DyF}_3) = 2.97 \pm 0.13$ ) darauf hin, daß das zusätzliche Multiplett überschüssigem Dysprosium zugeordnet werden muß. Dabei stimmt der Anteil des auch beim reinen Trifluorid vorhandenen  $5p$ -Dubletts an der  $\text{Dy}5p$ -Gesamtemission des ein weiteres  $5p$ -Dublett aufweisenden IAD-Films von  $0.81 \pm 0.02$  mit dem entsprechenden Wert der  $4f$ -Emission gemäß Abb. 5.27 von  $0.82 \pm 0.02$  exzellent überein — es sei daran erinnert, daß der verwendete Untergrundabzug bei  $\text{DyF}_3$  auch in diesem Spektralbereich realistische Raten  $F(E)$  ergeben sollte. Das mit der angesetzten Form des zweiten  $4f$ -Multipletts erzielte Analyseergebnis wird also bestätigt. Im Vergleich zu dem Spektrum des metallischen Yttrium enthaltenden  $\text{YF}_x$ -IAD-Films Abb. 5.23 scheint dies durchaus plausibel, denn tatsächlich ist die  $4f$ -Schale der Atome im Dysprosiummetall ebenfalls mit 9 Elektronen besetzt und  $\text{Dy}^0 4f$ -Multiplett wie  $5p$ -Dublett liegen genau bei den Bindungsenergien der nur bei der IAD-Schicht beobachteten Emission in Abb. 5.27 [PE92], was den geringen Abstand (vgl. [Lan80, Hüf73]) des zusätzlichen zum  $\text{Dy}4f^9(\text{DyF}_3)$ -Multiplett erklären würde.

Analog dem zusätzlichen  $Y3d$ -Dublett ionenbeschossener  $\text{YF}_x$ -Filme war das zusätzliche  $\text{Dy}4f$ -Multiplett nach Luftkontakt nicht mehr nachweisbar. Stattdessen war eine Verbreiterung des  $4f(\text{DyF}_3)$ -Profils zu beobachten, die auf die Beteiligung mindestens eines weiteren  $4f$ -Multipletts bei etwas niedrigerer Bindungsenergie hindeutete. Die stark zu Lasten der Fluorsignale gestiegenen  $\text{O}1s$ -,  $\text{O}KLL$ - und  $\text{O}2s$ -Intensitäten in Verbindung mit den jeweiligen Untergrundverläufen ließen darauf schließen, daß diese Komponente oberflächlichem Dysprosiumoxid zuzuordnen war.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß insbesondere die gemessenen Einzelintensitäten der beiden  $4f$ -Multipletts (und  $5p$ -Dubletts) nicht mit der Entstehung einer  $\text{DyF}_2$ -Komponente in Einklang stehen. Die XPS-Ergebnisse legen vielmehr ein  $\text{YF}_x$  vergleichbares Verhalten von  $\text{DyF}_x$ -IAD-Filmen nahe, sodaß bei deren Präparation mit ähnlichen

Einschränkungen zu rechnen ist, wobei das festgestellte Fluordefizit und damit der mögliche metallische Dysprosiumgehalt bei vergleichbarer  $EpM$  allerdings deutlich unter den bei Yttriumfluorid angetroffenen Werten blieben.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Ionenunterstützung aufgedampfte dünne Filme der Seltenerdfluoride Yttrium- und Ytterbiumfluorid, sowie stichprobenartig Samarium- und Dysprosiumfluorid mit der XPS untersucht. Ziel war die Ermittlung optimaler Parameter zur Herstellung kompakter Schichten ohne Neigung zur Einlagerung aus der Umgebungsluft kondensierenden Wasserdampfes bei minimalem Fluordefizit, das infolge unterschiedlicher Zerstäubungsraten der SE- und F-Ionen mit der Intensität der Ionenunterstützung zunimmt. Neben der chemischen Verschiebung der O1s-Linie in Wassermolekülen, Hydroxiden oder Oxiden bzw. Oxifluoriden gebundener Sauerstoffspezies erwies sich insbesondere die mittels Spektroskopie der Ln4f-Photoemission bequeme Meßbarkeit der Valenz der in den beiden Wertigkeitsstufen +3 und +2 vorkommenden Lanthanidionen als überaus nützlich.

Einer kurzen Darstellung der zum Verständnis der Ln4f-Photoemission erforderlichen theoretischen Grundlagen schlossen sich Untersuchungen zur bestgeeigneten Modellierung des XP-Spektren eigenen Untergrundes vor Erreichen der Probenoberfläche inelastisch gestreuter Photoelektronen an, dessen Kenntnis für die Quantifizierung von XPS-Messungen benötigt wird. Der üblicherweise angesetzte Verlauf des Untergrundes nach Tougaard in seiner universellen, aus FEELS-Experimenten an mehreren Übergangsmetallen hergeleiteten Form hatte sich zuvor bei den hier spektroskopierten isolierenden Filmen mit großer Bandlücke als problematisch erwiesen.

Am Beispiel von YbF<sub>x</sub>-Schichten wurde gezeigt, daß ein analog dem universellen nach FEELS-Daten von DyF<sub>3</sub> berechneter Untergrundverlauf ungeachtet der bei Verlustenergien  $T \approx 40\text{eV}$  voneinander abweichenden Streueigenschaften beider Fluoride bis hin zu den höchsten angetroffenen Fluordefiziten mit Anteilen divalenter Yb<sup>2+</sup>-Ionen an der Yb-Gesamtemission um 80% die genauesten Ergebnisse lieferte. Die beschriebenen Berechnungsverfahren sollten auch auf andere Isolatoren anwendbar sein, für die EELS-Daten veröffentlicht wurden. Dabei wurden bis hin zu Yb<sup>2+</sup>-Anteilen  $\lesssim 50\%$  bereits mit einer simplen Verschiebung der zur Untergrundberechnung benutzten universellen Form des inelastischen Streuquerschnitts um die Bandlückenenergie  $E_G$  akzeptable Ergebnisse erzielt. Bei schmalen Linien mit einer Breite im Fußbereich  $\leq E_G$  reicht es aus, die Zählraten  $J(E)$  auf der Seite niedriger Bindungsenergie linear in den Peakbereich zu extrapolieren, wenn dort keine

Strukturen von weiteren Niveaus niedrigerer Bindungsenergie auftreten und eine Analyse etwaiger Satellitenstrukturen von vornherein unbeabsichtigt ist.

Die behandelten Berechnungsmethoden der inelastischen Streuung treten bei der theoretischen Abschätzung der materialabhängigen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen wieder auf, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt wurde. Bei Kenntnis der partiellen Photoionisationsquerschnitte können sodann theoretische Empfindlichkeitsfaktoren für die Quantifizierung berechnet werden. In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck aufgrund der Nichtverfügbarkeit zuverlässiger theoretischer oder publizierter empirischer ausschließlich selbst bestimmte Empfindlichkeitsfaktoren benutzt, die mit der aufgebauten *in situ*-XPS-Spektroskopie an praktisch kontaminationsfreien Fluoridschichten gemessen werden konnten. Im Falle von Ytterbiumfluorid wurden RBS-Analysen an zuvor XP-spektroskopierten  $\text{YbF}_{3.0 \geq x \geq 2.4}$ -IAD-Filmen zur Verifikation der so bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren sowie zu Messungen der Langzeitstabilität dieser unmittelbar nach ihrer XPS-Analyse mit ZnS-Deckschichten versehenen Fluoridfilme herangezogen.

Als wesentliches Merkmal, das das Verhalten der untersuchten Fluoride unter Ionenbeschuss festlegt, stellte sich die Fähigkeit der beteiligten SE-Ionen zur Valenzänderung von +3 nach +2 heraus: Während die Seltenerdfluoride mit positiver  $\text{SE F}_2$ -Disproportionsenthalpie, Ytterbium- und Samariumfluorid durch den Ionenbeschuss verursachte Fluordefizite durch Bildung eines entsprechenden  $\text{YbF}_2$ - bzw.  $\text{SmF}_2$ -Anteiles jeweils vollständig kompensierten, wurde bei Yttriumfluorid mit stark negativer  $\text{YF}_2$ -Disproportionsenthalpie sowohl bei der IAD wie insbesondere nach Beschuss zuvor vermessener  $\text{YF}_3$ -Filme mit 2keV-Argonionen metallisches Yttrium nachgewiesen. Die Meßergebnisse nach der IAD von Dysprosiumfluorid legen nahe, daß auch bei diesem Fluorid mit leicht negativer  $\text{DyF}_2$ -Disproportionsenthalpie statt des Difluorids metallische Bereiche in fluordefizitären Proben entstehen.

Der Verlauf der Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Ausmaß der Ionenunterstützung, charakterisiert durch den Parameter  $EpM$ , der pro aus dem Dampfstrahl auf das Substrat treffendem  $\text{SE F}_3$ -Molekül eingebrachten kinetischen Energie, ließ bei  $\text{YbF}_x$ -Filmen grob zwei Bereiche erkennen,  $EpM \leq 5\text{eV}$  und  $EpM > 10\text{eV}$ : Zunächst zeigte die *in situ*-XPS-Spektroskopie ohne Ionenunterstützung thermisch verdampfter Filme ausschließlich trivalente  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen und ergab keinerlei Hinweise auf ein Fluordefizit  $F : \text{SE} < 3.0$ . Die präparationsbedingte Sauerstoffkontamination blieb in allen Fällen an der Nachweisgrenze unter 1 at.%. Auch nach Luftexposition wurden vergleichsweise geringe Sauerstoffkonzentrationen gemessen, die z.T. im UHV der Analyse kammer selbsttätig wieder zurückgingen. Entsprechende Befunde ergaben sich auch bei den übrigen untersuchten Seltenerdfluoriden. RBS- und NRA-Analysen erbrachten dagegen trotz *in situ* aufgebrachter ca. 300 Å dicker ZnS-Deckschicht z.T. bereits nach kurzer Verweildauer an Luft den Nachweis hoher Sauer- und Wasserstoffkonzentrationen im Volumen eines  $\text{YbF}_3$ -Filmes, die auf eingelagertes Wasser hindeuteten. Bei der *ex situ*-Tiefenprofilanalyse von  $\text{YbF}_x$ - $\lambda/4$ -Schichten mit 2keV-Argonionen wurden bis zu  $EpM$ -Werten um 5eV hohe Konzentrationen um 10at.%

von Sauerstoff mit oxifluorid- bzw. oxidtypischer O1s-Bindungsenergie in der Tiefe festgestellt. Diese Befunde wurden auf die Desorption adsorbierten Wassers aus der mit XPS erfaßten Oberflächenregion im UHV und auf eine Reaktion zwischen bei der Tiefenprofilanalyse aufgespaltenem Trifluorid und sukzessive freigelegtem Wasser aus größerer Probentiefe zurückgeführt.

Dagegen ergab die analoge Tiefenprofilanalyse weiterer  $\text{YbF}_x$ - $\lambda/4$ -Schichten ab einer  $EpM \geq 10\text{eV}$  nur noch geringe Sauerstoffkonzentrationen in der Tiefe. RBS und NRA zeigten bei einer  $EpM$  von knapp  $20\text{eV}$  keine signifikanten Sauerstoffsignale mehr und Wasserstoff an der Nachweisgrenze selbst nach  $1\frac{1}{2}$ -jähriger Lagerung der Probe an Luft bei einem währenddessen stabilen F : Yb-Verhältnis von 2.8. Bei weiterer Erhöhung der  $EpM$  wurde ein starker Abfall des Fluorgehaltes auf F : Yb = 2.4 bei einer  $EpM \approx 90\text{eV}$  beobachtet, der ausnahmslos mit einer entsprechenden Zunahme des  $\text{Yb}^{2+}$ -Anteiles einherging. Bei  $EpM$ -Verhältnissen  $> 90\text{eV}$  verlief dieser Abfall wieder flacher, sodaß bis hin zu den höchsten erreichten Werten von einigen  $100\text{eV}$  die theoretische Untergrenze F : Yb = 2.0 metallfreier Schichten nie unterschritten wurde. Mit dem Fluordefizit stieg allerdings die Reaktivität dieser Filme, wie sich in Form einer selbst unter UHV-Bedingungen merklichen Oxid- bzw. Oxifluoridbildung an der Oberfläche bis hin zu einer Sauerstoffkontamination von 2.5 at.%, die bei einer  $EpM$  von  $300\text{eV}$  bereits an der frisch präparierten Schicht *in situ* gemessen wurde, bemerkbar machte. *Ex situ*-Tiefenprofilanalysen zeigten oberflächliche Oxid- bzw. Oxifluoridschichten bis zu einer Dicke  $d \approx 1000\text{Å}$  bei  $EpM$ -Werten um  $450\text{eV}$  nach 3monatiger Luftexposition.

Neben der Anreicherung von Hydrolyseprodukten bei der Tiefenprofilanalyse wasserhaltiger Filme verursacht postpräparativer Ionenbeschuß, wie er bei der *ex situ*-XPS generell zur Reinigung eingesetzt wird, selber Absenkungen des Fluorgehaltes. Die deutlich unter den *in situ*-Ergebnissen liegenden F : Yb-Verhältnisse *ex situ* spektroskopierter  $\lambda/4$ -Schichten niedriger bis mittlerer  $EpM$  ließen sich vollständig auf diesen zurückführen, wie gezielte *in situ*-Beschußexperimente an  $\text{YbF}_3$ -Filmen mit äquivalenten Dicken  $d > 2000\text{Å}$  zeigten. Aufgrund der (ausschließlich) im Anschluß an den Ionenbeschuß nachgewiesenen Beweglichkeit von Fluorionen trat dabei eine Schichtdicken- und Zeitabhängigkeit der gemessenen Fluorkonzentrationen und  $\text{Yb}^{2+} : \text{Yb}^{3+}$ -Verhältnisse auf. Das vorgestellte Modell des bevorzugten Sputterns von Fluor bei simultaner Fluordiffusion stellt sicherlich eine grobe Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge dar, kann aber insbesondere mit einem fluorkonzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten die experimentellen Befunde erklären, einschließlich der übereinstimmenden Resultate von ionenbeschossenen und *in situ* spektroskopierten  $\text{YbF}_{x<2.4}$ -Filmen. Verfeinernde Modellannahmen bleiben ohne weitere experimentelle Daten jedoch spekulativ.

Die vorgestellten Ergebnisse erlauben den Schluß, daß hinsichtlich des angestrebten Einsatzzieles mit einer  $EpM \geq 10\text{--}20\text{eV}$  hergestellte  $\text{YbF}_x$ -IAD-Filme bei F : Yb-Verhältnissen  $x \leq 2.8$  das größte Potential besitzen. Nachdem die Experimente an  $\text{SmF}_x$ -IAD-Schichten auf

ein Ytterbiumfluorid ähnliches Verhalten bei evtl. etwas erhöhter Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff hindeuteten, sind gute Resultate insbesondere auch noch für das allerdings teure Europiumfluorid zu erwarten. Bei Yttriumfluorid (und vermutlich den übrigen Fluoriden mit negativer  $SE F_2$ -Disproportionsenthalpie) besteht hingegen bei den zur wirksamen Verdichtung erforderlichen  $EpM$ -Verhältnissen bereits die Gefahr der Bildung metallischer Bereiche, die die optischen Eigenschaften drastisch verschlechtern.

Es ist daher nicht überraschend, daß sich mit  $YbF_x$  als niedrigbrechender Komponente in Verbindung mit ZnS optische Komponenten für den  $CO_2$ -Laser mit höheren Leistungsdaten herstellen ließen, als mit  $YF_x$  bei niedrigen  $EpM$ -Werten  $\leq 20\text{eV}$ . Dabei wurden die besten Werte des Absorptionskoeffizienten und der Zerstörschwelle 50%-LIDT bei  $10.6\mu\text{m}$  in einem  $EpM$ -Bereich erreicht, in dem die *in situ*-XPS-Analyse bei Yttriumfluorid bereits Metallanteile um 10at.% nachgewiesen hatte, nämlich oberhalb 100eV. Ein schädlicher Einfluß der hohen Reaktionsbereitschaft dieser  $YbF_x$ -Schichten mit Sauerstoff wurde also nicht festgestellt, wobei über die optischen Eigenschaften ggf. gebildeter Oxifluoride bei  $10.6\mu\text{m}$  noch wenig bekannt ist. Vielmehr zeigte ein mit  $YbF_x$  und ZnS auf ZnSe-Substrat in der haus-eigenen IAD-Anlage hergestellter Teilreflektor durch seinen erfolgreichen Einsatz in einem kommerziellen 2kW- $CO_2$ -Laser über viele Monate die Praxistauglichkeit auf dieser Materialpaarung basierender Vergütungen und die Möglichkeit,  $ThF_4$  ohne Qualitätsabstriche zu ersetzen.

# Anhang A

## Bevorzugtes Ionenzerstäuben und Diffusion: Numerische Behandlung

### A.1 Ionenzerstäubung

Es seien  $A(i)$  und  $B(i)$  die Flächendichten der aus einzelnen Lagen  $i$  der beiden Teilchensorten  $A$  und  $B$  zusammengesetzten Probe.  $N$  bezeichne die Gesamtflächendichte der Lagen der zunächst homogenen Probe, d.h.  $N = A(i) + B(i) \forall i$  vor Beschußbeginn. In einem fest mit der aktuellen Probenoberfläche verbundenen Koordinatensystem seien ferner  $A_N$  und  $B_N$  die Flächendichten der beiden Teilchensorten in der obersten, *stets*  $N$  Teilchen umfassenden Lage, also  $A_N + B_N = N \forall t$ . Der Sputterfluß rekrutiere sich ausschließlich aus dieser obersten Lage.  $A_V$  und  $B_V$  seien die auch zu späteren Zeiten konstanten Flächendichten im übrigen Probenvolumen. Mit den Sputterausbeuten  $S_A$  und  $S_B$ , angegeben in zerstäubten Teilchen pro Projektilion, und der Ionenstromdichte  $I^+$  ergeben sich die Sputterraten

$$\frac{dA_S}{dt} = S_A I^+ \frac{A_N(t)}{N} \quad \text{und} \quad \frac{dB_S}{dt} = S_B I^+ \frac{B_N(t)}{N}. \quad (\text{A.1})$$

Dabei dringt die Sputterzone um eine entsprechende Anzahl neuer Teilchen in das Probenvolumen vor, ergo

$$\frac{dA_N}{dt} = \frac{A_V}{N} \left( \frac{dA_S}{dt} + \frac{dB_S}{dt} \right) - S_A I^+ \frac{A_N(t)}{N} \quad (\text{A.2})$$

und entsprechend  $dB_N/dt$ . Mit der Abkürzung  $\tilde{N} \stackrel{\text{def}}{=} S_B N / (A_V S_B + B_V S_A)$  lautet die Lösung dieser Differentialgleichung

$$A_N(t) = A_V \left[ (1 - \tilde{N}) \exp \left( -\frac{S_B I^+}{\tilde{N} N} t \right) + \tilde{N} \right]. \quad (\text{A.3})$$

Durch Integrieren folgt mit Gl. A.1 für die insgesamt im Zeitraum  $t_0 \dots t_0 + \tau$  zerstäubten Teilchenmengen

$$\Delta A_S = \frac{S_A}{S_B} \tilde{N} (\tilde{N} A_V - A_N(t_0)) \left[ \exp \left( -\frac{S_B I^+}{\tilde{N} N} \tau \right) - 1 \right] + S_A \frac{I^+}{N} \tilde{N} A_V \tau. \quad (\text{A.4})$$

Für kleine Werte  $S_B I^+ / (N \tilde{N}) \tau$  ist mit  $\exp(x) = 1 + x + O(x^2)$  daher

$$\Delta A_S \approx S_A \frac{I^+}{N} A_N(t_0) \tau, \quad (\text{A.5})$$

wiederum mit einer entsprechenden Gleichung für  $\Delta B_S$ . Bei Wahl eines hinreichend kleinen Intervalls  $\tau$  muß die Berechnung mit Gl. A.5 bei Variation von  $\tau$  innerhalb der gewünschten Genauigkeit identische Resultate liefern. Dies war bei den Rechnungen aus Abschnitt 5.1.5 der Fall.

Dabei wurde der Faktor  $I^+ S_B \tau$  aufgrund des unbekanntes Wertes  $S_B$  bei vorgegebenem Verhältnis  $S_A/S_B$  bestimmt durch Vergleich der Anzahl zur Zerstäubung eines Modellfilmes benötigten Rechenintervalle mit Meßwerten eines entsprechenden realen Experimentes.

## A.2 Diffusion

Nach Gl. A.3 kommt es bei unterschiedlichen Werten der Sputterausbeuten  $S_A$  und  $S_B$  zu einer Verschiebung des Verhältnisses  $A_N(t) : B_N(t)$  gegenüber dem Verhältnis  $A_V : B_V$  im Volumen der Probe. Der dadurch hervorgerufene Diffusionsfluß  $J_D$  wurde nach der expliziten Methode finiter Differenzen berechnet. In Übereinstimmung mit bekannten Eigenschaften von Lanthanidfluoriden [Réa78, Hug75, Nag73] und den Meßergebnissen aus Abschnitt 5.1.5 war von nur einer beweglichen Teilchensorte auszugehen. In einem ortsfesten Koordinatensystem mit entsprechender Definition der Lagen  $i$  — nach Beginn des Ionenbeschusses gilt i.a.  $A(i) + B(i) < N$  — ist [Cra75]

$$A(i, t_0 + \tau) = A(i, t_0) + \frac{D}{\Delta z^2} \tau (A(i-1, t_0) - 2A(i, t_0) + A(i+1, t_0)), \quad (\text{A.6})$$

mit  $\Delta z$  dem Abstand benachbarter Lagen. Da an den Filmoberflächen durch Diffusion keine Teilchen verlorengehen, ergeben sich die Konzentrationen der ersten und der letzten Filmlage aus der Erhaltung der Gesamtteilchenzahl.

Die Berechnungen aus Abschnitt 5.1.5 wurden stets mit der Schrittweite  $(D/\Delta z^2)\tau = 1/4$  ausgeführt, was die Stabilität des Verfahrens sicherstellt und eine für unsere Zwecke hinreichende Genauigkeit der Lösung ergibt. Die mathematische Herleitung von Gl. A.6 wie Voraussetzungen ihrer Stabilität und Konvergenz gegen die analytische Lösung der Diffusionsgleichung finden sich z. B. in [Smi70].

# Anhang B

## „XPS\_DAU.PRG“

### B.1 Externe Routinen

Einige häufig benötigte Routinen zur Bearbeitung von XP-Spektren wie verschiedene Untergrundabzugsverfahren, Ermittlung von Peakpositionen, -flächen und -halbwertsbreiten, Einblendung der Linienpositionen und -intensitäten bereits bekannter Verbindungen u.a. sind bereits in „XPS\_DAU“ integriert. Über den Punkt „Extern“ im Menü „Bearbeiten“ können zudem beliebige weitere Routinen gestartet werden, die direkten Zugriff auf das aktuell angezeigte Spektrum erhalten — die  $K\alpha_{3,4}$ -Satellitenabzugsfunktion wurde z. B. auf diese Weise implementiert.

Die externen Programme (Endung „.TTP“) müssen wie folgt aufgebaut sein (in C):

```
int main(int argc, char *argv[])
{
    ZAEHLRATE      *rat;
    REGION          *reg;

    sscanf(argv[ 1 ], "REGION=%lu", &reg);
    sscanf(argv[ 2 ], "SPEKTRUM=%lu", &rat);
    :
    return 0;                      /* bei erfolgreicher Bearbeitung */
}
```

Mit den Deklarationen

```
typedef enum      { FALSE, TRUE } boolean;
typedef long      ZAEHLRATE;
typedef struct    {      int          kanal1,
                       kanalanzahl;
                       KANBEREICH   *ausschnitt;
                       ZAEHLRATE    min,
                       max;
}
```

```

float      x1,          /* E kin. Kanal 1    */
           dx;         /* Kanalbreite [ eV ] */
int        laeufe;
boolean    original;
char       kommentar[ 256 ];
char       name[ 9 ];
}
REGION;

```

kann auf alle Komponenten lesend, auf den Datenarray `rat[ kanalanzahl ]` sowie den Kommentar `kommentar[ 256 ]` auch schreibend zugegriffen werden. Um interne Zusicherungen zu gewährleisten, wird das bearbeitete Spektrum nur übernommen, wenn die einzelnen Zählraten innerhalb des Intervalles  $[-16777216, 16777216]$  liegen und nicht alle negativ oder gleich sind.

## B.2 Einbindung in das System

Der Datentransfer von der DAU wird via Service Request (SRQ) auf der IEEE 488 Schnittstelle initiiert, dieser über den Autovektor Interrupt auf Ebene 5 (mit Schnittstelle MEGA 488) oder 6 (mit ACSI 488) an die CPU des eingesetzten Controllers ATARI Mega ST weitergemeldet. „XPS\_DAU“ installiert eine eigene Behandlungsroutine für diesen Interrupt, die u.a. weitere während der ungewöhnlich langen Antwortzeit der DAU von z.T. mehr als 30s eintreffende Interrupts verwaltet und ihrerseits die Treiberoutine des verwendeten IEEE 488 Interfaces aufruft. Dazu wird eine eigene Tabelle für den vom BIOS/XBIOS benötigten Pufferbereich (Systemvariable „savptr“) geführt, sodaß die vom Betriebssystem vorgegebene Grenze von 3 Rekursionsstufen von BIOS/XBIOS-Aufrufen überschritten werden kann. *Da die Aktualisierung von „savptr“ ebenfalls in dieser Routine geschieht, muß die entsprechende Anweisung im Standardtreiberprogramm zu den IEEE 488 Schnittstellen deaktiviert sein!*

Eine weitere Interruptroutine wird für den Autovektor Interrupt der Ebene 6 eingerichtet und durch den Timer A des Multifunktionsbausteins MFP 68901 aktiviert. Hierdurch wird die Erkennung (und Aufhebung) durch einen Verstoß der DAU gegen die IEEE 488-Norm sporadisch auftretender Totschleifen während des Statuspollings möglich. Prinzipiell kann die Messung damit vollständig im Hintergrund ablaufen, während der Rechner für andere Aufgaben genutzt wird.

Um die Benutzung von Systemvektoren anderen speicherresidenten Programmen mitzuteilen wird in der sogenannten „Keksdose“ (Cookie Jar) ein Keks mit der Kennung „HPAS“ installiert. In Verbindung mit „PUFFER.PRG“ (Kennung „PUF1“) werden noch nicht gesicherte Meßspektren zudem resetfest gehalten.

# Literaturverzeichnis

- [All84] J. W. Allen, S.-J. Oh, I. Lindau, L. I. Johansson, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 5927
- [AM76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston International Edition (1976)
- [Ant93] R. Anton, H. Hagedorn, A. Schnellbügel, „Ion-assisted deposition of high-quality thorium-free antireflection coatings for high-power CO<sub>2</sub>-lasers“, *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*, Proc. SPIE **2114** (1993) 288
- [Au80] C. T. Au, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **74** (1980) 472
- [Ban79] I. M. Band, Y. I. Kharitonov, M. B. Trzhaskovskaya, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **23** (1979) 443
- [Bar68] N. V. Baryshnikov, Y. A. Karpov, T. V. Gushchina, *Inorg. Materials* **4** (1968) 456
- [Bar78] T. L. Barr, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1801
- [Bar82] J. Barth, *Dissertation*, Universität Hamburg (1982)
- [Bas95] J.-P. Bastide, A. Bouamrane, J. Carré, P. Claudy, D. Mourksi, J.-P. Candy, B. Frit, J.-P. Laval, *Mat. Res. Bull.* **30** (1995) 183
- [Ber82] E. Bertel, G. Strasser, F. P. Netzer, J. A. D. Matthew, *Surf. Sci.* **118** (1982) 387
- [Bez87] D. F. Bezuidenhout, K. D. Clarke, K. D. & R. Pretorius, *Thin solid films* **155** (1987) 17
- [Bie75] R. M. Biefeld, H. A. Eick, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1190
- [Bor64] H. J. Borchardt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26** (1964) 711
- [Bri90] D. Briggs, M. P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, Salle + Sauerländer, Frankfurt a. Main, Aarau (1990)
- [Bro73] G. Brodén, S. B. M. Hagström, C. Norris, *Phys. kondens. Materie* **15** (1973) 327
- [Bur83] M. C. Burrell, N. R. Armstrong, *Appl. Surf. Sci.* **17** (1983) 53

- [Car68] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4412
- [Cha76] J.-N. Chazalviel, M. Campagna, G. K. Wertheim, P. H. Schmidt, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 4586
- [Chu78] W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [Chu79] T. J. Chuang, C. R. Brundle, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 797
- [Cit74] P. H. Citrin, P. Eisenberger, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **33** 16 (1974) 965
- [Coh72] R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **5** 3 (1972) 1037
- [Col76] C. Colliex, M. Gasgnier, P. Trebbia, *J. Physique* **37** (1976) 397
- [Cox75] P. A. Cox, *Structure and Bonding* **24** (1975) 59
- [Cra75] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [Cre66] M. Creuzburg, *Z. Phys.* **196** (1966) 433
- [Cuk80] M. Cukier, B. Gauthe, C. Wehenkel, *J. Physique* **41** (1980) 603
- [Dan70] J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 54, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1970), S. 77
- [Don70] S. Doniach, M. Šunjić, *J. Phys. C* **3** (1970) 285
- [Dor85] P. Dorenbos, H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3932
- [Een84] A. v. Eenbergen, E. Bruninx, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **33** (1984) 51
- [Ess92] D. M. Essex, Karl. H. Guenther, *Optical Interference Coatings*, Summaries of papers presented at the Optical Interference Coatings Topical Meeting, Tucson, Ariz. 1992, Technical Digest Series **15**, Postconference Edition (1992) 248
- [Eva78] S. Evans, R. G. Pritchard, J. M. Thomas, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **14** (1978) 341
- [Fad74] C. S. Fadley, *Chem. Phys. Lett.* **25** (1974) 225
- [Gei68] J. Geiger, *Elektronen und Festkörper*, Sammlung Vieweg, Bd. 128, Vieweg Verlag, Braunschweig, (1968)
- [Ger82] F. Gerken, *Dissertation*, Universität Hamburg (1982)

- [Gme76] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Seltenerdelemente, Teil C 3: Sc, Y, La und Lanthanide, Springer Verlag, Berlin (1976)
- [Goo73] W. van Gool (Hrsg.), *Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland Publ., Amsterdam (1973)
- [Gre77] O. Greis, *Z. anorg. allg. Chemie* **430** (1977) 175
- [Gri96] W. H. Gries, *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 38
- [Hag78] P. Hagemuller, W. van Gool (Hrsg.), *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978)
- [Hag95] H. Hagedorn, *Dissertation*, Universität Hamburg (1995)
- [HaW83] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1983)
- [Han91] H. S. Hansen, S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 593
- [Har90] S. Harke, *Dissertation*, Universität Tübingen (1990)
- [Ho78] P. S. Ho, *Surf. Sci.* **72** (1978)
- [Hüf73] S. Hüfner, G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 5086
- [Hüf95] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Series in Solid-State Sciences 82, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995), S. 145
- [Hug72] H. L. Hughes, *IEEE-Trans. Nucl. Sci.* **19** (1972) 256
- [Hug75] R. A. Huggins, „Very rapid Ionic Transport in Solids“ in [Now75], S. 445
- [Hum81] T. W. Humpherys, R. L. Lusk, K. C. Jungling, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** 2 (1981) 296
- [Ike77] I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **11** (1977) 251
- [Jab94] A. Jablonski, C. J. Powell, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4739
- [Jan92] C. Jansson, H. S. Hansen, F. Yubero, S. Tougaard, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **60** (1992) 301
- [Jba96] O. Jbara, J. Cazaux, G. Remond, C. Gilles, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2308
- [Kai84] G. Kaindl, G. Kalkowski, W. D. Brewer, B. Perscheid, F. Holtzberg, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1910

- [Kar81] R. C. Karnatak, J. M. Esteva, J. P. Connerade, *J. Phys. B* **14** (1981) 4747
- [Kas90] M. Kaspar, R. Pfefferkorn, J. Ramm, „Characterization of optical thin films for applications at 10.6micron“, *Optical Thin Films and Applications: 1990*, SPIE **1270** (1990) 105
- [Kei68] P. Keil, *Z. Phys.* **214** (1968) 251
- [Kol90] V. M. Koleshko, A. V. Gulai, V. I. Lyakh, *Vacuum* **40** 6 (1990) 517
- [Kra78] K. J. Krane, *J. Phys. F* **8** (1978) 2133
- [Krö68] E. Kröger, *Z. Phys.* **216** (1968) 115
- [Kuz94] M. Kutzner, V. Radojević, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 2574
- [Lan80] J. K. Lang, Y. Baer, P. A. Cox, *J. Phys. F* **11** (1980) 121
- [Lan95] W. A. Lanford, „Nuclear Reactions for H-Analysis“ in *Handbook of modern ion beam materials analysis* J. R. Tesmer, M. P. Nastawi (Hrsg.), Materials Research Soc., Pittsburgh (1995) 194
- [Lau86] C. Laubschat, G. Kaindl, W.-D. Schneider, B. Reihl, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 6675
- [Lil73] A. C. Lilly, B. C. LaRoy, C. O. Tiller, B. Whiting, *J. Electrochem. Soc.* **120** 1673 (1973)
- [Lin54] J. Lindhard, *Dan. Mat. Fys. Medd.* **28** 8 (1954)
- [Lin90] L. J. Lingg, *Ph. D. thesis*, University of Arizona (1990)
- [Liv82] A. Livshits, M. Polak, *Surf. Sci.* **119** (1982) 314
- [Lun67] B. I. Lundqvist, *Phys. kondens. Materie* **6** (1967) 206
- [Lus82] R. L. Lusk, *SPIE Proc.* **346** (1982) 48
- [Mad76] H. H. Madden, J. E. Houston, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 3071
- [Men93] S. Mendes, M. R. Jacobson, S. F. Feiman, Z. Tianji, A. Ogloza, H. A. Macleod, *Proc. 36th Annual Techn. Conf. Soc. of Vacuum Coaters* (1993) 109
- [Mir94] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann, E. J. Klaus, G. F. Cardinale, D. G. Howitt, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 2925
- [Mov69] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Fiz. Metal. Metalloved* **28** (1969) 653

- [Mül74] W. Müller, K. Maas (Hrsg.), *Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide*, Hüthig, Heidelberg (1974)
- [Mül86] K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2803
- [Nag73] L. E. Nagel, M. O'Keeffe, „Highly-conducting Fluorides related to Fluorite and Tysonite“ in [Goo73], S. 165
- [Nef76] V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, J. V. Salyn, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **8** (1976) 81
- [Nef77] V. I. Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **12** (1977) 459
- [Nei95] T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, *Nucl. Instr. and Meth. B* **98** (1995) 465  
T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5280
- [Nii71] K. Niihara, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 643
- [Nöl74] H. G. Nöller, H. D. Polaschegg, H. Schillalies, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **5** (1974) 705
- [Now75] A. S. Nowick, J. J. Burton (Hrsg.), *Diffusion in Solids* Academic Press, New York, San Francisco, London (1975)
- [Nyh80] R. Nyholm, N. Mårtensson, *J. Phys. C* **13** (1980) L279
- [Ohu82] F. Ohuchi, P. H. Holloway, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 863
- [Ols78] C. G. Olson, M. Piacentini, D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **18** 10 (1978) 5740
- [Pad76] B. D. Padalia, J. K. Gimzewski, S. Affrossman, W. C. Lang, L. M. Watson, D. J. Fabian, *Surf. Sci.* **61** (1976) 468
- [Pat67] W. L. Patterson, G. A. Shirn, *J. Vac. Sci. Technol.* **4** (1967)
- [PE79] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corporation (1979)
- [PE92] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corporation (1992)
- [Pos92] Z. Postawa, R. Maboudian, M. El-Maazawi, M. H. Ervin, M. C. Wood, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 3298
- [Pow90] C. J. Powell, M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 735

- [Pra80] G. Praline, B. E. Koel, R. L. Hance, H.-I. Lee, J. M. White, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **21** (1980) 17
- [RE78] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1 — Metals, Karl A. Gscheidner, jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam (1978)
- [RE79] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 3 — Non-Metallic Compounds I, Karl A. Gscheidner, jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam (1979)
- [RE82] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 5 Karl A. Gscheidner, jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam (1982)
- [RE87] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 10 — High Energy Spectroscopy, Karl A. Gscheidner, jr., LeRoy Eyring, Stefan Hüfner (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam (1987)
- [Réa78] J.-M. Réau, J. Portier, „Fluorine Ion Conductors“ in [Hag78], S. 313
- [Rei76] R. F. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **8** (1976) 389
- [Reu78] A. Reuveni, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.* **29** (1978) 21
- [Reu79] A. Reuveni, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.* **36** (1979) 7
- [Ri77] R. H. Ritchie, A. Howie, *Phil. Mag.* **36** (1977) 463
- [Rob94] J. Y. Robic, B. Rolland, J. C. Deutsch, P. Gallais, *Optical Interference Coatings Symp. Grenoble, Proc. SPIE* **2253** (1994)
- [Rob94a] J. Y. Robic, private Mitteilung
- [Ruš83] B. Rušćić, G. Goodman, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **78** 9 (1983) 5463
- [Ryz80] M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov, M. P. Butzman, A. L. Hagström, E. Z. Kurmaev, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **21** (1980) 193
- [Sch92] C. Scharfschwerdt, J. Kutscher, F. Schneider, M. Neumann, S. Tougaard, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen.* **60** (1992) 321
- [Sch94] A. Schnellbügel, H. Hagedorn, R. Anton, *Optical Interference Coatings Symp. Grenoble, Proc. SPIE* **2253** (1994)
- [Sch97] A. Schnellbügel, B. Selle, R. Anton, *Microchim. Acta* **125** 1–4 (1997) 239
- [Sco76] J. H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **8** (1976) 129

- [Sei95] N. Seifert, W. Husinsky, G. Betz, Q. Yan, N. H. Tolk, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12202
- [Shi72] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **25** (1972) 4709
- [Sie69] K. Siegbahn et al., *ESCA applied to free Molecules* North Holland, Amsterdam (1969)
- [Smi70] G. D. Smith, *Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen* Vieweg, Braunschweig (1970)
- [Tan88] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **11** (1988) 577
- [Tan90] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 3 (1990) 2213
- [Tan93] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **20** (1993) 77
- [Tar87] J. D. Targove, *Ph. D. thesis*, University of Arizona (1987)
- [Tar88] J. D. Targove, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, *Appl. Opt.* **27** (1988) 213
- [Tho85] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, J.-M. Esteve, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 5107
- [Tou82] S. Tougaard, P. Sigmund, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 4452
- [Tou84] S. Tougaard, *Surf. Sci.* **139** (1984) 208
- [Tou84b] S. Tougaard, B. Jørgensen, *Surf. Sci.* **143** (1984) 482
- [Tou87] S. Tougaard, *Solid State Comm.* **61** 9 (1987) 547
- [Tou90] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 3 (1990) 2197
- [Tou90b] S. Tougaard, H. S. Hansen, *Surf. Sci.* **236** (1990) 271
- [Tou97] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **25** (1997) 137
- [Tun79] C. J. Tung, J. C. Ashley, R. H. Ritchie, *Surf. Sci.* **81** (1979) 427
- [Uwa84] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **34** (1984) 67
- [Uwa86] Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Ishizuka, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 2263

- [Var97] P. Varga, T. Neidhart, M. Sporn, G. Libiseller, M. Schmid, F. Aumayr, H. P. Winter, *Physica Scripta* **T73** (1997) 307
- [Vas89] R. P. Vasquez, M. C. Foote, B. D. Hunt, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4866
- [Vea85] B. W. Veal, A. P. Paulikas *Phys. Rev. B* **31** 8 (1985) 5399
- [Ver95] R. Vercaemst, D. Poelman, L. Fiermans, R. L. VanMeirhaeghe, W. H. Laffère, F. Cardon, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **74** (1995) 45
- [Wal72] J. P. Walter, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **5** 8 (1972) 3101
- [Wal98] G. Walter, Institut für Kernphysik, Universität Frankfurt/Main, private Mitteilung
- [Weh74] C. Wehenkel, B. Gauthé, *Phys. Status Solidi (b)* **64** (1974) 515
- [Weh75] C. Wehenkel, *J. Physique* **36** (1975) 199
- [Wer72] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, A. Rosencwaig, H. J. Guggenheim, in *Electron Spectroscopy*, A. D. Shirley (Hrsg.), North Holland, Amsterdam, (1972), S. 813
- [Wer78] G. K. Wertheim, in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 2, C. R. Brundle, A. D. Baker (Hrsg.), Academic Press, London, (1978), S. 259
- [Wer80] G. K. Wertheim, W. Eib, E. Kaldis, M. Campagna, *Phys. Rev. B* **22** 12 (1980) 6240
- [Wer92] W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 217
- [Wer95] W. S. M. Werner, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 2964
- [Wer95b] W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal.* **23** (1995) 696
- [Wu82] O. K. T. Wu, E. M. Butler, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 453
- [Wyb65] B. G. Wyborne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* John Wiley & Sons, New York (1965)
- [Yub92] F. Yubero, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **46** 4 (1992) 2486

# Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines vom Bundesministerium für Forschung und Technologie geförderten Verbundprojektes zur Vergütung von CO<sub>2</sub>-Laseroptiken bei der NU-Tech GmbH in Neumünster und am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Anton für die Übertragung dieser interessanten Aufgabe und die wohlwollende Förderung der gesamten Arbeit.

Für die Durchführung von RBS-Analysen danke ich Herrn B. Selle vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin. Gleiches gilt für Herrn Dr. A. Markwitz vom Institut für Kernphysik in Frankfurt a. M. sowie Frau Dr. G. Walter (ebenda), die bei Auswertung und Interpretation der letztgenannten Meßergebnisse hilfreich gewirkt hat.

Den Herren T. Wiegner und Dr. F. Herrmann bin ich u.a. für die Durchführung von UPS- und XPS-Kontrollmessungen am Institut für Angewandte Physik in Hamburg dankbar. Herr Herrmann hat überdies das zweifelhafte Vergnügen des Korrekturlesens dieser Arbeit auf sich genommen, ein Schicksal, das er mit Frau B. Kuhlmann teilt.

Herrn Dr. M. Baumann bin ich für unerwähnt gebliebene Messungen der magnetischen Eigenschaften von Ytterbiumfluoridfilmen zu Dank verpflichtet, Herrn Prof. Dr. J. Kötzler für seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bzgl. dieser Messungen.

Den Mitarbeitern der elektronischen und insbesondere der mechanischen Werkstatt in Hamburg und der mechanischen Werkstatt und der Lasermaterialbearbeitung in Neumünster danke ich für diverse Spezialanfertigungen, Reparaturen und Vorschläge; Herrn Küster von der Fa. Leybold, Köln bin ich für zahllose wertvolle Tips bei Installation und Reparatur des XP-Spektrometers überaus dankbar, den Mitarbeitern der Fa. GTI, Berlin um Herrn Drösler für die aufwendige Aufklärung des ungewöhnlichen Verhaltens der Leybold Datenakquisitionseinheit DAU am IEEE 488-Bus.

Die Herren Dr. A. Chrestin, R. Kürsten und Dr. T. Matsuyama haben die Datenauswertung durch Einführung in die Programme „IGOR PRO“ und „Mathematica“, Hr. C. Strunk den Ausdruck durch Übermittlung einer hochauflösenden Version des von ihm geschriebenen Druckertreibers signifikant erleichtert. Ihnen allen sei gedankt.

Schließlich möchte ich den Mitarbeitern der Gruppe „Grenzflächenphysik“ in Hamburg und der NU-Tech in Neumünster für die freundliche Arbeitsatmosphäre danken, insbesondere Herrn Rudolph und Herrn Dr. Hagedorn vom PVD-Labor für die gute Zusammenarbeit. Hr. Hagedorn hat sich Verdienste um meine Kenntnisse der optischen Eigenschaften und des

Schichtdesigns von Hochleistungsvergütungsschichten erworben, die leihweise Überlassung der Ionenkanone RIM 4 hat die *in situ*-Messungen an IAD-Schichten ermöglicht.

Zuletzt sei die schnelle und unbürokratische Hilfe der Damen Doose, Roehrs, Meyer und Wulff von den Bibliotheken der physikalischen Institute in der Jungiusstraße und vom DESY bei der Erfüllung auch ausgefallenerer Lesewünsche erwähnt. Danke!