

Dissertation

Extrem nicht-stöchiometrische Oxide

**Präparation und Charakterisierung von
Dünnschichten des ternären Systems Ce-Ti-O**

Ralph A. Henning

Extrem nicht-stöchiometrische Oxide

**Präparation und Charakterisierung von Dünnschichten des
ternären Systems Ce-Ti-O**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat) vorgelegt von

M.Sc. Ralph A. Henning

19.11.2020

Justus-Liebig-Universität
Physikalisch-Chemisches Institut
AG Prof. Dr. Jürgen Janek

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Königstein, den 31.03.2021

Danksagung

Ich möchte Prof. Janek für die Möglichkeit der Durchführung der Promotion in seiner Arbeitsgruppe danken.

Außerdem bedanke ich mich bei,
Boris Mogwitz für die Hilfe bei dem Umbau der PLD Kammer,
Lars und Patrick für die Hilfe bei den Hall-Messungen,
David Hartung für die Durchführung der Seebeck-Messungen,
Jonas Neumeier für die Hilfe bei der Programmierung des LabView-Messprogramms,
Joachim Sann und Raimund Koerver für die XPS-Messungen
und Christoph Seitz bei der Hilfe von der Auswertung der UV/Vis-Messungen.

Matthias Elm danke ich für die Betreuung, Motivation und die gute, lehrreiche Zeit während meiner Promotion.

Schließlich möchte ich meiner Familie und meiner Freundin danken, die mich zu jeder Zeit unterstützt und immer an mich geglaubt haben.

Zusammenfassung

Für die Industrie spielen Dünnschichten in vielen Anwendungen eine wichtige Rolle (z.B. Modifikation von Oberflächen, Schutzschichten). In dieser Arbeit wurden Dünnschichten mittels gepulster Laserdeposition in dem System Ce-Ti-O hergestellt und deren grundlegenden Eigenschaften untersucht. Die Herstellung der Dünnschichten erfolgte bei Raumtemperatur und in Argonatmosphäre. Dies hat zur Folge, dass die Dünnschichten amorph und nanokristallin sind und ein Sauerstoffdefizit aufweisen, was bei oxidischen Materialien häufig zu stark veränderten elektrischen und optischen Eigenschaften führt. Das Ziel der Arbeit ist es, die Eigenschaften der unbehandelten Schichten zu untersuchen sowie deren Veränderung unter hohen Temperaturen.

Die Charakterisierung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie ergaben, dass durch die unterschiedlichen Energien auf den Targets während des PLD-Prozesses, eine Reihe an Proben mit unterschiedlichen Cer-Titan-Metallverhältnissen hergestellt werden konnten. Im Allgemeinen wurden Dünnschichten mit einem Titanüberschuss hergestellt, mit Verhältnissen von Cer zu Titan zwischen 1:5 bis 1:1. Des Weiteren zeigen die strukturellen Messungen, dass es sich bei den Dünnschichten um Kompositmaterialien handelt, welche aus einer amorphen oxidischen Matrix und nanokristallinem Titanoxid bestehen, unabhängig von der Zusammensetzung. Jedoch beeinflusst die Zusammensetzung die chemische Umgebung. Je mehr Titan in der Schicht vorhanden ist, desto stärker reduziert liegt das Ceroxid vor. Außerdem liegt das Titan, obwohl als Metall unter sauerstoffarmer Atmosphäre abgeschieden, nicht metallisch vor. Dies zeigt, dass das Titan während der Abscheidung mit dem Ceroxid reagiert hat. Die elektrische Charakterisierung wurde mittels Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K) bis zu 923 K durchgeführt. Zusätzlich wurde bei tiefen Temperaturen der Hall-Effekt gemessen, um die Ladungsträgerdichte zu bestimmen. Die Dünnschichten sind n-leitend (Seebeck-Effekt Messung) und zeigen ein halbleitendes Verhalten. Die Ladungsträgerdichte und die spezifische Leitfähigkeit sind exponentiell von der Zusammensetzung abhängig. Je mehr Titan in der Schicht vorhanden ist, desto mehr Ladungsträger (variabel über acht Größenordnungen) sind vorhanden und somit ist auch die Leitfähigkeit ($1 \cdot 10^{-3}$ S/cm bis zu $1 \cdot 10^2$ S/cm) erhöht.

Mit Hilfe dieser Messungen konnte ein für das Ce-Ti-O System neuer Leitungsmechanismus beschrieben werden, der ein nicht-Arrhenius Verhalten zeigt. Dabei wird eine Mischung aus aktiviertem Hopping, der Übergang zwischen zwei Donatorniveaus und die Anregung in das Leitungsband angenommen. Bei hohen Temperaturen verändern sich die Dünnschichten chemisch in Folge der Oxidation mit Restsauerstoff, was einen starken Abfall der Leitfähigkeit mit sich zieht (300 °C - 360 °C). Bei ca. 700 °C fängt das Material an zu kristallisieren, wodurch Kompositdünnschichten entstehen, die aus den unterschiedlichen Oxiden bestehen (Ceroxid, Titanoxid, Cerititanate). Dadurch werden die Dünnschichten transparent und isolierend.

Abstract

Thin films play a crucial role in many industrial applications (e.g. modification of surfaces, protective layers). Here Ce-Ti-O thin films were prepared by pulsed laser deposition and their basic properties have been investigated. Deposition was performed at ambient temperature and in a non-oxidizing atmosphere (argon). The resulting thin films are a composite material, partly amorphous and partly nanocrystalline and they exhibit an oxygen deficiency, which results in different electrical and optical properties compared to stoichiometric oxides. The main goal of this work is to investigate the properties of the as-deposited thin films and to characterize changes of their properties during sintering at high temperatures.

Characterization using energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectronspectroscopy reveal that depending on the deposition parameters thin films with a wide range of different compositions could be prepared. In general the thin films show a titanium excess, with compositions of Ce:Ti varying between 1:5 to 1:1. Furthermore structural measurements reveal that the thin films are a composite material, consisting of an amorphous, oxide part and nanocrystalline titaniumoxide, independent from the composition. However, the composition influences the chemical environment, i.e. the more titanium is present in the thin film the more reduced is the ceria. Additionally the titanium is not metallic even though a metallic target was ablated in a non-oxidizing atmosphere. This finding proves a reaction between the two target materials ($\text{CeO}_2 + \text{Ti}$) during deposition.

For electrical characterization a four-point conductivity measurement was performed in a temperature range between ca. 100 K and 923 K. At low temperature the Hall-Effect was measured to determine the charge carrier density. The thin films show a semiconducting behavior with electrons as charge carriers (Seebeck-Effect measurement). The charge carrier density and the specific conductivity depend exponentially on the composition. The more titanium is present in the thin film the more charge carriers exist (varying over eight magnitudes) and consequently the conductivity increases ($1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ up to $1 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$). With the results it was possible to describe a new conduction mechanism in the Ce-Ti-O system, which is showing a non-Arrhenius behavior. A mixture of activated hopping, the activation in between two donor levels and into the conduction band is proposed to explain the observed behavior. At high temperatures (300 °C - 360 °C) the thin films start to oxidize due to residual oxygen in the atmosphere, resulting in a steep drop of the conductivity. At around 700 °C the material starts to crystallize into a mixture composed of different oxides (ceria, titania, ceriumtitanate). The resulting thin films are transparent and isolating.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Aufbau der Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Materialsysteme	3
2.1.1	Titanoxid	3
2.1.2	Ceroxid	3
2.1.3	Gemischte Cer-Titan-Oxide	4
2.2	Amorphe Festkörper	7
2.3	Transportmechanismen	8
2.3.1	Elektronen im Festkörper	8
2.3.2	Halbleiter	13
2.3.3	Amorphe Halbleiter	16
2.3.4	Nicht-Arrhenius-Verhalten	21
2.4	Crossed Beam Pulsed Laser Deposition	24
2.4.1	PLD aus Metall-Targets	27
3	Experimentelles	29
3.1	Herstellung mittels CB-PLD	29
3.1.1	$\text{CeO}_2 + \text{Ti}$	29
3.2	Charakterisierung	31
3.2.1	(Gracing Incidence)-XRD	31
3.2.2	REM und Energiedispersive-Röntgenspektroskopie	32
3.2.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	33
3.2.4	UV/Vis-Spektroskopie	34
3.2.5	Hall-Effekt Messung	34
3.2.6	Leitfähigkeitsmessung	37
3.2.7	Seebeck-Effekt-Messungen	38
4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Zusammensetzung und Struktur	40
4.1.1	Temperaturabhängige GI-XRD Messungen	43
4.1.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	45
4.2	Optische Charakterisierung	58
4.3	Elektrische Charakterisierung	62
4.3.1	Tieftemperatur-Leitfähigkeitsmessung	62
4.3.2	Hall-Messung	75
4.3.3	Seebeck-Effekt	79
4.3.4	Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessung	81
4.3.5	Charakterisierung der Schichten nach der HTL-Messung	92
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
6	Literaturverzeichnis	109

1 Einleitung und Motivation

Die Erforschung neuer Materialien oder Materialklassen und die Entwicklung neuer Präparationsmethoden ist für die Wissenschaft und Industrie ein elementarer Aspekt. Materialien mit neuen und verbesserten Eigenschaften für Anwendungen zu erforschen, von Batteriematerialien bis hin zu Wirkstoffen in der Medizin, ist der erste Schritt, bevor diese weiterentwickelt, vermarktet und genutzt werden können. Auf Grundlage dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit wurde ein Schwerpunktprogramm eingerichtet, dessen Forschungsschwerpunkt auf der Präparation, Charakterisierung und Phasenbildung von kristallinen, anorganischen Nichtgleichgewichtsphasen lag. Primäres Ziel war es, Kristallisationsmechanismen und die Bildung von Festkörpermaterialien genauer zu untersuchen und besser zu verstehen, um

wie in der organischen Chemie einen Baukasten zu erhalten, mit dem man die Struktur und somit die Eigenschaften von Materialien designen kann. Ausgangspunkt des Teilprojekts, in dem diese Arbeit entstanden ist, ist die Herstellung amorpher und nichtstöchiometrischer Materialien, diese durch Temperaturbehandlung zu kristallisieren und im Falle oxidischer Materialien auch zu oxidieren.^{[1]-[3]} Solch ein amorpher und nichtstöchiometrischer Festkörper besitzt rein thermodynamisch eine hohe Freie Enthalpie, da er sich weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was durch die strukturelle Unordnung und durch Sauerstofffehlstellen begründet ist. Dieser Zustand ist in der Abbildung 1 durch die schwarze Kurve repräsentiert. Durch Temperaturbehandlung wird dem System Energie zugeführt (schwarze Pfeile in Abb. 1), sodass das Material seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand ($\alpha + \beta$) annehmen kann, also ein Minimum der Freien Enthalpie. Das Interessante ist nicht zwangsläufig das Edukt, sondern die möglichen Zwischenprodukte (metastabile oder unbekannte Zustände; ϵ , γ , ?), die gegebenenfalls für das Material unbekannte oder verbesserte Eigenschaften zeigen. Diese Idee kann mit unterschiedlichen Präparationsmethoden realisiert werden. In dieser Arbeit wird analog zu den in Veröffentlichungen von Henning et al.^[1] und

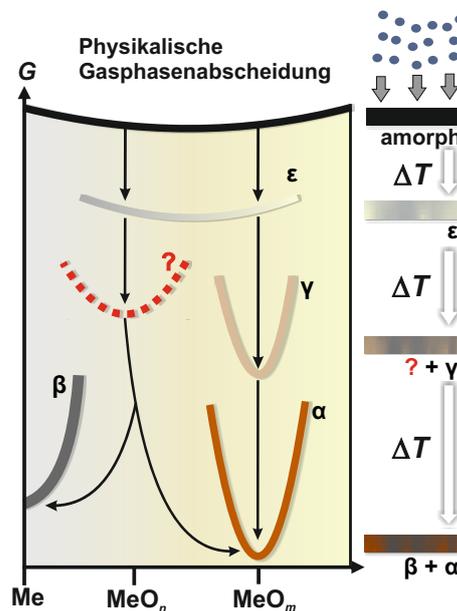


Abbildung 1: Energieschema zur Beschreibung des experimentellen Vorgehens. Entnommen aus^[1] und mit Genehmigung von deGruyter abgedruckt.

Leichtweiss et al.^[4] die Methode der gepulsten Laserdeposition genutzt, um die amorphen und nichtstöchiometrischen Dünnschichten herzustellen. In den beiden Arbeiten wurden die binären Oxide des Zirkoniums^[1] und des Titans^[4] hergestellt und charakterisiert. Die Erweiterung eines binären Systems, das in Bezug auf Sauerstoff sowohl strukturelle als auch stöchiometrische Freiheitsgrade besitzt, wird durch ein zusätzliches Metall um einen weiteren ergänzt. Das ternäre System aus Cer, Titan und Sauerstoff wurde in der folgenden Arbeit mit den zuvor genannten Eigenschaften als Dünnschicht präpariert und sowohl im Ausgangszustand als auch während und nach einer Temperaturbehandlung charakterisiert. Am Beispiel des ternären Systems kann der schematische Reaktionsverlauf aus Abbildung 1 in verschiedenen Kombinationen enden. Es sind Mischungen aus den binären Oxiden (stabil und metastabil) denkbar oder zusätzlich Ceritanate gemischt mit binären Oxiden oder sogar metallischen Anteilen, was vom Anfangszustand abhängig sein wird. Wie zuvor schon erwähnt, kann der Anfangszustand aus amorphen, (teil-)kristallinen und (nicht-)stöchiometrischen Materialien in unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen, woraus eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten und Produkten entsteht.

1.1 Aufbau der Arbeit

In Kapitel zwei wird auf die theoretischen Grundlagen und die in der Literatur berichteten Ergebnisse bezüglich der Materialsysteme, der Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden eingegangen. Der wichtigste Aspekt sind die Transportmechanismen in amorphen und kristallinen Materialien. Im dritten Kapitel werden die Herstellung und Methoden beschrieben, wie sie für die Präparation und Charakterisierung in dieser Arbeit genutzt und durchgeführt wurden. In Kapitel vier werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt, beschrieben und bezogen auf die vorhandene Literatur diskutiert. In Kapitel fünf wird die Arbeit zusammengefasst und ein Fazit gezogen.

2 Grundlagen

2.1 Materialsysteme

2.1.1 Titanoxid

Titanoxid ist ein Material, das in der Forschung und Industrie für viele Anwendungen eine wichtige Rolle spielt, da es auf Grund seiner Häufigkeit relativ günstig und gut verfügbar ist (0,42 Gew% in der Erdkruste). Dazu gehören zum Beispiel die Anwendung als Weißpigmente,^{[5],[6]} die Photokatalyse^{[7]-[10]} und z.B. die Anwendung als Katalysator bei der Nachbehandlung von Abwasser.^{[11],[12]} Titanoxid kann aber auch als Gassensor für unterschiedliche Spezies eingesetzt werden.^{[13]-[15]} Diese Eigenschaften beruhen auf der Fähigkeit unterschiedliche Oxidationsstufen (eins bis vier) und Strukturen anzunehmen, wodurch die Anforderungen für die Anwendungen erfüllt und optimiert werden können. TiO_2 kann in der Anatas-Struktur vorkommen und ist in dieser Form die katalytisch aktivere Phase, wohingegen die Rutil-Struktur die thermodynamisch stabilere ist. Sowohl die Anatas- als auch die Rutil-Struktur sind tetragonal, wobei die Rutil-Struktur aus langen Ketten aus TiO_6 Oktaedern besteht, die mit zwei Oktaedern kantenverknüpft sind und über die Oktaederecken ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Die Umwandlung von der einen in die andere Phase hat die Wissenschaft lange beschäftigt. Die Strukturänderung von Anatas in Rutil findet bei Temperaturen über 900°C statt. Bei der Anatas-Struktur handelt es sich um eine kubisch dichteste Packung, bei der es vier kantenverknüpfte TiO_6 Oktaeder gibt. Neben Anatas und Rutil gibt es zusätzlich Titan(II)oxid, Ti(III)oxid und die sogenannten Magneli-Phasen, die man durch Reduktion mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen erhält. Die Magneli-Phasen bestehen aus Rutilblöcken, die gegeneinander versetzt sind, woraus sich mehr Kantenverknüpfungen ergeben und sich somit das Verhältnis von Sauerstoff zu Metall verringert. Magneli-Phasen können daher veränderte katalytische und elektrische Eigenschaften haben.^[16]

2.1.2 Ceroxid

Aus der Gruppe der Lanthanoide kommt Ceroxid am häufigsten in der Erdkruste vor (Anteil von $4 \cdot 10^{-3}$ Gew% an der Erdkruste). Es kann die Oxidationsstufen drei und vier annehmen, wobei es als CeO_2 in der CaF_2 Struktur und als Ce_2O_3 in der hexagonalen A-Oxid-Struktur kristallisiert. Die CaF_2 Struktur ist eine kubisch flächenzentrierte Packung der Ce^{4+} Atome, in der alle Tetraederlücken mit

O^{2-} Ionen besetzt sind.^[16] Es findet Anwendung als Katalysator in der heterogenen Katalyse aber auch in elektrochromen Bauteilen.^{[17]-[19]} Die Katalysatoranwendung kann zum Beispiel als Drei-Wege-Katalysator in der Emissionskontrolle von Autoabgasen sein^{[20]-[22]} (Umsetzung von Stickoxiden und Wassergas-Shift-Reaktion^{[23]-[25]}). Am häufigsten wird das Material als Substrat in der Katalyse benutzt, da es einfach Sauerstoff abgeben und aufnehmen kann, ohne dass sich die Struktur durch den Ein-/Ausbau verändert und es somit keine oder nur geringe Volumenveränderungen gibt. Ein Problem dabei ist, dass das Ceroxid bei hohen Temperaturen nicht stabil ist. Das liegt vor allem an Sinterprozessen, die die Sauerstoffspeicherung durch Kristallwachstum verschlechtern. Dieser Nachteil kann durch Dotieren oder das Mischen zweier Oxidmaterialien, wie zum Beispiel mit TiO_2 ausgeglichen werden und zusätzlich zu verbesserten Eigenschaften in der Katalyse führen. Die Untersuchung und Entwicklung neuer stabilerer und aktiverer Komposite oder Phasen ist daher ein wichtiger Aspekt, vor allem bei Katalysator-Anwendungen.

2.1.3 Gemischte Cer-Titan-Oxide

Auch gemischte Materialien des Ce-Ti-O Systems wurden schon untersucht und finden ebenfalls Anwendung als Trägermaterial für Katalysatoren, Sensoren und elektrochrome Bauteile, um die drei häufigsten zu nennen. Bei der Betrachtung des Materialsystems sollte man feste Lösungen aus CeO_2 und TiO_2 und kristallinen, einphasigen Materialien unterscheiden. Bekannte Strukturen sind $CeTiO_3$, $CeTi_2O_6$, $Ce_2Ti_2O_7$, $Ce_2Ti_3O_9$ und $Ce_4Ti_9O_{24}$, die teilweise in den Oxidationsstufen rein +3, +4 oder gemischt vorliegen können.^{[26]-[28]} Die Präparationsmethoden reichen von Festkörpersynthesen über die Sol-Gel-Methode zu Dünnschichtmethoden wie Sputter-Deposition^{[29]-[32]} aber auch Laserdeposition.^[33] Die in der Literatur beschriebenen Festkörpersynthesen starten meist mit den Oxiden CeO_2 und TiO_2/Ti_2O_3 und benötigen sehr hohe Temperaturen und lange Sinterzeiten. Bazuev et al. hat zum Beispiel für die Herstellung von $CeTiO_3$ das CeO_2 und TiO_2 zuerst reduziert, um die Produkte anschließend bei ca. 1400 °C für 50-60 Stunden zu sintern.^[26] Preuss et al. hat oben genannte Certitanate synthetisiert, indem entsprechende Mischungen der Oxide in den verschiedenen Oxidationszuständen bei 1250 °C mehrere Tage unter Vakuum in Ampullen gesintert wurden.^[28] Otsuka et al., Huynh et al. und Gao et al. haben ebenfalls Temperaturen zwischen 1100 °C und 1350 °C für das Herstellen und Sintern verschiedener Certitanate genutzt, was mehrere Zwischenschritte oder sehr lange Zeiten erforderte (> 7 Tage).^{[34]-[36]}

Author	Sintertemperatur / °C	Ergebnis
Keomany ^[37]	500	amorphes CeO ₂ + TiO ₂
Özer ^[38]	450	CeO ₂ + TiO ₂
Avellanda ^[39]	450	CeO ₂ , kein/amorphes TiO ₂
Luo ^[40]	650	CeO ₂ , TiO ₂ , eine monokline Phase
Martos ^[41]	800/ 1200	CeO ₂ / CeO ₂ + TiO ₂
Verma ^[42]	450 - 600	CeO ₂ / >580 CeTi ₂ O ₆ , sonst amorph
Kidchob ^[43]	800	CeTi ₂ O ₆
Gionco ^[44]	450	CeO ₂ + TiO ₂
Vales ^[45]	350	CeO ₂ + TiO ₂ + CeTi ₂ O ₆
Divya ^[46]	500	TiO ₂
Rapsomanikis ^[47]	500	TiO ₂
Bayart ^[33]	950	Ce ₂ Ti ₂ O ₇

Tabelle 1: Aus Sol-Gel Synthesen erhaltene Cer-Titan-Oxid Gemische.

Für die unterschiedlichen Sol-Gel Synthesen werden die Temperaturen aus der Literatur kurz in Tabelle 1 zusammengefasst. Die genaue Vorgehensweise und welche Edukte benutzt werden, wird für diese Übersicht außer Acht gelassen. Es wird deutlich, dass es viele unterschiedliche Ansätze gibt, aus denen ebenso viele verschiedene Ergebnisse mit verschiedenen Kombinationen der Oxide berichtet werden.

Nicht nur die Temperatur spielt eine wichtige Rolle für die Kristallisation in diesem System, sondern auch die Stöchiometrie von Cer zu Titan, die in einem gewissen Bereich liegen muss, damit zum Beispiel das CeTi₂O₆ gebildet wird.^{[43], [45]} Genauso ist die Atmosphäre, in der die Materialien gesintert werden, ein ausschlaggebender Parameter, der zu der Phasenbildung beiträgt. Es ist zum Beispiel für die Bildung einer Phase mit Ce³⁺ und Ti³⁺ wichtig, die Synthese bzw. das Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre durchzuführen.^[41] Wie man in der Tabelle (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) erkennt, gibt es eine Vielzahl von Autoren, die die Sol-Gel Methode angewendet haben, um Komposite und Certitanate für die verschiedenen am Anfang genannten Anwendungen herzustellen. Die Anzahl der Kompositmaterialien überwiegt, was zusätzlich die Schwierigkeit aufzeigt, neben den hohen benötigten Temperaturen während der Festkörpersynthesen, ein phasenreines Certitanat herzustellen. Die Dünnschichtverfahren (ohne die aus den Sol-Gel Synthesen hergestellten Dünnschichten) umfassen die Sputterdeposition und die gepulste Laserdeposition. Azens et al. und Veszelei et al. haben Dünnschichten mit unterschiedlichen Cer-/Titanverhältnissen mittels Sputterdeposition hergestellt, um sie auf die Li-Insertionsfähigkeit für elektrochrome Anwendung zu untersuchen, mit dem

Fokus auf die optischen Eigenschaften vor und nach der Insertion.^{[29],[30],[48]} Auch Janke et al. testeten Dünnsfilme dieses Systems als elektrochromes Material.^[31] Diese Filme wurden ausgehend von metallischen Targets hergestellt. Ein Diffraktogramm zeigt die amorphe Natur des $\text{CeO}_{2-x}\text{TiO}_2$ -Dünnsfilms in einer GI-XRD Messung mit einem erhöhten Untergrund zwischen $2\Theta = 2^\circ$ und $2\Theta = 38^\circ$. Liu et al. untersuchten die photokatalytischen Eigenschaften der gesputterten Dünnsfilme, die ausgehend von oxidischen Targets in einem Sauerstoff/Argon-Gemisch hergestellt wurden.^[32] Ohne die Substrate zusätzlich zu heizen, erreichten sie eine Temperatur von bis zu 150°C . Die gemischten Dünnsfilme zeigen keine ausgeprägten Ramanbanden, woraus geschlossen wurde, dass die Filme amorph sind. Nur ein etwas erhöhter Untergrund bei ca. 579 cm^{-1} wurde identifiziert, der genau zwischen den Banden von TiO_2 (636 cm^{-1}) und CeO_2 (460 cm^{-1}) liegt, was als eine schwach ausgeprägte Struktureinheit bestehend aus einer Ti-O-Ce Bindung gedeutet wird. Eine Certitanatphase wurde in TEM-Messungen bestätigt und wird als „Brücken-Phase“ zwischen TiO_2 und CeO_2 interpretiert. Erklärt wird die Existenz der Certitanatbrücke durch die kaum mögliche Mischung oder Dotierung der Oxide auf Grund der unterschiedlichen Kristallstrukturen. Bayart et al. haben von einem gemischten Oxidtarget (1:1) mittels gepulster Laserdeposition Dünnsfilme hergestellt.^[33] Die Substrate wurden auf 900°C geheizt und das Abkühlen nach der Abscheidung musste unter kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt werden, um die Certitanatphase $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ zu erhalten. In den Filmen wurden dennoch zusätzliche Nebenphasen (CeO_2 und CeTi_2O_6) mittels Röntgendiffraktion identifiziert und die ferroelektrischen Eigenschaften wurden untersucht. Alles in Allem wird deutlich, dass ohne hohe Temperaturen und trotz Durchmischung auf molekularer/atomarer Ebene (Sol-Gel, Mischen im Plasma) eine Synthese von Certitanaten häufig in Gemischen aus diesen und den binären Oxiden endet. Dennoch ist das Materialsystem für die genannten Anwendungen ein vielversprechender Kandidat. Insbesondere lag der Fokus in der letzten Zeit stark auf der Anwendung als Trägermaterial für Katalysatoranwendungen, wobei festgestellt wurde, dass das CeO_2 - TiO_2 Gemisch nicht rein als Träger fungiert, sondern auch wichtig für die Katalysereaktion ist und zusätzlich thermisch stabiler als das reine Ceroxid ist.

2.2 Amorphe Festkörper

Die folgenden Ausführungen sind aus den Büchern der Festkörperphysik von Hunklinger und Ibach-Lüth entnommen.^{[49],[50]}

Die (atomare) Struktur amorpher Festkörper kann nicht wie bei kristallinen Materialien mit einer Basis an Atomen, die mit einem Gittervektor ein periodisches Gitter aufbauen, beschrieben werden. Es gibt keine Fernordnung der Atome, aber eine Nahordnung über einige Atomradii, die je nach beteiligten Atomen z.B. auch tetraedrisch sein kann, wie z.B. in amorphem Silizium. Trotz der Nahordnung in einem amorphen Material ist es wahrscheinlich, dass Bindungslängen und Bindungswinkel in einem gewissen Bereich streuen. Dies hat nicht nur Einfluss auf die Eigenschaften, auch die Beschreibung der Materialien muss gegebenenfalls anders erfolgen. Defekte können zum Beispiel nicht wie in kristallinen Materialien beschrieben werden, auch wenn es hier viele Hohlräume, vergleichbar mit Leerstellen gibt. Abgesehen von Hohlräumen sind häufig ungesättigte Bindungen („Dangling Bonds“) der dominierende Defekt in amorphen Festkörpern. Die Dangling Bonds sind vor allem in tetraedrisch koordinierten Materialien in hoher Konzentration vorhanden. Im amorphen Silizium gibt es $10^{19} - 10^{20}$ offene Bindungen pro cm^3 . In Silizium kann man diese hohe Konzentration von freien Bindungen durch Wasserstoff absättigen, wodurch auch das anschließende Dotieren dieses Materials mit anderen Metallen erst sinnvoll wird. Folglich können die Herstellungsmethode und die Bedingungen während der Präparation einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Materialien haben. Kleine Abweichungen (z.B. Sauerstoffpartialdruck) während der Abscheidung eines Dünnsfilms bringen eine gewisse intrinsische Schwankungsbreite der Filmstruktur, der Materialzusammensetzung und folglich der Eigenschaften mit sich. Dies kann sich zum Beispiel in unterschiedlichen Defektdichten und Hohlräumen oder unterschiedlich großen nanokristallinen Bereichen äußern. Diese defektreichen Materialien haben aus thermodynamischer Sicht eine erhöhte Freie Enthalpie und können somit als metastabil betrachtet werden. Wie schon beschrieben spielt in dem Material nicht nur die fehlende Fernordnung der Struktur eine wichtige Rolle, sondern auch die „Dangling Bonds“, die bei oxidischen Materialien zusätzlich durch Unterstöchiometrie des Sauerstoffs generiert werden können. Dies sollte zusätzlich die Freie Enthalpie des Systems erhöhen und einen großen Einfluss auf die Eigenschaften haben. Auf der anderen Seite kann der genaue Sauerstoffgehalt bzw. die Unterstöchiometrie häufig nicht exakt über den Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden, woraus eine zusätzliche

Schwankungsbreite der Konzentration der offenen Bindungen entsteht, was wiederum die gemessenen Eigenschaften beeinflusst. Bringt man entsprechende Energie in Form von Temperatur in das System ein, werden solche amorphen und nichtstöchiometrischen Materialien anfangen zu kristallisieren und zu oxidieren, um zum Beispiel die (strukturellen/ chemischen) Defekte zu minimieren und in ein neues, tieferliegendes Minimum (der Freien Enthalpie) zu kommen (vgl. Abb. 1).

Die Kristallisation amorpher Materialien oder das Wachstum von Nanokristalliten spielt eine Rolle, wenn genug Energie in das System gegeben wird. Bevor ein Material kristallisiert, müssen ein oder mehrere Kristallisationskeime gebildet werden, von denen die Kristallisation und die Ausbildung einer Struktur ausgeht. Häufig findet die Bildung an Grenzflächen, Verunreinigungen oder schon vorhandenen Nanokristalliten in dem Material statt. Je nach Material und Kristallisationskeim wird die Mikrostruktur durch das unterschiedlich schnelle Wachstum verschiedener Fassetten beeinflusst. In den meisten Fällen entstehen polykristalline Materialien, bestehend aus unterschiedlich großen Körnern, die miteinander über Korngrenzen verknüpft sind. Die Kristallisation und das Wachstum können über die Temperatur, die Abkühlrate und andere äußere Faktoren wie die Atmosphäre gesteuert werden. In einem amorphen Dünnschichtmaterial gibt es viele Kristallisationskeime. Allein das Substrat, auf dem die Schicht aufgebracht ist, ist ein möglicher Ausgangspunkt für die Kristallisation (epitaktisches Wachstum). Genauso könnte ein natives Oxid, das sich auf der Oberfläche durch Sauerstoff aus der Atmosphäre gebildet hat, der Startpunkt der Kristallisation sein.

2.3 Transportmechanismen

2.3.1 Elektronen im Festkörper

Elektronen bestimmen den elektronischen Ladungstransport in kristallinen Materialien. Der Transport kann mit unterschiedlichen Modellen für verschiedene Materialklassen beschrieben werden. In Metallen ist es meist ausreichend, das Modell des freien Elektronen-Gases in der Ein-Elektronen-Näherung zu betrachten. Ein Elektron bewegt sich entlang eines konstanten Potentials, bis es am Rand der Probe auf eine Potentialbarriere trifft, die das Verlassen der Probe verhindert. Die Energie die nötig ist, dass ein Elektron die Probe verlassen kann, nennt man Austrittsarbeit Φ . Die Austrittsarbeit ist die Energie zwischen der Fermi-Energie E_F

und dem Vakuumniveau. Bis auf die Beachtung des Pauli-Prinzips, da Elektronen Fermionen sind, ist die Beschreibung als ein Gas möglich, da die Elektronen näherungsweise nur wenig mit den Atomrümpfen wechselwirken und sich daher nur in einem abgeschwächten Coulombpotential bewegen (Pseudo-Potential). Die delokalisierten s-Elektronen verhalten sich folglich wie ein Gas. Mit der Schrödinger Gleichung können die Energieeigenwerte freier Elektronen berechnet werden und man erhält eine quadratische Abhängigkeit der Energie von dem Wellenvektor k . Die elektronische Zustandsdichte kann durch Integration der möglichen Zustände bestimmt werden. Sie ist proportional zu \sqrt{E} und $m^{3/2}$. Nachdem die Zustandsdichte nun bekannt ist, müssen die Ladungsträger auf diese Zustände mit der Fermi-Dirac-Verteilung verteilt werden:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, mit der die Zustände im thermischen Gleichgewicht besetzt sind. μ ist hierbei das chemische Potential, das die Änderung der freien Energie nach der Teilchenzahl beschreibt. Die Energie, bis zu der alle Zustände komplett gefüllt sind, wird als Fermi-Energie bezeichnet. Bei 0 K ist die chemische Energie gleich der Fermi-Energie. Diese ist somit durch die Elektronendichte n bestimmt, die durch Integration über alle Zustände berechnet werden kann. n ist proportional zur Masse und zur Fermi-Energie. Bei 0 K sind also alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt und die darüber liegenden sind leer. Das Konzept des freien Elektronengases in Metallen kann durch ein periodisches Potential, das die Bewegung der Elektronen beeinflusst, ergänzt werden. Die Lösung der Schrödinger Gleichung für ein periodisches Potential sind ebene Wellen, die mit einem gitterperiodischen Modulationsfaktor $u_k(r)$ multipliziert werden, woraus sich die Bloch-Funktionen ergeben: $\psi_k(R) = u_k(r) \cdot e^{ik \cdot r}$. Aus den Eigenschaften der Bloch-Funktion kann man ableiten, dass sich die Wellenfunktionen der Elektronen und deren Eigenwerte im k -Raum periodisch wiederholen und man somit nur die 1. Brillouin Zone betrachten muss. Diese Lösung der Schrödinger Gleichung mit der Annahme eines periodischen Potentials führt direkt zu der Entstehung von Energiebändern und verbotenen Zonen, den Bandlücken, die sich auch speziell an den Rändern der Brillouin-Zone ausbilden. Ein Modell, das den vorigen Überlegungen folgt, wurde 1900 von Drude genutzt, um eine Theorie für die elektrische Leitfähigkeit von Metallen aufzustellen. Aus der Theorie kann das Ohm'sche Gesetz und das Wiedemann-Franz-Gesetz abgeleitet werden. Die Bewegung der Elektronen als

freie Gasteilchen, wird durch eine thermische Geschwindigkeit v_{th} und das Stoßen mit den Atomrümpfen beschrieben. In die Bewegungsgleichung gehen die Driftgeschwindigkeit und die Relaxationszeit ein. Ein Term besteht aus einer Reibungskraft und der zweite beinhaltet die vom Feld bewirkte zusätzliche Beschleunigung. Definiert man die Beweglichkeit als $\mu = e \cdot \tau / m$ und n als Elektronendichte erhält man für die Stromdichte $j = n \cdot e \cdot \mu \cdot E$ und somit die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$. Die elektrische Leitfähigkeit ist folglich von zwei Materialparametern, der Elektronendichte (bzw. Ladungsträgerdichte) und der Relaxationszeit, abhängig. Da hier alle Elektronen betrachtet wurden, liegt es nahe, die Fermi-Dirac-Verteilung mit einzubeziehen, was im Endeffekt zu dem gleichen Ergebnis führt. Der größte Unterschied der beiden Ansätze ist die genaue Definition der Relaxationszeit der Elektronen an der Fermi-Fläche, wohingegen die Relaxationszeit bei Drude als Stoßzeit aller Elektronen mit den Atomrümpfen betrachtet wird. Da die Relaxationszeit maßgeblich von der Streuung der Elektronen abhängig ist und somit der Transport dadurch beeinflusst wird, werden im Folgenden die wichtigsten Streueffekte benannt. Zunächst gibt es die Streuung an Defekten (statische Gitterstörungen), die elastisch vonstatten geht, wodurch sich die Richtung aber nicht der Betrag des Wellenvektors ändert. Ein zweiter Mechanismus ist die Streuung an Phononen, die inelastisch ist, wobei die Elektronenenergie durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons kaum beeinflusst wird. Schließlich gibt es noch die Möglichkeit der Elektron-Elektron Streuung, die aber durch die Abschirmung des Coulomb-Potentials und auf Grund des geltenden Pauli-Verbots relativ stark unterdrückt ist.

Für eine empirische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit reicht es aus eine mittlere Stoßzeit der Elektronen mit Störungen zu definieren. Die Leitfähigkeit ist also von den Streuprozessen, die in dem System vonstatten gehen, abhängig. Das heißt, dass die elektrische Leitfähigkeit typischerweise von zwei Termen dominiert wird, einer für die Defektstreuung und ein anderer für die Streuung an Phononen, durch die thermische Bewegung des Gitters. Man kann also eine effektive Streuzeit τ (Summe der Kehrwerte der Phononenstreuzeit τ_{Gitter} und Störstellenstreuzeit $\tau_{Defekte}$) der Elektronen bestimmen, mit der der temperaturabhängige Widerstandsverlauf $\rho(T)$ beschrieben werden kann. Dieser empirische Ansatz zur Beschreibung der Bewegung von Elektronen im kristallinen Festkörper wird als Matthiesensche Regel bezeichnet.

$$\varrho = \frac{m}{ne^2\tau} = \varrho_{\text{Gitter}} + \varrho_{\text{Defekte}} = \frac{m}{ne^2\tau_{\text{Gitter}}(T)} + \frac{m}{ne^2\tau_{\text{Defekte}}} \quad (2)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist zum Großteil von der Stoßzeit bestimmt, die, wie zuvor beschrieben, von der Streuung der Elektronen mit Defekten und Phononen abhängt. Die Beweglichkeit nimmt erst stark mit der Temperatur zu (Streuung an Dotieratomen/ Rutherfordstreuung), durchläuft ein Maximum zwischen 50 K und 100 K und nimmt dann wieder stark ab (Streuung an akustischen Phononen).

Die thermische Leitfähigkeit ist in Metallen ebenfalls auf die Bewegung von Elektronen zurückzuführen. Der relevante Streuprozess bei tiefen Temperaturen ist die Streuung an Defekten, woraus eine konstante mittlere freie Weglänge resultiert und die thermische Leitfähigkeit proportional zur Temperatur ansteigt. Mit steigender Temperatur wird die Phononenstreuung wieder relevant, die thermische Leitfähigkeit durchläuft ein Maximum und geht dann bei Metallen in eine Sättigung bei einem nahezu konstanten Wert über (bei über 100 K). Bei Legierungen oder stark verunreinigten Metallen kann die Defektstreuung der Elektronen so stark sein, dass diese nicht mehr zum Wärmetransport beitragen können und die Wärme nur noch über Phononen transportiert werden kann. Dies resultiert in einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit solcher Materialien, was wiederum auch an der Phononen-Elektronen Streuung liegt, die ein sehr effektiver Streumechanismus ist.

Bei Ionen- oder Molekülkristallen wird eine andere Theorie, die der stark gebundenen Elektronen, angewendet (Tight Binding Theorie). Man geht davon aus, dass sich die Elektronen in der Nähe der Atomrümpfe befinden. Das Potential, in dem sich die Elektronen bewegen, ist in diesem Fall durch ein Potential eines freien Atoms und durch ein Störpotential definiert. Das Störpotential modifiziert das Coulombpotential der Atome entlang derer sich das Elektron bewegt. Für die Berechnung der Energiewerte benutzt man wiederum Bloch-Wellen und nimmt an, dass der Überlapp der Wellenfunktionen klein ist und der Eigenwert des Atoms bekannt ist. Der erste Teil (α) beschreibt die Verschiebung des Energieeigenwertes des Aufatoms durch die Nachbarn. Der zweite Beitrag (β) beschreibt die Energieänderung durch den Überlapp der Wellenfunktion des Aufatoms mit denen der anderen Atome. Da hier stark gebundene und lokalisierte Elektronen betrachtet werden, ist es ausreichend nur die Nachbaratome zu betrachten. Die Größe β ist durch die Anzahl der Nachbaratome, durch das Störpotential und den Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt. Der Überlapp ist wiederum abhängig von der Bin-

dungsart und der Kristallstruktur. Schon für ein einfach kubisches Gitter ergibt die Lösung der Energiewerte, dass sich durch die Wechselwirkung mit den Nachbarn aus diskreten Energieniveaus von isolierten Atomen ein energetisch abgesenktes Band bildet. Die Absenkung wird durch den ersten Parameter α und die Breite der Bänder durch β bestimmt. Aus der Entwicklung der Dispersionsrelation am Γ -Punkt und den Vergleich mit der Dispersionsrelation für freie Elektronen erkennt man, dass sich die Elektronen in diesem Kristall wie freie Elektronen mit einer effektiven Masse m^* ($\propto 1/\beta$) verhalten. Mit der Theorie der stark gebundenen Elektronen kann man folgern, dass die Energiebänder nicht unbedingt durch die Periodizität eines Gitters hervorgerufen werden. Man kann diese Überlegungen folglich auch auf amorphe Materialien übertragen, da nur die Nachbaratome eines Bezugsatoms und deren Wechselwirkungen für die Berechnung nötig sind. Deshalb gibt es auch in amorphen Festkörpern, die kein periodisches Gitter haben, Energiebänder und verbotene Bereiche. Eine genauere Beschreibung der elektronischen Zustände von amorphen Materialien folgt später. Mit Hilfe der Beschreibung des Bändermodells können Festkörper als Metall oder Isolator klassifiziert werden. Grundsätzlich stellt sich für die Beschreibung des Ladungstransport die Frage, in wie weit die Bänder gefüllt sind, da volle Bänder nicht zum Transport beitragen können. In einfachen Metallen mit einem Elektron pro Atom (N Elektronen bei $2N$ Zuständen) ist es typischerweise so, dass das Leitungsband halb gefüllt ist und die Fermi-Energie im Leitungsband liegt.

Bei einer geraden Anzahl Elektronen¹ bleibt das obere Band leer und das Valenzband ist voll gefüllt, was typisch für Isolatoren ist. Das ist auch der Fall bei Halbleitern, z.B. bei Silizium gibt es vier Elektronen pro Atom und zwei Atome in der Elementarzelle. Bei 0 K sind auch Halbleiter wie Silizium Isolatoren. Der Unterschied zu Isolatoren liegt in der kleineren Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Wenn die Bandlücke klein genug ist, ist es möglich, Elektronen durch (z.B. thermische) Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, in dem sich Elektronen bewegen können. Die fehlenden Elektronen im Valenzband werden als Löcher bezeichnet, die sich ebenfalls im Valenzband bewegen können und zum Ladungstransport beitragen. Man darf Löcher aber nicht als klassische positive Ladungsträger betrachten. Der Wellenvektor des Lochs ist $k_p = -k_n$, wo-

¹Natürlich gibt es auch zweiwertige Metalle, bei denen in dieser Betrachtung das Leitungsband vollständig gefüllt wäre und somit nicht leitfähig sein könnte. Da die Dispersionskurven aber nicht nur eindimensional verlaufen, können die Dispersionskurven in der drei- oder zweidimensionalen Betrachtung in einer anderen Richtung dennoch überlappen, wodurch teilweise gefüllte Bänder entstehen.

bei k_n der Wellenvektor des Elektrons ist. Es ist ebenfalls möglich, dass ein Loch an die Valenzbandkante wandert, indem ein Elektron einen niedrigeren, leeren Zustand besetzt, wodurch Energie frei wird. Also gilt auch für die Energien und die effektiven Massen der Teilchen $E_p(k) = -E_n(k)$ und $m^*_p = -m^*_n$. Legt man nun ein elektrisches Feld an, folgen die Löcher den Elektronen, da bei der Berechnung der Loch-Geschwindigkeit sowohl die Gradientenbildung als auch die Lochenergie ein negatives Vorzeichen haben, gilt $v_p(k_p) = v_n(k_n)$. Betrachtet man die Bewegungsgleichungen, erkennt man, dass sich das Loch nach außen wie ein Teilchen mit positiver Ladung verhält und sich beim Stromtransport in die entgegengesetzte Richtung bewegt. Das heißt, die Beiträge der Löcher und der Elektronen addieren sich zum Stromtransport.

2.3.2 Halbleiter

Halbleitende Materialien werden phänomenologisch durch ihre spezifischen Widerstände ($10^{-4} \Omega\text{m} - 10^7 \Omega\text{m}$) charakterisiert. Sie liegen zwischen denen von Metallen und Isolatoren, wobei Halbleiter am absoluten Nullpunkt ebenfalls Isolatoren sind. Das liegt an der Besetzung der Bänder. Das Valenzband (VB) ist bei 0 K vollständig gefüllt, wohingegen das Leitungsband (LB) leer ist. Bei Temperaturen über 0 K werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband thermisch angehoben, wodurch halbleitende Materialien leitfähig werden. Dies ist möglich, wenn die Energie der Temperatur größer als die Bandlücke ($E_g = E_L - E_V$) zwischen der VB-Oberkante (E_V) und LB-Unterkante (E_L) ist. Elektronen können ebenfalls durch das Bestrahlen mit Licht aus dem VB in das LB angeregt werden. Eine weitere Eigenschaft der Bandlücke ist, dass es einen direkten Übergang (Valenzbandminimum und Leitungsbandmaximum am Γ -Punkt) oder einen indirekten Übergang geben kann. Die Größe und die Art der Bandlücke kann mittels optischer Absorption gemessen werden, wobei es zu einer Anregung eines Elektrons aus dem VB in das LB kommt (Interband-Übergang). Der Übergang erfolgt immer vertikal, da der Photonenimpuls vernachlässigbar klein ist. Die Energie der Photonen muss entsprechend größer als die Bandlücke sein, damit die Anregung vonstatten geht, was man auch an einem steilen Anstieg der Absorption (Absorptionskante) in einem Absorptionsspektrum erkennen kann. Bei indirekten Halbleitern ist für einen Übergang zusätzlich zu einer ausreichend großen Photonenenergie ein Phonon nötig, damit nicht nur die Energie, sondern auch der Quasiimpuls erhalten bleibt. Da in diesem Fall drei Teilchen beteiligt sind, ist die Wahrscheinlichkeit

für diesen Prozess deutlich geringer und somit auch die Absorption kleiner als bei direkten Übergängen. Nicht nur die Bandlücke ist wichtig für den Ladungstransport, es sollte die gesamte Bandstruktur betrachtet werden. Dazu gehört auch die effektive Masse der Ladungsträger, die von der Bandkrümmung abhängt und im Bereich der Extrema nahezu konstant ist. Je nach Kristallrichtung kann es unterschiedliche effektive Massen geben, aber auch die Bandposition variiert die effektive Masse der Teilchen. Dies wird deutlich bei der Betrachtung von Löchern im VB, wo am Γ -Punkt üblicherweise mehrere Bänder entartet vorliegen. Diese besitzen eine unterschiedliche Krümmung, was zu unterschiedlichen effektive Massen führt (schwere, leichte Löcher und abgespaltene Löcher auf Grund von einem abgesenkten Band). Nicht nur die Art der Ladungsträger und ihre effektive Masse, sondern auch die Ladungsträgerdichte (n für Elektronen und p für Löcher) ist ein wichtiger Parameter, der in die Leitfähigkeit eingeht:

$$\sigma = e \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (3)$$

Bei dem typischen Bandtransport ist die Ladungsträgerdichte stark temperaturabhängig und somit auch die Leitfähigkeit. Bei der intrinsischen Leitung sehr reinen Proben werden Elektronen in das LB angeregt (thermisch oder optisch) und Löcher werden im VB erzeugt. Die Ladungsträgerdichte erhält man durch Integration des Produkts der Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit. Betrachtet werden oft nur die Bandextrema, weshalb man für die Zustandsdichten der beiden Bänder, die des freien Elektronengases nutzen kann und die Masse der freien Elektronen durch die effektive Masse ersetzt. Außerdem muss gelten, dass in der Bandlücke keine Zustände existieren. Durch die Bedingung der Ladungsneutralität lässt sich zeigen, dass die Fermi-Energie bei intrinsischen Halbleitern bei 0 K in der Mitte der Bandlücke liegt. Ist der Abstand zu den Bandkanten größer als $k_B T$, kann die Fermi-Funktion durch eine Boltzmann-Verteilung ersetzt werden. Die Lösung für die Ladungsträgerbesetzung im Band ergibt eine exponentielle Abhängigkeit von dem Abstand zwischen Bandkante und Fermi-Energie (E_F), mit der effektiven Zustandsdichte als Proportionalitätsfaktor. Das Produkt von n und p ist unabhängig von E_F und nur abhängig von der Bandlücke und den effektiven Massen. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von E_F kann man die Ladungsneutralitätsbedingung $n = p$ nutzen und erhält für die Fermi-Energie:

$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{3}{4} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right) \quad (4)$$

Bei 0 K ist die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke. Die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie ist in diesem Fall (große Bandlücke) meist vernachlässigbar klein.

Zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte werden Halbleiter häufig dotiert, was bei vierwertigen Atomen wie Silizium mit fünfwertigen Donatoratomen (P, Sb, As) oder dreiwertigen Akzeptoratomen (B, Al, Ga) erreicht wird. Die Ionisierungsenergien der Elektronen aus den Donatorniveaus bzw. in die Akzeptorniveaus liegen im Bereich einiger 10 meV und die Zustände befinden sich in der verbotenen Zone der Bandlücke. Die Energie der Niveaus liegt ungefähr in dem Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur, also liegen die Donatoren/ Akzeptoren in diesem Fall ionisiert vor. Wenn diese Energie sehr klein ist im Vergleich zur Bandlücke, werden die Niveaus als flach bezeichnet. Die Ladungsträgerdichte von dotierten Halbleitern setzt sich aus der Anregung von Ladungsträgern aus dem VB in das LB und vor allem der Anregung von den Störstellen in das LB zusammen. Man kann dieselben Gleichungen wie für intrinsische Halbleiter nutzen, wobei die Ladungsneutralität ($n + n_A^- = p + n_D^+$) ebenfalls gelten muss. Für einen n-dotierten Halbleiter werden zunächst die im Vergleich wenigen Akzeptor-Niveaus kompensiert und weitere Ladungsträger der ionisierten Donatoren in das Leitungsband angeregt.

$$\frac{n(n_A + n)}{n_D - n_A - n} = N_L \cdot e^{-E_D/(k_B T)} \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich in vier Bereiche einteilen. Die Fermi-Energie liegt bei sehr tiefen Temperaturen auf den Donatorniveaus (Kompensationsbereich) und die Ladungsträgerdichte nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Die Aktivierungsenergie entspricht in diesem Fall dem Abstand E_D zwischen dem Donatorniveau und dem LB. Bei steigender Temperatur verschiebt sich die Fermi-Energie in die Mitte zwischen Donator und LB Kante (Störstellenreserve) während die Ladungsträgerdichte weiter zunimmt und die Akzeptordichte übertrifft $E_A = E_D/2$. Bei einer weiter steigenden Temperatur bewegt sich die Fermi-Energie weiter nach unten, wobei die Ladungsträgerkonzentration temperaturunabhängig ist und nur von der Störstellenanzahl bestimmt wird. Dies ist der Fall wenn alle Ladungsträger aus dem Störstellenband angeregt sind aber noch keine intrinsische Leitfähigkeit vorliegt. Bei noch höheren Temperaturen, fängt die intrinsische Leitfähigkeit an eine Rolle zu spielen und die Fermi-Energie liegt wieder in der Mitte der Bandlücke. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt wie bei intrin-

sischen Halbleitern exponentiell mit der Temperatur zu, da ab dieser Temperatur Ladungsträger aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt werden können. Zur Bestimmung der Parameter (z.B. Ladungsträgerdichte) für die Beschreibung des Ladungstransports kann zum Beispiel der Hall-Effekt genutzt werden, der im Kapitel 3.2.5 beschrieben ist. Bei Halbleitern gilt, dass beide Ladungsträgerarten betrachtet werden müssen, wobei das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten den dominierenden Typ widerspiegelt. Dann sollte der Hall-Koeffizient von der Beweglichkeit und Temperatur unabhängig sein. Bei steigender Temperatur fällt er dagegen exponentiell ab auf Grund des starken Anstiegs der Ladungsträgerkonzentration durch die Eigenleitung.

2.3.3 Amorphe Halbleiter

Amorphe Halbleiter weisen genauso wie kristalline Materialien Bandstrukturen und Bandlücken auf, da diese hauptsächlich durch die Nahordnung gebildet werden, die auch im amorphen Zustand vorhanden ist (Theorie der fest gebundenen Elektronen/ Tight Binding). Der Unterschied ist zum einen die fehlende Fernordnung und zum anderen die leicht unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel zwischen den Atomen. Auf Grund dessen hat die Bandlücke keine abrupten Grenzen zwischen den Bändern und der verbotenen Zone, sondern fällt langsam ab. Dieses Abklingen entsteht durch das exponentielle Abfallen der Zustandsdichte („band tails“). Daraus kann bei einer sehr starken Unordnung eine räumliche Lokalisierung der Elektronen in Zuständen (Anderson Lokalisierung) resultieren, die räumlich getrennt sind (kein Überlapp der Wellenfunktionen). Nach Mott kann ein Schema mit delokalisierten Zuständen, lokalisierten Zuständen und einer Beweglichkeitskante (Differenz der Energie der lokalisierten und delokalisierten Zustände) aufgestellt werden. Diese kann man für beide Bänder, also VB und LB definieren, woraus eine Beweglichkeitslücke resultiert. Der Unterschied zu der klassischen Bandlücke besteht darin, dass es in der Mitte der Beweglichkeitslücke Defektzustände gibt, die zum Beispiel von ungesättigten chemischen Bindungen herrühren und eine breite Energieverteilung haben. Diese hat wiederum Einfluss auf die Lage des Fermi-Niveaus und somit auch auf die elektrische Leitfähigkeit und den Transportmechanismus. Allerdings ist es sowohl experimentell als auch theoretisch schwer, die genaue Form der Zustandsdichte zu beschreiben. Das heißt, die Transportmechanismen können häufig nur aus experimentell gewonnenen Daten abgeschätzt werden. Der Ladungstransport ist abhängig von der Position der Fermi-

Energie,^{[51],[52]} die wiederum auch temperaturabhängig ist. Liegt die Fermi-Energie über der Beweglichkeitskante, verhält sich der amorphe Festkörper metallisch. Dies kann zum Beispiel bei 0 K der Fall sein. Steigt die Temperatur, gibt es den sogenannte Mott-Anderson Übergang oder Metall-Isolator Übergang, wodurch der Transport dann thermisch aktiviert stattfindet. Der Ladungstransport in amorphen Materialien, wenn die Fermi-Energie in der Region der lokalisierten Zustände liegt, wird dann entweder durch eine thermische Aktivierung der Ladungsträger in die delokalisierten Zustände erreicht oder durch aktiviertes Hopping von Ladungsträgern über die lokalisierten Zustände. Beides führt zu einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Der Transport bei hohen Temperaturen erfolgt durch aktivierte Elektronen über die delokalisierten Bandzustände oberhalb der Beweglichkeitskante E_L^b und ist vergleichbar mit dem in kristallinen Halbleitern. In diesem Fall sollte die Ladungsträgerdichte temperaturabhängig sein. Der Übergang von lokalisierten zu delokalisierten Zuständen in Halbleitern kann zum Beispiel durch eine erhöhte Dotierkonzentration erreicht werden, was sich aber in einer insgesamt schwächeren Temperaturabhängigkeit äußert. Die Leitfähigkeit in den ausgedehnten Zuständen zeigt einen exponentiellen Zusammenhang mit der Temperatur:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(E_L^b - E_F)/k_B \cdot T} \quad (6)$$

In σ_0 steckt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit, die in diesem Fall als temperaturunabhängig betrachtet wird. $E_L^b - E_F = E_A$ entspricht der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie E_A . Die experimentell bestimmten Größen wie E_A und σ_0 sind nicht einfach zu interpretieren, da in ihnen sehr viele den Transportmechanismus beeinflussende Faktoren beinhaltet sind. Bei erhöhten Temperaturen tragen Elektronen aus einer breiten Energieverteilung zur Leitfähigkeit bei, was σ_0 durch die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. Verringert man die Temperatur, kann es zu Übergangsbereichen von der Leitung in ausgedehnten Zuständen in eine Hopping-Leitung kommen, deren Interpretation schwierig ist. Um genaue Aussagen treffen zu können, müsste die Leitfähigkeit bei 0 K bekannt sein, was aber nur möglich ist, wenn die Fermi-Energie über oder in der Nähe der Mobilitätskante liegt. Zusätzlich kann es durch Temperaturänderung zu einer statistischen Verschiebung der Fermi-Energie kommen, was ebenfalls σ_0 und E_A beeinflussen kann, da zusätzlich ein temperaturabhängiger Faktor ζ mit betrachtet werden muss, der die Verschiebung aus-

drückt: $E_L^b - E_F = E_A - \zeta \cdot T$. Durch Extrapolation zu 0 K wird durch den Vergleich der Gleichungen deutlich, dass σ mit einem Faktor $\exp(\zeta/k_B)$ multipliziert wird. Unterschiedliche Aktivierungsenergien von ähnlichen Proben können zum Beispiel durch Dotierung, Präparationsbedingungen oder Temperaturbehandlungen/Belichtung erzeugt werden. Folgt man der Überlegung das σ_0 unabhängig von der Aktivierungsenergie ist, müssten alle $\ln(\sigma) - T^{-1}$ Darstellungen zu der gleichen minimalen Leitfähigkeit für $T \rightarrow 0$ führen. Dies wird im Allgemeinen aber nicht experimentell beobachtet, sondern σ_0 unterscheidet sich häufig von σ_{min} . Den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und σ_0 Wertepaaren kann man mit einem empirisch gefundenen Gesetz, der Meyer-Neldel-Regel,^[53] beschreiben. In der weiterführenden Literatur wird häufig folgender Zusammenhang zur Bestimmung der Meyer-Neldel-Energie E_{MNR} genutzt:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \cdot \exp(E_A/E_{MNR}) \quad (7)$$

Die Meyer-Neldel-Regel wurde für viele unterschiedliche Materialien (elektronisch und ionisch leitfähig) und Materialklassen (Oxide, Polymere) beobachtet und scheint ein universell gültiges Gesetz zu sein. Die häufigste und detaillierteste Beschreibung der Regel wurde anhand amorphem, hydriertem Silizium durchgeführt, in dem durch Belichtung des Materials die Fermi-Energie verschoben wird (Staebler-Wronski-Effekt^[54]), eine definitive, physikalische Beschreibung fehlt jedoch noch. Ausgehend von der Gleichung (7) muss jedoch gelten, dass der Temperaturkoeffizient proportional zu Aktivierungsenergie ist, was nicht aus dem aktivierten Verhalten definiert werden kann. Eine Erklärung für die Abhängigkeit könnte die Temperaturverschiebung der Fermi-Energie (und somit auch der Differenz von $E_L^b - E_F$) sein, die auch als „statistische Verschiebung“ bezeichnet wird. Dieses Verhalten konnte für eine gut gewählte Zustandsdichte für a-Si:H in dem Modell der statistischen Verschiebung der Fermi-Energie berechnet werden. Folglich sind nicht nur die Eigenschaften der elektronischen Zustände, sondern auch die Zustandsdichte in der Beweglichkeitslücke relevant. Insgesamt sind die experimentell gewonnen Größen, wie der präexponentielle Faktor und die bestimmte Aktivierungsenergie, in amorphen Halbleitern nicht immer klar zu interpretieren, um auf den Transportmechanismus zu schließen. Eine schon beschriebene Möglichkeit eindeutiger Ergebnisse zu erhalten wäre, in der Nähe des Metall-Isolator Übergangs Messungen zu machen, was aber auch nicht für alle Materialien möglich ist. Wie schon beschrieben ist der Ladungstransport über die ausgedehnten Zustände

nur bei hohen Temperaturen möglich, da mit abnehmender Temperatur die Konzentration der Elektronen in diesen Zuständen exponentiell abnimmt. Die Leitung bei tiefen Temperaturen erfolgt dann über einen Tunnelprozess zwischen lokalisierten Zuständen in den Bandausläufern, was man auch als „hopping Leitung“ kennt. Die lokalisierten Zustände mit einer Konzentration N_0 sind zufällig verteilt und haben eine Energieverteilung, die durch eine Zustandsdichtefunktion beschrieben werden kann. Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons ist abhängig von dem Abstand zweier Zustände und der Lokalisierungslänge α , die den exponentiellen Abfall der Wellenfunktion des Elektrons beschreibt. Der Vorfaktor beschreibt den Mechanismus der Wechselwirkung des Elektrons, der den Übertrag erlaubt, was typischerweise die Wechselwirkung mit einem Phonon ist. Wird ein Zustand höherer Energie besetzt, so muss ein Phonon mit entsprechender Energie mit dem Elektron wechselwirken, damit der Sprung stattfinden kann. Es können auch nur freie Zustände besetzt werden, deren Verteilung über die Fermi-Statistik gegeben ist. Je nach Temperatur gibt es zwei Möglichkeiten den Hopping-Mechanismus zu beschreiben. Bei mittleren Temperaturen (< 300 K) erfolgt der Transport über das „Nearest Neighbor Hopping“, also Tunnelprozesse zu dem lokal nächst gelegenen freien Platz ungeachtet der Energiedifferenz. Die Tunnelrate ist dann nur durch die Abstandsterme bestimmt und kann mit der Perkolationtheorie beschrieben werden. Dabei wird ein System mit lokalisierten Zustände betrachtet, deren Plätze verbunden sind. Ein kritischer Radius wird bestimmt, mit dem es einen kontinuierlichen Weg durch das System gibt. Dieser Radius kann dann in den Term der Sprungwahrscheinlichkeit eingesetzt werden, um die Mobilität, die Leitfähigkeit und die Diffusivität zu bestimmen. Diese langsamen Sprünge sind für den DC-Transport nötig und die Leitfähigkeit wird eine Funktion der Konzentration der lokalisierten Zustände:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(\gamma/(\alpha \cdot N_0^{1/3}))}, \quad (8)$$

mit $\gamma = 1,73 \pm 0,03$ und σ_0 ist ein konzentrationsunabhängiger Vorfaktor. Bei Systemen mit stark lokalisierten Zuständen ist der Faktor im Exponenten größer als eins. Da unterschiedlich hohe Potentialberge überwunden werden müssen, gibt es nicht mehr eine Aktivierungsenergie, sondern einen Mittelwert über alle Sprünge. Formal sieht die Leitfähigkeit dann genauso aus wie bei dem delokalisierten Transportmechanismus, bis auf die Aktivierungsenergie, die durch eine mittlere Energie ersetzt wird und den Vorfaktor, in den zusätzlich die Sprungwahrschein-

lichkeit mit eingeht. Die mittlere Aktivierungsenergie ist deutlich kleiner genau so wie der Vorfaktor σ_0 , da vor allem die Beweglichkeit ($< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) stark reduziert ist. Insgesamt ist damit auch die Leitfähigkeit im Vergleich zu dem Transport in delokalisierten Zuständen deutlich kleiner. Wird die Temperatur noch weiter verringert, werden energieabhängige Terme relevant und das Teilchen springt dann nicht mehr zu dem nächsten Nachbarn, sondern sucht sich zusätzlich ein energetisch günstiger gelegenen freien Zustand. Diesen Mechanismus nennt man dann nach Mott (und Davis) "Variable Range Hopping".^[55] Am häufigsten finden die Sprünge in der Nähe der Fermi-Energie statt, da an dieser Position viele freie und besetzte Zustände in einem kleinen Energiebereich zur Verfügung stehen. Der Transport kann ebenfalls mit der Perkolations-theorie beschrieben werden, nur dass hier zusätzlich die Energien der Plätze beachtet werden müssen. Für die Lösung muss angenommen werden, dass der Energiebereich schmal und die Zustandsdichte in dem Bereich nahezu konstant ist. Mit der Bestimmung der Distanz r , der Rate v und der Energie (aus der Ableitung der Rate nach der Energie) kann die Leitfähigkeit beschrieben werden mit:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(\tilde{T}_0/T)^{1/4}}, \quad (9)$$

$$\tilde{T}_0 = \frac{(4 \cdot \alpha)^3}{9\pi \cdot D(E_F) \cdot k_B}. \quad (10)$$

In der Konstanten \tilde{T}_0 ist die Zustandsdichte an der Fermi-Energie und die Lokalisierungslänge α der Zustandsdichte enthalten. Der Exponent $1/4$ gilt nur für die Annahme einer konstanten Zustandsdichte und eine dreidimensionale Bewegung, kann also für einen zweidimensionalen Transport oder eine andere Zustandsdichte abweichen. Auf Grund von langreichweitigen Elektron-Elektron Wechselwirkungen gibt es eine Lücke in der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie. Efros und Shklovskii haben eine parabolische Form der Funktion der Zustandsdichte vorgeschlagen, die durch Computer-Simulationen bestätigt wurde.^[51] Daher wird durch die sogenannte Coulomb-Lücke die Temperaturabhängigkeit des Variable Range Hoppings verändert:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(\tilde{T}_0/T)^{1/2}} \quad (11)$$

Diese bekannten Formeln (9 und 11) werden in der Literatur häufig genutzt um amorphe Halbleiter zu beschreiben, obwohl sie den Zustand nicht gut wiedergeben,

da die Zustandsdichte in amorphen Halbleiter häufig eine stärkere Abhängigkeit (exponentiell) von der Energie zeigt. Die parabolische Abhängigkeit wie von Efros und Shklovskii angenommen beschreibt ein Störstellenband eines leicht dotierten kristallinen Halbleiters gut.

Die Beschreibung des Ladungstransports von amorphen Halbleitern ist vor allem bei mittleren Temperaturen schwierig, bei denen es zu einem Überlapp der Mechanismen kommen kann, was die Interpretation der Daten schwierig macht. Das liegt zum einen daran, dass es häufig einen fließenden Übergang zwischen den Mechanismen gibt und zum anderen an der Präparation der amorphen Proben. Dies kann sich zum Beispiel an einer leicht unterschiedlichen Zusammensetzung oder einer variierenden Defektdichte widerspiegeln. Typische Defekte in amorphen Halbleitern sind nicht gesättigte Bindungen, speziell in tetraedrisch koordinierten Verbindungen wie amorphem Silizium. Die Defektzustände liegen meist in der Mitte der Energielücke und können sowohl als Donatoren als auch Akzeptoren wirken. Da die intrinsischen Defekte häufig in großer Zahl vorhanden sind, können sie die Dotierungen relativ einfach ausgleichen, weshalb das Fermi-Niveau folglich nicht beeinflusst wird und die Anzahl der Ladungsträger nahezu unverändert bleibt. Will man amorphe Halbleiter dotieren muss man zuerst die Defektzustände, also die freien Bindungen, absättigen (z.B. mit Wasserstoff, a-Si:H), wodurch die Zustände in das Valenzband geschoben werden und somit nicht mehr am Ladungstransport teilnehmen können. Eine andere Möglichkeit ist, eine sehr hohe Konzentration von Dotiermaterial in den amorphen Halbleiter einzubringen.

2.3.4 Nicht-Arrhenius-Verhalten

Abweichungen von einem linearen Verhalten in einer $\log(\sigma)$ gegen $1/T$ Auftragung können aus verschiedenen Gründen auftreten. Transportmechanismen bei tiefen Temperaturen, die nicht thermisch aktiviert sind, können zu einem Nicht-Arrhenius-Verhalten führen. Diese Mechanismen werden wie oben beschrieben als Hopping bezeichnet und oft auch bei hohen Temperaturen als Transportmechanismus angenommen. Dies ist aber in den meisten Fällen eine falsche Interpretation, da die Ladungsträger bei hohen Temperaturen nicht mehr von einem Zustand in den nächsten tunneln, sondern in delokalisierte Zustände angeregt werden.

Im Bild der Hopping-Theorie ist mit hohen Temperaturen typischerweise alles über 77 K (Stickstoff-Verflüssigung) gemeint. Weicht das Transport-Verhalten bei

„hohen“ Temperaturen dennoch von dem typischen Arrhenius-Verhalten ab, obwohl es thermisch aktiviert über die ausgedehnten Zustände stattfindet, wird eine andere Möglichkeit von Michel et al. beschrieben.^[56] Dabei werden die Ladungsträger im klassischen Sinne aus den Dotierniveaus (Elektronen in das LB und Löcher in das VB) thermisch in die ausgedehnten Bandzustände angeregt und der Transport findet nach Gleichung (3) statt. Die Mobilität μ ist in diesem Fall auch wie zuvor nur schwach von der Temperatur abhängig, was folglich nicht der Grund für eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten ist. Daher kann es nur die Ladungsträgerkonzentration in dem Band sein, die das Transportverhalten verändert. Es gibt dafür zwei Argumente, die durch eine Unordnung des Materials bestimmt werden. Zum einen kann es sein, dass die Elektronen/Löcher in dem Donator-/Akzeptor-Level eine breite Energieverteilung haben. Zum anderen ist es möglich, dass die Zustandsdichte der ausgedehnten Bandzustände einen exponentiellen Abfall bei niedrigen Energien zeigen. Beides führt zu einer nichtlinearen Verschiebung der Fermi-Energie, was eine „Nicht-Arrhenius“ Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zur Folge hat. Bestimmt man die Zustandsdichte mit einem Parameter, der die Verbreiterung der Donator-/Akzeptor-Level wiedergibt, erkennt man, dass je breiter die Energieverteilung ist, umso schwächer wird die Temperaturabhängigkeit der Konzentration der angeregten Ladungsträger. Dieses Verhalten wird durch die Annahme beschrieben, dass es eine Unordnung im Reservoir der Ladungsträger gibt (= Energie-Verteilung von Donator-/Akzeptorlevel), was zum Nicht-Arrhenius Verhalten führt, auch wenn das für den Transport zuständige Band geordnet vorliegt. Durch die Verbreiterung der Energieverteilung wird der Widerstand um Größenordnungen verändert und die Verbiegung wird stärker. Bei der Betrachtung der ausgeschmierten Zustandsdichte (durch einen Parameter δ ausgedrückt), kann man zeigen, dass wenn δ null ist, die Bandkanten nicht ausgeschmiert sind und sich das System nach Arrhenius verhält. Je größer δ wird, desto stärker fällt der Widerstand bei tiefen Temperaturen, was ebenfalls einem Nicht-Arrhenius-Verhalten entspricht. Dies kommt daher, dass der exponentielle Abfall in der Neutralitätsbedingung die Zustandsdichte modifiziert, was auch zu einer nichtlinearen Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie führt. Koos et al. haben an amorphen, hydriertem Kohlenstoff ebenfalls eine sich stetig ändernde Steigung in der Arrhenius Darstellung für die DC-Leitfähigkeit beobachtet.^[57] Dies wird erwartet, wenn die Verteilung der lokalisierten Zustände sehr breit ist und die Mobilitätskante nicht scharf ist. Dann ist es möglich, dass sich der dominierende Ladungstransport mit der Temperatur stark ändern kann. Auf

Grund verschiedener Möglichkeiten der Materialpräparation (z.B. Tempern/ Sintern), kann die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie unterschiedlich groß sein, wodurch strukturelle Unterschiede hervorgerufen werden und somit eine neue Bandstruktur/Position der Fermi-Energie entsteht. Bei dem Beispiel des amorphen Kohlenstoffs kann es je nach Präparation zu einer großen Änderung der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen kommen, wodurch das Verhältnis der Bindungsarten sp^2 zu sp^3 verschoben wird. Elektrische Eigenschaften werden dominiert von sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen deren π -Zustände näher an der Fermi-Energie liegen als die σ -Zustände der sp^2 und sp^3 Hybride. Die π -Zustände sind verbunden mit den Bandkanten des LB und des VB und tragen zu der Zustandsdichte der lokalisierten Zustände in der Bandlücke bei. Der Anteil der sp^2 Kohlenstoffatome bestimmt die optische Bandlücke und auch die Transporteigenschaften. Die Struktur, die eben auch durch die Präparation bestimmt wird, hat also einen großen Einfluss und kann mit den Eigenschaften des Materials korreliert werden. Die Interpretation der DC-Leitfähigkeit, die eine Biegung in der $\ln\sigma$ vs. $1/T$ Auftragung zeigt, ist schwierig, da der Prozess nicht eine einzelne Aktivierungsenergie zeigt. Dennoch wird angenommen, dass bei hohen Temperaturen der Transport durch Ladungsträger, die in die Bandausläufer oder an die Beweglichkeitskanten aktiviert werden, stattfindet. Zur besseren Interpretation wurden unterschiedliche a-C:H Proben hergestellt, die sich in der lokalen Struktur und im Wasserstoffgehalt unterscheiden. Dadurch wurden DC-Leitfähigkeiten bestimmt, die je nach Präparation über sieben Größenordnungen verteilt sind und nicht dem Arrhenius Gesetz folgen. Die Aktivierungsenergie wurde durch differenzieren der DC-Leitfähigkeit nach der Temperatur in jedem Punkt bestimmt und als Funktion der Temperatur dargestellt. Hier konnte ein Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur beobachtet werden, der aber auch von den Präparationsbedingungen abhängig ist. Eine größere Steigung wird mit einer stärkeren Verteilung der Barrieren verknüpft. Ab 500 K wird eine andere, größere Steigung beobachtet, die einen anderen Transportmechanismus anzeigt. Zusätzlich wurden Proben bei 620 K getempert, was die Leitfähigkeit aller Proben erhöhte und die Verbiegung etwas verringerte, dennoch konnten die meisten nicht mit dem Arrhenius-Gesetz ausgewertet werden. Bei hohen Temperaturen, wie in diesem Experiment, findet die Leitung durch aktiviertes Hopping von Ladungsträgern statt, die in die Bandausläufer angeregt werden und durch Ladungsträger, die über die Mobilitätskante in die ausgedehnten Zustände angeregt werden. Unter 500 K wird angenommen, dass es sich um Hopping in lokalisierten Zuständen in den Bandausläufern in der

Nähe der Bandkanten (LB und VB) handelt. Dieser Bereich wird mit folgender Gleichung beschrieben:^[58]

$$\sigma_{DC} = \sigma_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_F + w_1}{k_B \cdot T}\right) \quad (12)$$

Hieraus würde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit resultieren, daher wurden folgende Faktoren zusätzlich beachtet; Ausschluss einer statistische Verschiebung der Fermi-Energie und keine Temperaturabhängigkeit der Bandkanten. Die dritte Möglichkeit ist die Temperaturabhängigkeit der Hopping-Energie w_1 , die für 300 K und 500 K berechnet wurde. Werte im Bereich von 50 meV wurden erhalten, was eine Größenordnung zu klein ist, um die Änderung der Aktivierungsenergie zu beschreiben. Das Kubo-Greenwood Integral wurde genutzt, um die sich stetig ändernde Aktivierungsenergie zu beschreiben:

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(E) \frac{\partial f(e)}{\partial E} dE \quad (13)$$

$\sigma(e)$ ist die lokale Leitfähigkeit und $f(e)$ ist die Fermi-Funktion. In dieser Beschreibung muss die Arrhenius-Darstellung nicht linear sein und die Aktivierungsenergie entspricht einer gemittelten Energie ($\langle E - E_F \rangle_{av}$).

2.4 Crossed Beam Pulsed Laser Deposition

Die Beschreibung der Prozesse der gepulsten Laser Deposition sind dem Buch von Robert Eason^[59] entnommen, wobei Andre Gorbunoff, das Kapitel zu der „Crossed Beam PLD“ geschrieben hat. Die gepulste Laserdeposition (kurz engl. PLD) ist eine Methode zur Abscheidung dünner Filme. Je nach Prozessparameter (Targetmaterial, Hintergrundgas, Druck, Energie und Frequenz des Lasers) ist es mit der PLD möglich, thermodynamisch stabile Verbindungen aus einem Targetmaterial in einen Dünnsfilm zu überführen. Dies ist auch für komplexe Materialsysteme realisierbar, mit dem bekanntesten Beispiel des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.^[60] Die Abscheidung, wie im Folgenden beschrieben, ist aber per se ein Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem üblicherweise metastabile Phasen gebildet werden. Dies hängt mit der nichtlinearen Verdampfung des Targetmaterials zusammen. Als Target können Oxide, Metalle aber auch Polymere genutzt werden. Wichtig ist, dass die Targetmaterialien das Laserlicht absorbieren können. Die Entwicklung von UV-

Lasern (speziell der KrF Excimer-Laser mit 248 nm Wellenlänge^{II}) mit kurzen Pulsdauern hat es ermöglicht, so gut wie jedes Material zu verdampfen. Kann das Material folglich das meiste des Lichts absorbieren, wird ein Plasma erzeugt, das nach kurzer Zeit so dicht ist, dass kein weiteres Licht bis zum Target durchdringt. Das Plasma bleibt allerdings durch Multiphotonionisation und dem Effekt der inversen Bremsstrahlung stabil. In einem PLD Plasma können Temperaturen von 10000 K und Drücke bis zu 100 bar erreicht werden. Die Energie der Partikel, die sich auf dem Substrat abscheiden, ist von der Art der Partikel abhängig. In dem Plasma kann es Neutralteilchen/ Atome (5-10 eV), Ionen (10-1000 eV) und auch kleinere Cluster/ Moleküle (<5 eV) geben. Es kann auch zu Sputtereffekten auf dem Substrat kommen, was der Fall ist, wenn die ankommenden Teilchen eine hohe kinetische Energie haben. Um dies zu verhindern, wird die Ablation typischerweise mit einem Hintergrundgas durchgeführt, was zu Stößen zwischen den Teilchen im Plasma und den Gasteilchen führt, wodurch eine Energiegleichverteilung erreicht wird und der Sputtereffekt verringert wird. Die auf dem Substrat ankommenden Teilchen adsorbieren und je nach Größe der kinetischen Energie der Teilchen und der Substrattemperatur gibt es unterschiedliche Wachstumsmodi, die die Mikrostruktur beeinflussen. Folgende Modi sind typisch für die PLD: Inselwachstum, Schichtwachstum, gemischtes Wachstum (Stranski-Krastanov), Implantation und Subplantation. Für thermodynamisch stabile Materialien ist es häufig notwendig, das Substrat zu heizen, was den adsorbierten Teilchen Oberflächendiffusion ermöglicht. Hält man das Substrat bei niedrigen Temperaturen bzw. Raumtemperatur (kein aktives Heizen), so kann man den Abscheideprozess mit einer Art "Quenchen" vergleichen, da die ankommenden Teilchen nicht genug Energie haben, um sich auf der Oberfläche neu anzuordnen. Die Vorteile der PLD sind zum einen der Stöchiometrieerhalt (zumindest für schwere Elemente), die einfache Herstellung von Multischichtsystemen und gerätetechnische Aspekte wie eine Energiequelle außerhalb der Vakuumkammer. Zur Abscheidung stöchiometrischer Oxide ist es notwendig, Sauerstoff als Hintergrundgas zu nutzen. Die zwei wichtigsten Nachteile sind zum einen die kleine homogene Bedampfungsfläche (meist nur 1 cm²) und zum anderen die Ausbildung sogenannter Droplets (Schmelztröpfchen). Sie entstehen durch einen Rückstoß durch das Plasma auf die Targetoberfläche, die rau oder sogar aufgeschmolzen sein kann, wodurch größere Partikel herausgeschlagen werden und auf das Substrat gelangen können. Dies kann zum Beispiel mit rotie-

^{II}Ein Gaslaser bei dem das laseraktive Medium KrF ist und als angeregtes „Dimer“ (engl. Excited Dimer oder Excimer) bezeichnet wird.

renden Masken, die langsame Teilchen herausfiltern verhindert werden, wodurch aber auch die Abscheiderate insgesamt deutlich geringer wird.

Eine Erweiterung der Methode ist die Crossed-Beam PLD bei der zwei Targetmaterialien gleichzeitig abgeschieden werden können, um diese im Plasma zu mischen. Die genaue Funktionsweise und die Charakteristika dieser Methode werden in dem folgenden Abschnitt erläutert. Die Abbildung 2 zeigt eine schematische Skizze der CB-PLD Kammer. Der ankommende Laserstrahl wird durch einen halbdurchlässigen Spiegel aufgeteilt. Der direkte Teil strahlt in die Kammer und wird durch die Linse 1 auf das Target 1 fokussiert. Der zweite Strahl wird mit Hilfe von zwei Spiegeln um die Kammer gelenkt und durch die Linse 2 auf das zweite Target fokussiert. Zusätzlich werden zwei Blenden genutzt, um den direkten Weg von den Plasmen zum Substrat zu verdecken. Die beiden entstehenden Plasmen bzw. Targets sollten so nah beieinander sein, dass die Plasmen wechselwirken können und somit im Querschnittbereich eine hohe Plasmadichte herrscht. Durch das Zusammentreffen sollten sich die Impulse der Plasmen aufheben und ein resultierendes Plasma, das dann in Richtung des Substrat gelenkt wird, entstehen. Schwere Partikel werden auf Grund ihrer hohen Masse im Allgemeinen nicht abgelenkt und gelangen somit auch nicht auf das Substrat. Damit dieser Prozess vonstatten geht, kann man einerseits zwei gleiche Targets nutzen (symmetrische CB-PLD), andererseits ist es aber auch möglich, unterschiedliche Materialien zu verwenden, um Mischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen herzustellen (asymmetrische CB-PLD). Für den asymmetrischen Modus sollten die Plasmaflüsse durch die Laser-Fluenz (Energie pro Fläche in mJ/cm^2) auf den Targets gesteuert und ausgeglichen werden, damit das Querschnittplasma in die richtige Richtung gelenkt wird. Durch diese Wechselwirkung der Plasmen und Teilchen kommt es auch zu einer veränderten Energieverteilung, was einen großen Einfluss auf den Wachstumsmodus und somit auch die Schichteigenschaften haben kann. Im Vergleich zur direkten PLD sind die maximalen kinetischen Energien der Teilchen zwar abhängig von dem Targetmaterial, aber aus Messungen mit einer Langmuirsonde konnte nachgewiesen werden, dass sie auf bis zu 30% absinken können. Auch die mittleren kinetischen Energien, bestimmt aus der Verteilungsfunktion des Signals, haben in etwa noch 50% bis 75% der Energie verglichen mit der direkten PLD. Aus der Wechselwirkung und der daraus resultierenden geringeren kinetischen Energie folgt, dass die Sputterrate deutlich kleiner aber die Ionisation des Plasma erhöht ist. Die Methode der CB-PLD erlaubt als extremer Nichtgleichgewichtsprozess das Erzeugen erzwungener Mischungen, auch wenn die Materialien laut Phasendiagramm nicht

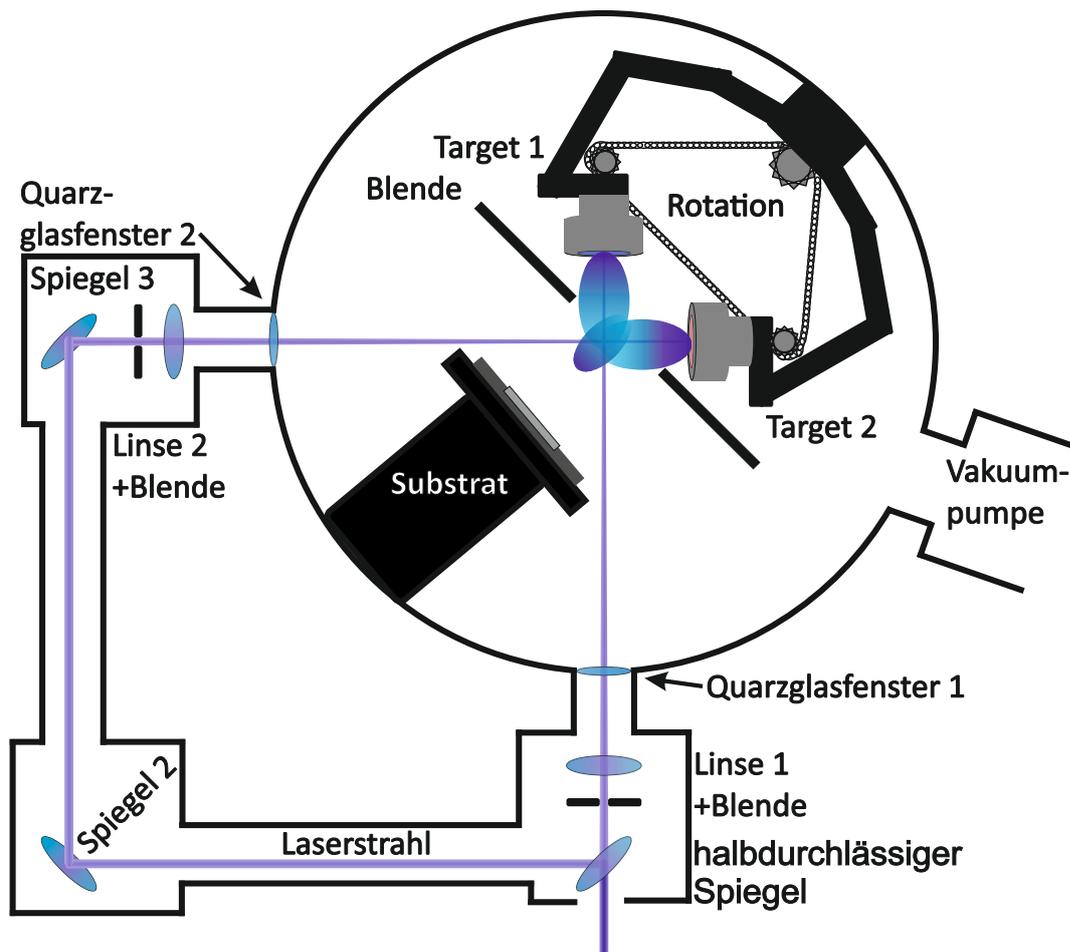


Abbildung 2: Schematische Zeichnung einer CB-PLD Kammer.

mischbar sind. Durch diese Instabilitäten können hohe Übersättigungen und eine Destabilisierung der kristallinen Phasen entstehen, was eine Amorphisierung zur Folge haben kann. Dies kann zusätzlich durch den Wachstumsmodus und schnelles Quenchen begünstigt werden. Es entstehen typischerweise nanokristalline und quasi amorphe, metastabile Phasen ohne oder mit wenig Droplets, wenn die Größe der Plasmen gut ausgeglichen ist.

2.4.1 PLD aus Metall-Targets

Mit der Abscheidung elementarer Metalle mittels PLD wurde Ende der 60er Jahre angefangen und ca. 10 Jahre später wurden schon 50% der Metalle untersucht. Hierfür war die Entwicklung von hochenergetischen UV-Lasern sehr wichtig, da Metalle dann nur noch 10-50% des einfallenden Lichts reflektieren und nicht 90%. Es wurde festgestellt, dass mittels PLD neuartige Legierungen hergestellt wer-

den können, in Bezug auf die Zusammensetzung und Struktur, die nicht mittels Sputterdeposition oder Verdampfen möglich sind. Bei Metallen ist allerdings die Dropletbildung ein weitaus größeres Problem verglichen mit oxidischen Targets, was hauptsächlich an der zu hohen Wärmeleitfähigkeit und einem Aufschmelzen der Targetoberfläche liegt. Außerdem kann es zu zapfenartigen Ausbildungen auf der Targetoberfläche kommen, die die Dropletbildung ebenfalls begünstigen. Dabei entstehen je nachdem kleinere Droplets mit Größen bis zu $0,5\ \mu\text{m}$ und deutlich größere mit $1 - 3\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Größe und die Anzahl hängt von den Abscheideparametern, dem Targetmaterial und dessen Oberflächenstruktur ab. Bei Metallen sollten sogenannte Geschwindigkeitsfilter eingesetzt werden, wenn dropletfreie Filme hergestellt werden sollen, was aber einen großen Einfluss auf die Schichtdicke hat. Eine weitere Möglichkeit ist die Anwendung der CB-PLD wie oben beschrieben, wobei auch damit Droplets nicht zu 100% verhindert werden können. Außerdem ist das Plasma stärker ionisiert, was im Mittel zu höheren Teilchengeschwindigkeiten führt. Dies hat wie schon beschrieben einen großen Einfluss auf den Wachstumsmodus (epitaktisches Wachstum, Defektbildung, atomares Mischen in Legierungen etc.) und somit auch auf die Eigenschaften. Wie auch bei der Abscheidung von anderen Materialien können die Plasma- und Teilcheneigenschaften durch geeignete Depositionsbedingungen (Laserenergie, Hintergrundgas und -druck) gesteuert werden. Stellt man z.B. einen Gasdruck von ca. $0,04\ \text{mbar}$ ein, wird die kinetische Energie der Teilchen so herabgesetzt, dass eine Implantation nicht mehr stattfinden kann. Man kann also allein durch den Hintergrundgasdruck die Filmtextur und die Mikrostruktur und somit auch die Eigenschaften der Schichten beeinflussen. Im Umkehrschluss heißt das aber auch, dass z.B. kleinere Druckschwankungen Einfluss auf die Eigenschaften haben können, die Schichten also nur schwer 100%-tig reproduzierbar sind. Gleiches gilt natürlich auch für die Änderung der Targets die wie zuvor beschrieben mit der Zeit aufrauen können, wodurch es schwierig wird die Plasmen in der CB-PLD perfekt auszugleichen.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung mittels CB-PLD

Die Herstellung der Dünnschichten erfolgte mit der Methode der gepulsten Laserabscheidung (engl. pulsed laser deposition, kurz und im Folgenden PLD). Ein KrF Excimer-Laser mit 248 nm (5 eV) Wellenlänge, einer Pulsdauer von 25 ns und mit einer maximalen Energie von 800 mJ wurde benutzt, um die Materialien, sowohl Oxide als auch Metalle, als Dünnschichten abzuscheiden. Für die Abscheidung wird der Laserstrahl mit Linsen fokussiert und für den CB-PLD Aufbau (vgl. Abb. 2) vorher mit Spiegeln aufgeteilt und abgelenkt. Bei der Ablation wird die Laserstrahlung in das Material eingekoppelt. Dafür muss das Material das Laserlicht absorbieren können, also muss die Bandlücke kleiner sein als die Wellenlänge. Ist das der Fall entsteht ein Plasma über dem Targetmaterial und das Material wird nichtkontinuierlich verdampft, was die PLD zu einem nichtthermodynamischen Prozess macht. Ein wichtiger Parameter bei der Abscheidung ist die Fluenz, die die auf die Fläche normierte Energie beschreibt und die Einheit J/cm^2 hat. Die Fluenz muss je nach Materialklasse passend eingestellt werden. Für Metalle zum Beispiel benötigt man Fluenzen von ca. $2,5 \text{ J}/\text{cm}^2$, wohingegen Oxide schon mit deutlich kleineren Fluenzen abgeschieden werden können. Das liegt vor allem an der Wärmeleitfähigkeit, die in Metallen viel höher ist als bei Oxiden. Denn wird die Wärme zu schnell abgeführt, ist ein diskontinuierliches Verdampfen nicht mehr möglich und der Prozess findet nicht statt. Außerdem spielen der Hintergrundgasdruck, der Abstand zwischen Target und Material (Sputtereffekte) und die Frequenz des Lasers eine wichtige Rolle.

Der spezielle Aufbau für die Crossed Beam-PLD ist in Abbildung 2 gezeigt und in Kapitel 2.4 ausführlich beschrieben.

Die Herstellungsparameter für die präparierten Dünnschichten und die angewendeten Charakterisierungsmethoden sind in den folgenden Kapiteln dokumentiert.

3.1.1 CeO_2+Ti

Für die Abscheidung von $\text{CeO}_2:\text{Ti}$ mittels Cross-Beam PLD wurde ein Titanmetallstab mit einer Reinheit von 99,7% von der ChemPur GmbH (Deutschland) verwendet. Für das CeO_2 -Target wurden zunächst ca. 10 g CeO_2 Pulver mit einer Reinheit von 99,95% (ChemPur) mit einer Kugelmühle mit 5 mm ZrO_2 Kugeln (Fritsch Pulverisette 5 Premium line) bei 300 UpM für 10 min pro Durchgang bei

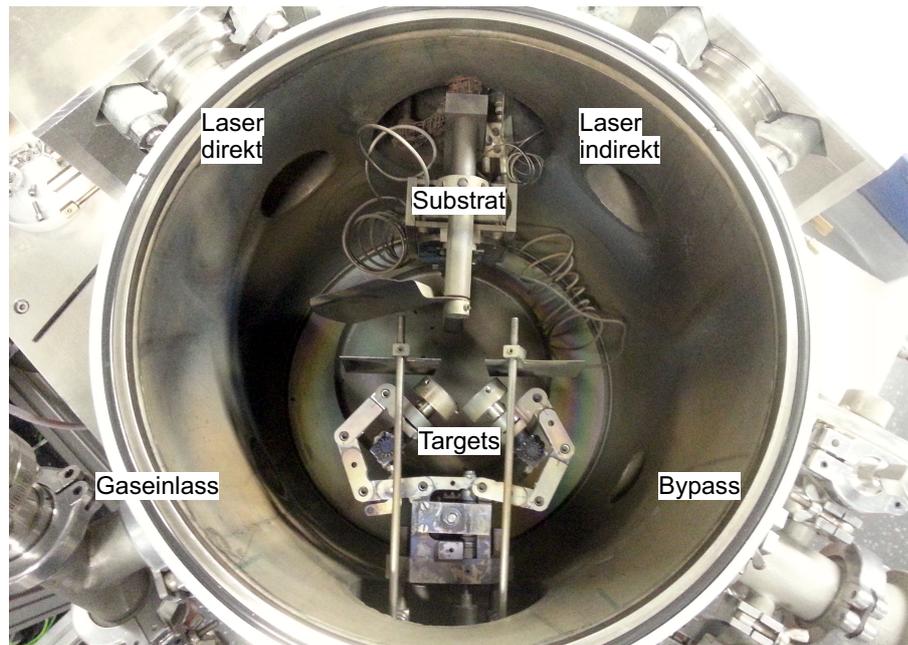


Abbildung 3: Fotografie der eingesetzten CB-PLD Kammer.

fünf Durchgängen gemahlen. Das Pulver wurde im Anschluss mit einem Presswerkzeug ($d = 25$ mm) mit 30 kN uniaxial vorgepresst und im Anschluss mit 500 bar isostatisch für eine Stunde nachgespresst. Die gepresste Tablette wurde in einem MoSi-Ofen bei 1650 °C für 100 h gesintert.

Die UHV Kammer für die Abscheidung ist in Abbildung 3 gezeigt, aus der man entnehmen kann, dass die beiden Targets in einem Winkel von 90° zueinander stehen und nicht parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind. Das CeO_2 -Target ist im indirekten Strahlengang angebracht und der Titanstab im direkten. Der Laserstrahl trifft jeweils in einem Winkel von 90° auf die Targetoberfläche. Der Abstand zwischen den Targets und dem Substrat beträgt 7 cm und es wurden pro Abscheidung zwischen 20000 und 30000 Pulse durchgeführt. Typischerweise wurden die Abscheidungen in Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 0,2 Pa und bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei zuvor ein Vakuum ($<10^{-5}$ mbar) erzeugt wurde. Die Frequenz (10/20/50 Hz) des Lasers wurde variiert, typischerweise wurde aber mit 20 Hz abgeschieden. Außerdem wurden die Energien auf den Targets und somit das Energieverhältnis/Fluenzverhältnis unterschiedlich eingestellt. Dies wurde zum einen über die Ausgangsenergie des Lasers eingestellt und zusätzlich über Blenden vor den Linsen (siehe Abbildung 2). Es wurde zunächst eine konstante Energie auf dem Titan-Target eingestellt (100 mJ, 80 mJ und 70 mJ) und die Energie auf dem CeO_2 Target wurde variiert (10 mJ - 100 mJ), um unterschiedliche

$E(\text{Anfang})$ /mJ	Frequenz /Hz	$E(\text{Ti})$ /mJ	$E(\text{CeO}_2)$ /mJ
310	20	80	70
300	20	80	60
300	20	80	50
300	20	80	40
300	20	80	30
300	20	80	20

Tabelle 2: Abscheideparameter für Schichten die mittels CB-PLD hergestellt wurden.

Zusammensetzungen zu erhalten. Die Filme wurden auf Saphir-Einkristall (0001) Substraten der Firma Crystec abgeschieden. Dieses Substrat wurde gewählt, da damit alle Charakterisierungsmethoden ausgeführt werden können und die Schichten somit besser untereinander vergleichbar sind. In Tabelle 2 sind typische Abscheideparameter für einen Satz Proben aufgelistet.

Da auf Grund der Geometrie der Kammer die Fenster während der Abscheidung sehr stark verschmutzen, ist es für die Wiederholbarkeit der Abscheidungen wichtig vor jedem Abscheidungsprozess saubere Laserfenster einzubauen. Durch die Verschmutzung kann der Laserstrahl ansonsten so stark abgeschwächt werden, dass keine Verdampfung mehr stattfindet. Um die Fenster zu reinigen, wurden sie in Salzsäure oder in Königswasser gekocht.

Die Schichtdicken-Messung der hergestellten Dünnschichten wurde mit einem α -Stepper (KLA Tencor) durchgeführt, bei dem eine Nadel mit einer vorgegebenen Kraft (ca. 10 mg) über die Probe gefahren wird. Kommt es zu Höhenunterschieden gibt die Nadel entsprechend nach, um weiter die angegebene Kraft ausüben zu können. Fährt man also von der Probe über eine Kante auf das Substrat, muss die Nadel nachgeführt werden, woraus die Schichtdicke bestimmt werden kann.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 (Grating Incidence)-XRD

Alle Dünnschichten wurden vor dem Durchführen der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden mittels Röntgendiffraktion untersucht. Mit dieser Beugungsmethode werden Kristallstrukturen von Festkörpern zerstörungsfrei bestimmt. Dabei werden die einfallenden Röntgenstrahlen an der Elektronendichte der einzelnen Atome gebeugt. Wenn die Atome in einem periodischen Gitter angeordnet sind,

entsteht eine winkelabhängige Intensitätsverteilung der gebeugten Strahlung, mit Reflexen, die einer Kristallstruktur zugeordnet werden können. Dies wurde mit dem Panalytical Diffraktometer X'Pert Pro MRD mit einer Eulerwiege im streifenden Einfall durchgeführt. Dabei werden die Röntgenstrahlen nach dem Austritt aus der Cu K α Röntgenröhre (40 kv / 40 mA) mit einem Spiegel parallelisiert und der Strahl wird mit einer 2 mm Maske und einer 1/16° Blende geformt. Es wird mit einem konstanten, flachen Einfallswinkel ω auf die Probe eingestrahlt. Der Detektor wird im Winkelbereich 2Θ zwischen 20° und 70° bewegt, wobei vor dem Detektor ein Plattenkollimator sitzt, um auch die gebeugten Strahlen nochmals zu parallelisieren. Typischerweise wurde mit einem Einfallswinkel von $\omega = 1^\circ$, einer Schrittweite von 0,12° und einer Integrationszeit von 15 s gemessen.

Temperaturabhängige Messungen wurden mit einem Heiztisch und einer Graphitkuppel (DHS1100) der Firma Anton Parr in Verbindung mit einem Eurothermregler für die Temperaturregelung durchgeführt. Als Schutzgas wurde zunächst Helium mit etwas Überdruck in den Dome eingelassen und dann abgestellt. Es wurden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet. Typischerweise wurde bis zu 700 °C alle 50 °C - 100 °C ein Diffraktogramm aufgenommen. Aus Zeitgründen wurde der Messbereich (20° - 60°) und die Dauer pro Messpunkt (10 s) etwas verkürzt. Die Diffraktogramme wurden mit dem Programm High Score Plus (PANalytical) ausgewertet und mit Origin Pro 9 dargestellt.

3.2.2 REM und Energiedispersive-Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde mit einem Gerät von Zeiss (Merlin) durchgeführt. Es wurden mit einem Arbeitsabstand von 5 mm, einer Anregungsspannung zwischen 5 kV und 7 kV und einem Strom von 500 pA - 700 pA Bereiche für die EDX (engl. für Energy Dispersive X'ray Spectroscopy) Messungen gescannt. Die EDX Spektren wurden mit einem fensterlosen Detektor der Firma Oxford Instruments aufgenommen und mit der Software AZtec ausgewertet. Als Standard wurde ein Siliziumwafer genutzt, um die gemessenen Spektren quantifizieren zu können. Typischerweise wurden drei bis fünf Stellen auf einer Probe für 20-60 Sekunden gemessen. Für die Quantifizierung wurde das Kohlenstoff- und Aluminiumsignal abgezogen, was eine software-interne Berechnung ist („deconvolution“). Die erhaltenen Werte wurden durch die Software in Atomprozent umgerechnet und die Menge an Cer in Verhältnis zum Titangehalt gesetzt. Das heißt bei 10 at% Cer

und 20 at% Titan wird ein Wert von $x = 0,5$ berechnet was im Folgendem mit Ce:Ti von 0,5:1 bzw. 1:2 benannt ist. In der folgenden Arbeit wird alles auf einen Teil Titan bezogen und nur das "x" angegeben, also die Menge Cer relativ zu „1“ Titan.

3.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur chemischen Analyse von Oberflächen, da die Eindringtiefe nur wenige Nanometer beträgt. Für eine Analyse tiefer liegender Schichten kann mit einer Argon Cluster/Ionen Kanone die oberste Lage abgetragen werden, was als Sputtern bezeichnet wird. Man kann Oxidationszustände, Valenz- und Bindungszustände aber auch quantitative Stöchiometrien bestimmen. Die Photoelektronen werden durch einen Röntgenstrahl (Al $K\alpha$) erzeugt. Diese sind elementspezifisch auf Grund des Atomaufbaus aus Schalen. Die Elektronen werden aus den diskreten Niveaus der Atomschalen herausgeschlagen und besitzen somit auch diskrete, den Elementen und Oxidationszuständen zugehörige kinetische Energien E_{kin} . Die Bindungsenergien E_B können daraus berechnet werden, wobei die Photonenenergie $h \cdot \nu$ und die Austrittsarbeit Φ_{spekt} bekannt sein müssen:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B - \Phi_{\text{spekt}}. \quad (14)$$

Die Detektion erfolgt mit einem Halbkugelanalysator, in dem elektrostatische Linsen eingebaut sind, die so eingestellt werden können, dass nur Teilchen mit gewissen kinetischen Energien den Analysator durchqueren können. Die hier gezeigten Messungen wurden mit einem PHI 5000 VersaProbe Scanning ESCA Microprobe Spektrometer der Firma Physical Electronics gemacht. Da die Proben auf isolierenden Saphirsubstraten aufgebracht wurden, wurde mit einer Ladungskompensation gearbeitet. Für die Messungen wurde ein Vakuum von 10^{-8} mbar erzeugt. Die Spektren wurden auf einer Fläche von $200 \mu\text{m}$ mit 50 W aufgenommen.

Für die Übersichtsspektren wurde eine Pass Energy von 93,9 eV im Detektor eingestellt und für die Detailspektren eine Energie von 23,5 eV. Das Sputtern wurde mit Argonionen mit einer Energie von 500 eV und $0,7 \mu\text{A}$ durchgeführt. Die Dauer und die Anzahl des Sputterns kann variieren. Zum Bestimmen der Zusammensetzung wurde häufig nur ein längerer Sputterschritt gemacht. Für einige Experimente wurde tiefer in die Schicht gesputtert um zu überprüfen, ob die Schichten durch-

gängig homogen sind. Trotz der Ladungskompensation ist es nötig, eine Korrektur vorzunehmen, was mit Hilfe des Sauerstoffsignals O 1s gemacht wurde, indem das Maximum auf 531,3 eV verschoben wurde. Dies ist ein typischer Wert für Sauerstoff in Oxiden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm CasaXPS und die Darstellung wurde mit Origin Pro 9 gemacht.

3.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird eine Probe mit elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 200 nm bis 2000 nm bestrahlt und die Absorption wird gemessen. Zur Auswertung wird das Lambert Beersche Gesetz (Gleichung 15) angewendet, das die eingestrahlte Intensität I_0 in Relation zur gemessenen Intensität I , der Schichtdicke und dem Absorptionskoeffizienten α setzt:

$$I = I_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot d)} \quad (15)$$

Mit der mathematischen Beschreibung und der Darstellung der Tauc-Abbildung kann man mit der gemessenen Absorption aus den Auftragungen für direkte $((\alpha h\nu)^2)$ und indirekte $((\alpha h\nu)^{0,5})$ Übergänge gegen die Lichtenergie „ $h \cdot \nu$ “ Rückschlüsse auf die Bandlücke ziehen. Für die Messungen wurde ein Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS/NIR Spektrometer genutzt. Die Auswertung und die Darstellungen wurden in Origin Pro 9 gemacht. Vor der Darstellung der Tauc-Plots und der Bestimmung der Bandlücke über eine lineare Regression wurde als Untergrund eine Blindmessung eines unbeschichteten Substrats abgezogen.

3.2.5 Hall-Effekt Messung

Hall-Effekt Messungen werden genutzt, um die Transporteigenschaften von Festkörpern zu untersuchen. Mit dieser Methode können Ladungsträgertypen (Elektronen oder Löcher), deren Konzentration n und die Mobilität μ bestimmt werden. Die Bestimmung der Größen erfolgt mit Hilfe eines angelegten Magnetfelds (in z -Richtung), welches eine (Lorentz-)Kraft auf die Teilchen ausübt. Dabei ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen die entscheidende Größe in der Bewegungsgleichung, da nur sie durch die Lorentz-Kraft beeinflusst wird. Man stellt die Bewegungsgleichung nach der Driftgeschwindigkeit um und ersetzt sie mit dem Strom. Daraus resultieren zwei Widerstände, die zum einen dem spezifischen Widerstand entsprechen und zum anderen mit dem Hall-Widerstand zusammenhängen.

Wenn der Strom nur in eine (x -)Richtung ($j_y = 0$) fließt, baut sich ein elektrisches Feld der y -Richtung auf, das man auch Hall-Spannung nennt:

$$E_y = -\frac{e \cdot \tau}{m^*} \cdot B \cdot E_x \quad (16)$$

Diese wird durch das angelegte Magnetfeld in z -Richtung erzeugt, wodurch die Elektronen auf Grund der Lorentz-Kraft abgelenkt werden und sich an der Oberfläche ansammeln. Der Stromfluss in x -Richtung ist $j_x = \sigma_0 \cdot E_x$, woraus sich für die Hallspannung und die Hallkonstante R_H ergibt:

$$E_y = -\frac{B \cdot j_x}{n \cdot e} = R_H \cdot B \cdot j_x \quad (17)$$

$$R_H = \frac{E_y}{j_x \cdot B} = -\frac{1}{n \cdot e} \quad (18)$$

Da das Magnetfeld B , der Strom j und die Spannung E messbar sind, kann man aus der Hallspannung direkt die Elektronendichte der Probe berechnen.

Dies kann man mit einer zusätzlichen Widerstandsmessung ohne Magnetfeld koppeln. Die in dieser Arbeit genutzte Van der Pauw Geometrie ist in Abbildung 4 gezeigt, in der ein Dünnsfilm (blau) auf einem Saphirsubstrat (weiß) gezeigt ist. Auf dem Dünnsfilm sind vier punktförmige Kontakte angebracht, zwischen denen die Strom- und Spannungsmessungen durchgeführt werden. Für die Messung der Leitfähigkeit werden im einfachsten Fall zwei Widerstände $R_{12,34}$ und $R_{23,41}$ gemessen, indem in der ersten Konfiguration für $R_{12,34}$ der Strom zwischen 1 und 2 angelegt wird und der Spannungsabfall zwischen 3 und 4 gemessen wird. Die zweite Konfiguration ist um 90° gedreht und der Strom wird zwischen 2 und 3 angelegt und der Spannungsabfall zwischen 4 und 1 gemessen (vgl. Gleichung 19). Der spezifische Widerstand kann dann über die vereinfachte Gleichung 20 berechnet werden, wobei d die Dicke der Schicht und f ein Korrekturfaktor ist, der von dem Verhältnis der Widerstände $R_{12,34}$ und $R_{23,41}$ abhängt. Für die Hall-Messung muss wie oben beschrieben zusätzlich ein Magnetfeld angelegt werden, das senkrecht zu dem Film steht (z -Richtung). Der Hall-Widerstand $R_{13,24}$ wird bestimmt, indem der Strom zwischen 1 und 3 angelegt und der Spannungsabfall zwischen 2 und 4 gemessen wird. Als Überprüfung auf Homogenität der Proben (-geometrie) wird ebenfalls der Widerstand $R_{24,13}$ gemessen. Mit dem Hallkoeffizienten kann im Anschluss die Ladungsträgerdichte und der -typ bestimmt werden (vgl. Gleichung 18). e ist die Ladung, das Vorzeichen gibt den Typ (Elektronen oder Löcher) an

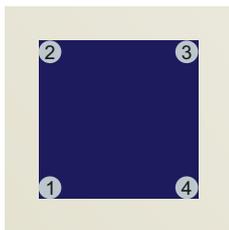


Abbildung 4: Schema einer Probe mit Indiumkontakten für eine Hall Messung.

und n ist in diesem Fall die Ladungsträgerdichte. Schließlich kann mit der gemessenen Leitfähigkeit auch die Hall-Mobilität berechnet werden (vgl. Gleichung 21).

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad \text{und} \quad R_{23,41} = \frac{U_{23}}{I_{41}} \quad (19)$$

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \cdot f \quad (20)$$

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (21)$$

1 Tesla, Temperaturabhängigkeit Die meisten Messungen wurden mit einem nicht kommerziellen Aufbau mit einem Magneten (Firma AEG, Netzteil EA-PS 9300-25), der eine Feldstärke von einem Tesla erreicht, durchgeführt. Zuvor wurden immer die Kontakte überprüft und es wurde nur eine Messung gemacht, wenn die Kontakte ohmsch waren. Als Kontaktmaterial wurde wahlweise Gold aufgedampft oder Indium aufgelötet, wobei kein Einfluss auf die Messergebnisse festgestellt werden konnte. Wenn möglich, wurde eine temperaturabhängige Messung von 100 K bis 360 K durchgeführt. Bei hochohmigen Proben wurde ein kleinerer Temperaturbereich gewählt, da die Widerstände bei tiefen Temperaturen nicht messbar waren. Der Messaufbau besteht aus Geräten der Firma Keithley: Nanovoltmeter 2128A, Precision Current Source 6220, Picoammeter/ Voltage Source 487 und dem Switch System 7001. Hiermit wurden die Van der Pauw Messungen durchgeführt. Die Temperaturreglung wurde mit einem Gerät der Firma Oxford (ITC 503) gemacht. Zur Kühlung wurde flüssiger Stickstoff später auch flüssiges Helium verwendet, was aber keinen Einfluss auf die Messergebnisse hatte.

3.2.6 Leitfähigkeitsmessung

Für die Leitfähigkeitsmessungen (Hoch-Temperatur-Leitfähigkeits-Messung, kurz HTL-Messung) bei hohen Temperaturen (bis zu 700 °C) wurden die Proben wie in Abbildung 5 zu sehen maskiert und mit Chrom als Haftvermittler und Goldkontakten bedampft. Das thermische Aufdampfen wurde mit einer Anlage der Firma TecTra durchgeführt und die Schichtdicke wurde mit einem Schwingquarz (Intellemetrics IL150) gemessen. Das Chrom hatte in etwa eine Dicke von 5 nm und das Gold wurde ca. 150 nm dick aufgebracht. Die Probe wurde in einen selbstgemachten Halter gelegt und über Platinpaste mit Platindrähten kontaktiert. Die Platindrähte wurden wiederum an die Drähte im Ofen punktgeschweißt (8 V, 60%, 6 s). Die Strom-Spannungs-Messung wurde mit einem Keithley Multimeter 2400 durchgeführt. Bei der Messung wird der Spannungsabfall über die inneren Elektroden gemessen und die beiden äußeren Elektroden sind die stromführenden Elektroden. Mit einer in LabView programmierten Messroutine wurde sowohl der Ofen über einen Eurothermregler gesteuert als auch eine Strom-Spannungs-Kennlinie (-1 V bis +1 V) aufgenommen, aus der direkt die spezifische Leitfähigkeit (siehe Gleichung 22) berechnet wurde:

$$\sigma = \left[\frac{w \cdot t}{s} \cdot m \right]^{-1} \quad (22)$$

Hierbei ist w die Probenausdehnung, s der Abstand der Elektroden, t die Schichtdicke der Probe und m ist die Steigung der U-I Kennlinien, die dem Widerstand entspricht. Auf Grund der Proben- und Elektrodengeometrie entspricht der Faktor $w/s = 0,7$ und es muss keine weitere Korrektur wie bei Sonden-Messungen in Betracht gezogen werden. Außerdem werden zusätzlich die Ofentemperatur, die Temperatur an der Probe und der Sauerstoffpartialdruck mit einer selbstgebauten Lambdasonde, aufgezeichnet. Typischerweise wurden die Messungen mit einer Heizrate von 1 °C/min bis zu 600 °C oder 700 °C gemacht. Es wurde alle zwei Grad Celsius eine Kennlinie aufgenommen. Bevor die Messung und das Heizen gestartet wurde, wurde ein Argonfluss von 100 sccm für vier bis fünf Stunden eingestellt bis der Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-4} mbar konstant war.

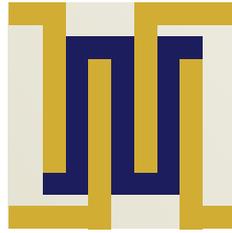


Abbildung 5: Schema einer Probe mit vier Goldkontakten für eine Leitfähigkeitsmessung.

3.2.7 Seebeck-Effekt-Messungen

Mit der folgenden beschriebenen Messung ist die Bestimmung des Seebeck Koeffizienten und der Ladungsträgerart möglich. Der Seebeck Koeffizient ist eine wichtige Größe, um thermoelektrische Materialien zu charakterisieren und deren Gütezahl „ZT“ zu berechnen. Die Messungen wurden in einem Kryostaten, der mit Stickstoff gekühlt wird, durchgeführt. Die Probe wurde auf zwei separat heizbare Kupferblöcke mit Teflonklammern befestigt, über die die Temperaturdifferenz eingestellt werden kann. CuNi/NiCr-Thermoelemente wurden mit Indium auf die Dünnschichtproben gelötet, um die Temperaturen auf beiden Seiten der Probe zu messen und folglich daraus die Temperaturdifferenz und die Thermospannung auf der Probe zu bestimmen. Drei Messungen mit drei Temperaturdifferenzen (eine negative, eine positive und eine um 0°C) wurden in einem Temperaturbereich zwischen 130 K und 300 K durchgeführt. Bei jeder Temperaturdifferenz wurden wiederum drei Spannungsmessungen durchgeführt und aus der Darstellung dieser Messpunkte gegen die entsprechende Temperaturdifferenz aus der Steigung der Seebeck Koeffizient bestimmt. Die gemessenen Seebeck Koeffizienten wurden durch die der Zuleitungen korrigiert, um den richtigen Koeffizienten der Probe zu erhalten. Die Messung und Auswertung erfolgte mit einem LabView Programm und einem Origin Skript. Eine genauere Beschreibung des Aufbaus und der Vorgehensweise kann in Homm et al. und in der Dissertation von David Hartung nachgelesen werden.^{[61],[62]}

4 Ergebnisse und Diskussion

Bevor die Dünnschichten in temperaturabhängigen Experimenten untersucht wurden, wurde zunächst der Ausgangszustand mittels EDX und GI-XRD bestimmt. Wie in den Abschnitten 3.1.1 und 3.2.2 beschrieben, wurden Dünnschichten mit verschiedenen Zusammensetzungen von $x = 0,2$ bis $x = 1,2$ hergestellt, was durch die Variation der Energie bzw. Fluenz auf den beiden Targets (CeO_2 und Ti) realisiert wurde. Der Parameter x ist definiert als Cergehalt relativ zum Titangehalt. Typischerweise wurde an fünf Positionen pro Probe eine EDX-Messung durchgeführt. Beispielhaft sind SEM-Bilder von zwei Proben mit $x = 0,52$ und $x = 0,19$ in der Abbildung 6 gezeigt. Die Beispiele zeigen kompakte Schichten mit wenigen Droplets. Die Bereiche für die EDX-Messung haben Flächen zwischen $5000 \mu\text{m}^2$ und $6000 \mu\text{m}^2$.

Die dazugehörigen EDX-Spektren sind in der Abbildung 7 gezeigt. In beiden wird Cer, Titan, Sauerstoff, Aluminium und Kohlenstoff gefunden. Die nicht indizierte Linie könnte Fluor zugeordnet werden, was häufig als Verunreinigung auftritt. Im Vergleich wird zum einen deutlich, dass das Cer-Signal in der Schicht mit $x = 0,56$ größer als in dem anderen Spektrum ist und zum anderen dass das Aluminium-Signal kleiner ist. Letzteres spricht dafür, dass die Schichtdicke der Schicht mit $x = 0,56$ größer ist bzw. die Eindringtiefe geringer ist, da das Aluminium nur aus dem Saphirsubstrat stammen kann.

Nach der Auswertung der Spektren, die die Dekonvolution des Aluminium- und Kohlenstoff-Signals beinhaltet, erhält man die Gewichts- und Atomprozent der Elemente, die in der Schicht enthalten sind. Für diese Bestimmung werden die L-Linien des Titans und die M-Linien des Cers genutzt. Die gemessenen Ce:Ti Verhältnisse werden auf ein Teil Titan bezogen und gemittelt. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen im Allgemeinen etwa 15%, was prozessbedingt ist, da das Ceroxidplasma deutlich größer ist. Das hat zur Folge, dass es schwierig ist, einen

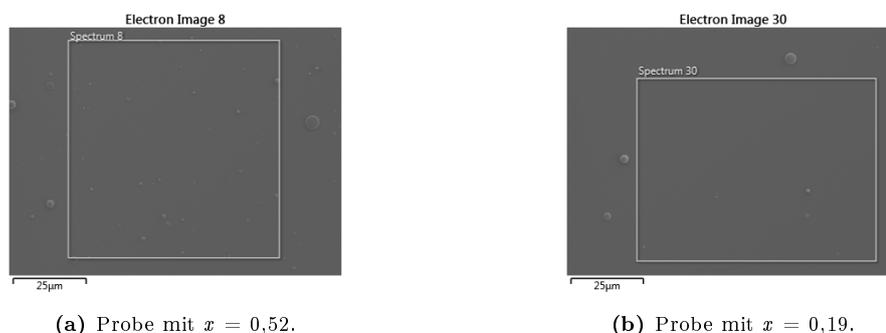


Abbildung 6: SEM Aufnahmen mit entsprechenden Bereichen für die EDX Messung.

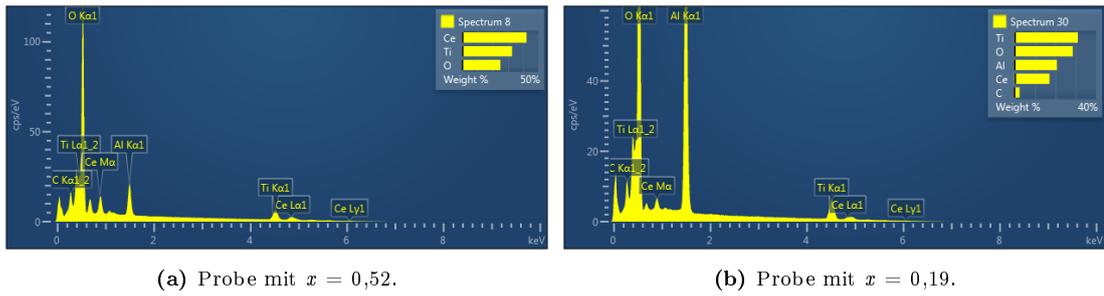


Abbildung 7: EDX-Spektren von zwei Proben aus den Bereichen in Abb. 6.

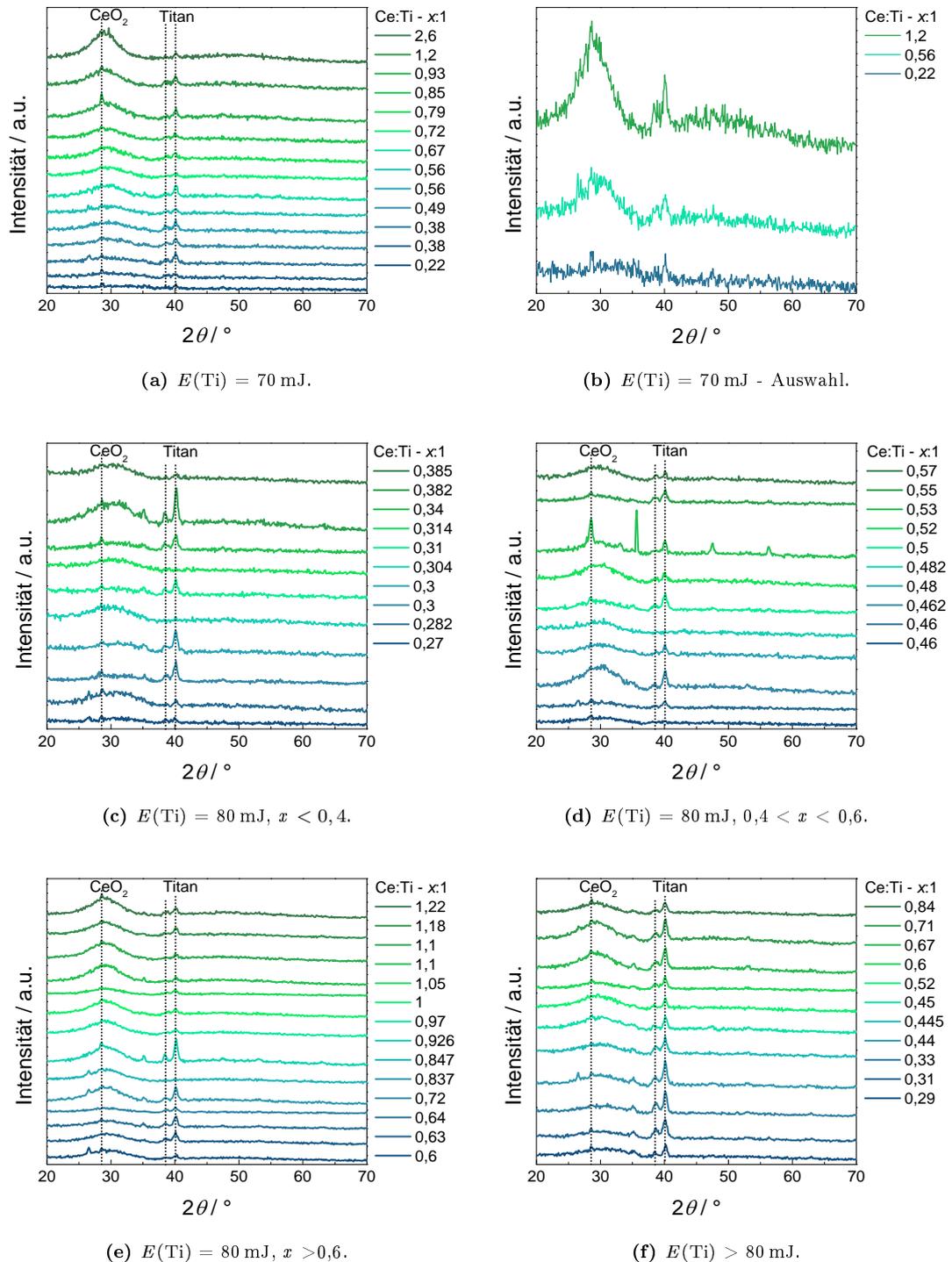
Ausgleich der Plasmen zu erhalten, wie es in dem Kapitel zu den Grundlagen der CB-PLD beschrieben ist. Zusätzlich können nach einer gewissen Ablationszeit Krater auf den Targets entstehen, wodurch die Plasmen nicht immer senkrecht zu der jeweiligen Targetoberfläche stehen, sondern sich der Winkel etwas ändert. Daher ist es möglich, dass obwohl alle Parameter gleich gehalten wurden, die Probe inhomogen wird. Das kann zur Folge haben, dass es einen Zusammensetzungsgradienten in der Dünnschicht gibt, was konkret bedeutet, dass sich die Zusammensetzung in der Mitte von der an den Ecken unterscheiden kann. Für die Probe mit dem gemittelten $x = 0,19$ liegt das Verhältnis an den verschiedenen Stellen zwischen $x = 0,16$ und $x = 0,21$.

In der folgenden Diskussion werden die strukturellen, chemischen, elektrischen und optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Zusammensetzung betrachtet und diskutiert.

4.1 Zusammensetzung und Struktur

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung mittels GI-XRD sind in der Abbildung 8 gezeigt. Zur besseren Übersicht sind drei Parameterreihen gezeigt, unterteilt nach der Energie auf dem Titan-Target, die $E = 70$ mJ (Abbildung 8(a)), $E = 80$ mJ (Abbildungen 8(c) - 8(e)) und $E > 80$ mJ (Abbildung 8(f)) betragen hat. In der Abbildung 8(a) für $E(\text{Ti}) = 70$ mJ ist ein relativ großer Zusammensetzungsbereich gezeigt, der von $x = 0,22$ bis 2,6 reicht. Betrachtet man zunächst die erkennbaren Reflexe bei $2\theta \approx 38,4^\circ$ und 40° kann man diese metallischem Titan zuordnen (ICSD-Nr.: 98-065-3280). Der Reflex bei $2\theta \approx 28,5^\circ$ würde zu kubischem CeO_2 passen, dieser ist aber nicht immer so deutlich zu sehen wie bei der Probe mit $x = 0,93$. Insgesamt zeigen alle Reflexe eine geringe Intensität, was an der Natur von Dünnschichten und der Messmethode „GI-XRD“ liegt. Außerdem sind die

beobachteten Reflexe relativ breit, was für ein nanokristallines Material spricht. Zusätzlich kann man einen mehr oder weniger ausgeprägten Anstieg der Intensität zwischen 25° und 33° beobachten. Dieser Hügel in dem Winkelbereich, wie auch allgemein ein erhöhter Untergrund, wird häufig einem amorphen Anteil im Material zugeschrieben. Außerdem besteht offensichtlich auch ein Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Filme, da der Hügel höher und ausgeprägter wird mit zunehmendem Cergehalt, was in Abbildung 8(b) deutlicher wird. Da man sowohl einen erhöhten Untergrund als auch Reflexe einer (nano-) kristallinen Phase erkennt, kann man davon ausgehen, dass es sich um ein Kompositmaterial handelt, das aus einer amorphen Matrix besteht in der kleine Kristallite aus CeO_2 und Titan verteilt sind. Die zweite Probenreihe mit $E(\text{Ti}) = 80 \text{ mJ}$ ist in drei Abbildungen 8(c) - 8(e) aufgeteilt und zeigt im Prinzip ein ähnliches Verhalten wie die vorher beschriebenen Dünnschichten. Die Dünnschichten bestehen hauptsächlich aus nanokristallinem Titan und je nach Probe kann man auch den CeO_2 Reflex bei $28,5^\circ$ erkennen. Die Intensität und die Breite der Reflexe variiert etwas von Film zu Film. Bei dieser Probenreihe ist es allerdings nicht so systematisch und auch der vorher beschriebene amorphe Hügel taucht zwar auf, aber er wird mit steigendem Cergehalt nicht kontinuierlich größer. Betrachtet man die Diffraktogramme der Filme mit $E(\text{Ti}) > 80 \text{ mJ}$ in Abbildung 8(f), verhalten sich diese wiederum sehr ähnlich verglichen mit denen, die bei $E(\text{Ti}) = 70 \text{ mJ}$ hergestellt wurden. Anhand der Diffraktogramme, kann man feststellen, dass die Methode der CB-PLD anfällig für kleine Prozessvariationen ist. Diese können Schwankungen im Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung sein aber auch das Verhältnis der beiden Plasmen und deren Position zueinander kann variieren. Diese unbeeinflussbaren Prozessvariationen haben offensichtlich nicht nur einen Einfluss auf die Zusammensetzung und Homogenität, sondern auch auf die Struktur. Folglich sollte man für die Interpretation der Ergebnisse der anderen Charakterisierungsmethoden immer in Betracht ziehen, dass man häufig unterschiedliche Ausgangszustände hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung vorliegen hat.

Abbildung 8: GI-XRD: Diffraktogramme des Systems $\text{CeO}_2 + \text{Ti}$ mit verschiedenen $E(\text{Ti})$.

4.1.1 Temperaturabhängige GI-XRD Messungen

Für die temperaturabhängigen Messungen mittels GI-XRD wurden einige Proben exemplarisch mit teilweise unterschiedlichen Temperaturprofilen vermessen. Allgemein wurden aber alle gezeigten Proben von Raumtemperatur bis zu 700 °C in einer Heliumatmosphäre geheizt. In Abbildung 9 ist eine Reihe von $x = 0,31 - 0,67$ gezeigt. Wie schon im Abschnitt 4.1 beschrieben, sind die Anfangszustände etwas verschieden. In den Abbildungen 9(a), 9(b) und 9(d) kann man schon im Anfangszustand Reflexe, wenn auch teilweise sehr schwach und breit, erkennen, die wie schon zuvor metallischem Titan zugeordnet werden können.

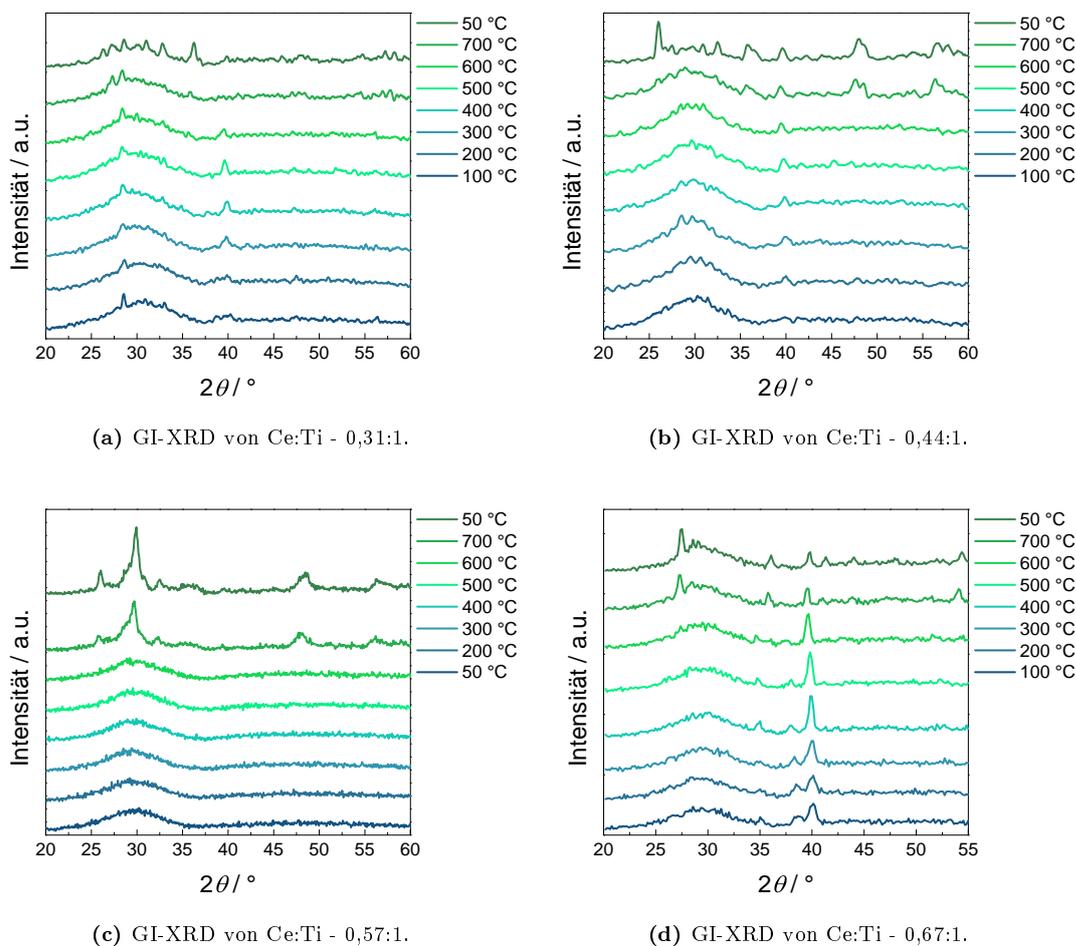
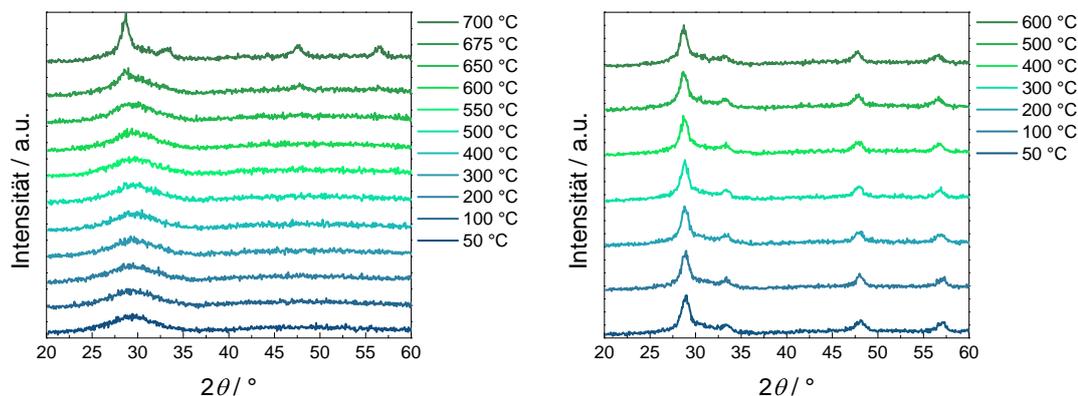


Abbildung 9: GI-XRD: Temperaturabhängige Messungen des Systems $\text{CeO}_2 + \text{Ti}$.



(a) GI-XRD Messung bei steigender Temperatur. (b) GI-XRD Messung bei sinkender Temperatur.

Abbildung 10: GI-XRD: Temperaturabhängige Messungen der Probe $x = 0,85$.

Bei der Probe $x = 0,31$ wird deutlich, dass auch auf dem breiten Hügel ein weiterer Reflex, der zu CeO_2 passen könnte zu sehen ist. Bei der Probe $x = 0,57$ sind keine Reflexe im Diffraktogramm (Abb. 9(c)) bis zu einer Temperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen.

Dies ist auch charakteristisch für alle anderen Proben, die in Heliumatmosphäre geheizt wurden. Sie verändern sich erst bei relativ hohen Temperaturen von ca. $700\text{ }^\circ\text{C}$. Einzig bei der Probe $x = 0,67$ kann man schon bei niedrigeren Temperaturen eine Veränderung sehen, die sich durch die Verschmälerung der schon vorhandenen Titan Reflexe zeigt. Betrachtet man die Diffraktogramme der Proben nach dem Abkühlen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, erkennt man deutliche Unterschiede. Die Proben $x = 0,31$ und $0,44$ zeigen bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ nur kleine Veränderungen im Vergleich zur Messung nach dem Abkühlen, wohingegen die Proben mit $x = 0,57$ und $0,67$ kaum einen Unterschied zwischen den Diffraktogrammen bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen. Die Auswertung der Diffraktogramme ist schwierig, da die Qualität durch die schwachen und breiten Reflexe schlecht ist, was durch den notwendigen Einsatz des Graphitdomes verschärft wird. Der Probe mit $x = 0,31$ kann man die Phasen c- CeO_2 und r- TiO_2 zuordnen, wobei noch weitere nicht eindeutig bestimmbare Reflexe vorhanden sind, die für weitere Phasen sprechen. Die Probe mit $x = 0,44$ zeigt nach der Kristallisation und nach dem Abkühlen die monokline CeTi_2O_6 Phase. Das Gleiche gilt für die Probe mit $x = 0,57$, wobei hier eventuell noch kubisches CeO_2 zu finden ist. Insgesamt wird deutlich, dass sich die Dünnschichten strukturell erst bei relativ hohen Temperaturen verändern und auch häufig erst nach dem Abkühlen eine Kristallisation messbar wird. Dies entspricht auch den

Beobachtungen, die im Grundlagenteil zu dem System Ce-Ti-O beschrieben sind. Für die Reaktion und Kristallisation werden hohe Temperaturen und ein langer Zeitraum benötigt. Außerdem ist auch in dem Fall der Dünnschichten kein phasenreines Material entstanden, was auch in der beschriebenen Literatur nur unter hohem Aufwand möglich ist.

4.1.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, im Folgendem kurz als XPS bezeichnet, wurde zum einen genutzt, um die Zusammensetzung der Proben an der Oberfläche zu bestimmen, und zum anderen zur Bestimmung der Oxidationszustände der beteiligten Elemente. Zusätzlich wurden Krater mittels Sputtern mit Argonionen in die Proben geschossen, um zusätzliche Informationen aus Bereichen unterhalb der Oberfläche zu bekommen, da diese häufig anders beschaffen ist, als das darunterliegende Material. Bei dem Sputtervorgang sollte man aber von Anfang an den Effekt des präferentiellen Sputterns in Betracht ziehen, wodurch es zu Verschiebungen der Oxidationszustände zu kleineren Bindungsenergien also zu einer Reduktion kommen kann, aber auch zu Änderungen in den Verhältnissen der Elemente. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung nach einem Sputterschritt ist es besonders wichtig zu bedenken, dass unterschiedlich schwere Elemente wie Cer (140,1 u), Titan (47,9 u) oder Sauerstoff (16 u) betrachtet werden. Das verstärkte Sputtern des Sauerstoffs entspricht dem typischen präferentiellen Sputtern. Außerdem ist zu beachten, dass beide Metalle in anderen Oxidationsstufen als 4+ vorliegen können (z.B. Ti_2O_3 , TiO , Ce_2O_3) und diese erst durch den Sputtervorgang gebildet werden könnten. Von Dauscher et al. wurde gezeigt, dass es in CeO_2 - TiO_2 -Gemischen schon ausreicht, die Proben länger mit dem Röntgenstrahl zu bestrahlen, um das Cer zu reduzieren.^{[63],[64]} Bei reinem Ceroxid konnte eine Reduktion alleine durch das Vakuum in der Analysechamber des XP-Spektrometers beobachtet werden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass der deutlich intensivere Sputterstrahl die Oxide reduziert. Es ist aber auch verständlich, dass wenn die Oxide unter der Oberfläche eines nativen Oxids schon reduziert vorliegen, sie zwar gegebenenfalls weiter reduziert werden aber im Verhältnis dann noch stärker verschobene Signale zeigen als das der Fall für ein voll oxidiertes Material wäre, das nur präferentiell gesputtert wurde.

Diese Idee konnte zum Beispiel schon für unterstöchiometrisches Zirkoniumoxid^[1] und Titanoxid^[4] bestätigt werden, bei denen die in der XPS bestimmten Stö-

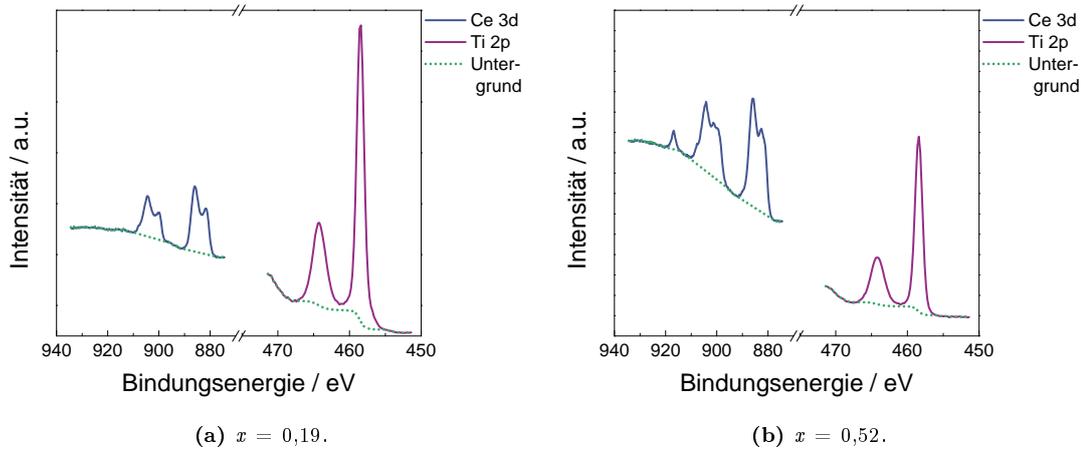


Abbildung 11: Ce 3d und Ti 2p Detailspektren von der Oberfläche.

chiometrien bzw. Oxidationszustände mit RBS Messungen und Strukturanalysen (XRD, SAED) bestätigt werden konnten. Zunächst werden die XPS Messungen von der Oberfläche gezeigt, aus denen auch die Zusammensetzung bestimmt wurde.

Oberfläche: Zwei Spektren von der Oberfläche sind in der Abbildung 11 für unterschiedliche Zusammensetzungen gezeigt. Die Achsen sind in diesem Fall gleich skaliert, um einen direkten Vergleich zwischen Abbildung 11(a) und 11(b) zu erlauben. Die in den Bildunterschriften angegebenen Verhältnisse („ x “) wurden mittels EDX bestimmt. Man erkennt deutliche Unterschiede in den Spektren, worauf später genauer eingegangen wird. Der Anteil in Atomprozent des jeweiligen Elements (Titan und Cer) wird mit Hilfe der Detailspektren bestimmt, indem die entsprechende Region ausgewählt wird und die Fläche der Signale mit den „RSF“¹ Werten verrechnet werden. Die von der Oberfläche erhaltenen Metallverhältnisse stimmen relativ gut mit denen aus den EDX Messungen überein.

Für die beiden Beispiele ist das aus der EDX Messung bestimmte x von 0,19 bzw. 0,52 in den XPS Messungen als 0,17 und 0,51 bestimmt worden. Ein weiterer Aspekt bei der Auswertung ist die Bestimmung der Grenzen für die Anpassung und des Untergrundes, der meist nur einen mathematischen Hintergrund hat und nur schwer physikalisch definiert werden kann. Für die Cer-Spektren wird jeweils für die drei Bereiche ein linearer Untergrund angenommen und für die Ti-Spektren

¹RSF steht für Relative Sensitivity Factors. Dies sind gerätespezifische Umrechnungsfaktoren für die Quantifizierung der Elementgehalte oder zur Bestimmung der Verhältnisse von Oxidationszuständen, zum Beispiel wenn die Signale überlappen.

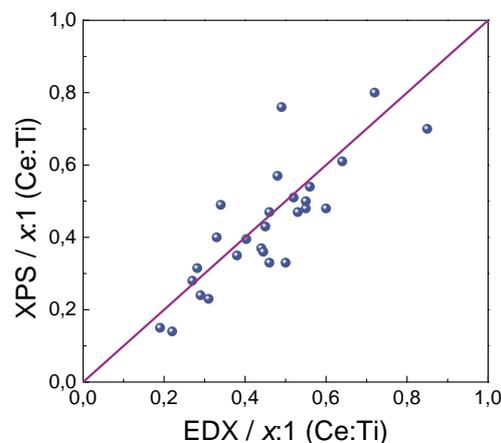


Abbildung 12: Vergleich der Zusammensetzung aus der EDX Messung mit der aus den XPS Messungen.

kann ein „Shirley“ Untergrund genutzt werden. In der Abbildung 12 ist das Verhältnis aus den XPS Messungen gegen das aus den EDX Messungen für mehrere Proben dargestellt. Man erkennt, dass die Punkte leicht um die Ursprungsgerade schwanken, die in diesem Fall eine perfekte Übereinstimmung widerspiegelt. Es gilt zu beachten, dass im Allgemeinen nur ein bis zwei Stellen aus Zeitgründen in dem XP-Spektrometer gemessen wurden und man daher nur eine mäßig gute Statistik im Vergleich zu den fünf EDX Messungen erhält. Folglich kann man sagen, dass beide Messungen plausibel sind. Im Folgenden werden die Daten gegen die Zusammensetzung dargestellt, die aus den EDX Messungen erhalten wurde.

Betrachtet man die Detailspektren zunächst von Ceroxid, fällt auf, dass es sich um ein komplexes Spektrum handelt, in dem bis zu fünf Linien-Paare (Spin-Orbit-Aufspaltung der 3d Orbitale in $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$) vorkommen können. Dies wurde zuerst von Burroughs et al. berichtet und ist in der weiteren Literatur eingehend beschrieben.^[65] Drei Linien-Paare werden dem CeO_2 zugeordnet und zwei formal dem Ce_2O_3 . Das liegt an der Elektronenkonfiguration des CeO_2 und „final state“ Effekten. Die Zuordnung erfolgt wie in der Standardliteratur üblich mit v/u , v''/u'' , v'''/u''' für Ce^{4+} und v_0/u_0 und v'/u' für Ce^{3+} , wobei das „v“ für die Ce $3d_{5/2}$ - und das „u“ für die dazugehörigen Ce $3d_{3/2}$ - Zustände stehen. v und v'' entstehen durch eine Mischung der Zustände $(5d6s)^0 4f^2 O 2p^4$ und $(5s6d)^0 4f^1 O 2p^5$ und v''' ergibt sich aus der Konfiguration („final state“ Effekt) $(5d6s)^0 4f^0 O 2p^6$. Die Signale v_0 und v' entstehen auf Grund der gemischten Konfigurationen $(5d6s)^0 4f^2 O 2p^4$ und $(5d6s)^0 4f^1 O 2p^5$.^{[65],[66]} Die Zuordnung der fünf Signalpaare und die aus der

Signal	Position / eV	Halbwertsbreite / eV
u'' Ce ⁴⁺	916,3	2,3
u'' Ce ⁴⁺	907,0	4,9
u' Ce ³⁺	903,3	2,9
u Ce ⁴⁺	900,5	2,2
u ₀ Ce ³⁺	898,9	2,5
v''' Ce ⁴⁺	898,0	2,3
v'' Ce ⁴⁺	888,6	5,1
v' Ce ³⁺	884,9	3,2
v Ce ⁴⁺	882,1	2,3
v ₀ Ce ³⁺	880,5	2,4

Tabelle 3: Literaturwerte für die Anpassung des Ce 3d Signals.

Literatur entnommenen Positionen und Halbwertsbreiten sind in der Tabelle 3 aufgelistet. Die Werte der Position können je nach Literatur um bis zu 0,5 eV schwanken und auch die Halbwertsbreiten sind von mehreren Faktoren abhängig.

Für die Anpassung des Signals bzw. der Signalpaare sind folgende Bedingungen angenommen worden. Zunächst sind die Flächen der jeweiligen Paare über den Faktor 3/2 verknüpft, was aus der Spin-Bahn Kopplung folgt, da die Fläche des Ce 3d_{5/2} - Signals um diesen festen Faktor größer ist als die Ce 3d_{3/2} - Signale. Außerdem wurden die Halbwertsbreiten der jeweiligen Signalpaare gleich gehalten. Den Positionen der Signalpaare wurde hingegen etwas mehr Spielraum gegeben. Die in der Literatur typischerweise genutzte Aufspaltung liegt bei ca. 18,4 eV (vgl. Tab. 3). Bei den hier gemessenen Spektren ist sie etwas größer. Bei der Betrachtung des u''/v'' Signalpaars ist die Aufspaltung bei ca. 19,6 eV. Begrenzt man in diesem Fall die Anpassung auf die erwarteten 18,4 eV, dann wird die Halbwertsbreite dieser Signale sehr hoch und die Rest-Standardabweichung (residual STD) steigt von zwei auf vier an. Der lineare Untergrund wurde in jeweils zwei oder drei Teile geteilt, je nachdem ob das v''' Signal erkennbar war oder nicht. Die Linienform ist bei allen angepassten Signalen eine Überlagerung einer Gauss- (30%) und Lorentz-Linie (70%). Die Positionen und Halbwertsbreiten sind beispielhaft für eine Probe in Tabelle 4 gezeigt. Im Vergleich zu den Literaturwerten gibt es eine gute Übereinstimmung der Positionen und auch die Tendenz der Halbwertsbreiten passt. In Abbildung 13 sind die entsprechenden Anpassungen mit den jeweiligen entfalteten Signalen dargestellt.

Bei dem Vergleich der dargestellten Spektren ist ein Verschwinden des v'''/u''' Paars zu beobachten, das typischerweise für das Vorhandensein von Ce⁴⁺ spricht.

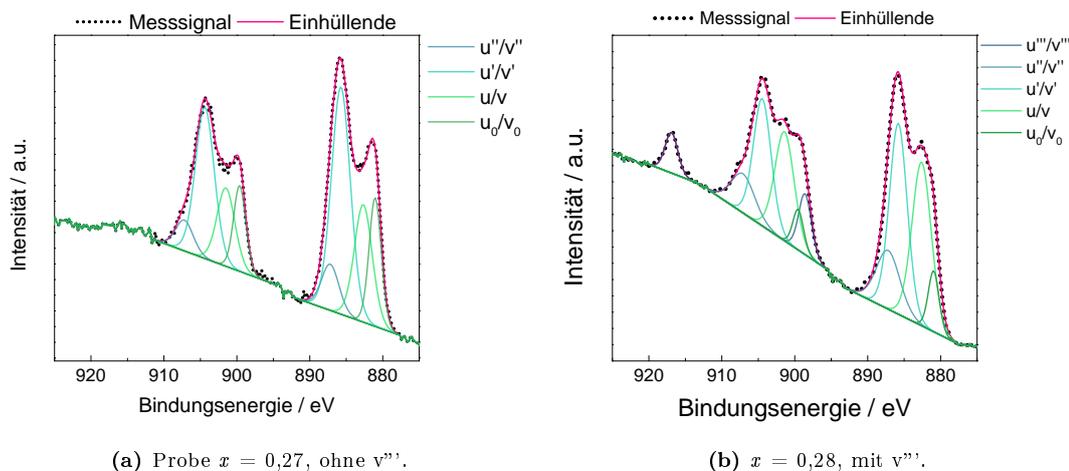
Signal	Position / eV	Halbwertsbreite / eV	Aufspaltung / eV
u''' Ce ⁴⁺	916,96	1,9	18,44
u'' Ce ⁴⁺	906,78	4,5	19,58
u' Ce ³⁺	904,38	2,8	18,81
u Ce ⁴⁺	901,28	3,0	18,62
u ₀ Ce ³⁺	899,40	1,5	18,53
v''' Ce ⁴⁺	898,52	1,9	18,44
v'' Ce ⁴⁺	887,20	4,5	19,58
v' Ce ³⁺	885,57	2,8	18,81
v Ce ⁴⁺	882,66	3,0	18,62
v ₀ Ce ³⁺	880,87	1,5	18,53

Tabelle 4: Werte aus der Anpassung des Ce 3d Signals für ein Beispiel.

Das ist scheinbar unabhängig von der Zusammensetzung, denn das Fehlen taucht durch den gesamten Zusammensetzungsbereich auf. Im direkten Vergleich von zwei ähnlichen Proben (Abbildung 13), also mit beinahe identischer Zusammensetzung bestimmt aus EDX Messungen, wird sofort deutlich, dass in einer Probe das v'''/u''' Signal nicht vorhanden ist. Die Anpassungen gelingen aber in beiden Fällen mit den oben genannten Einschränkungen sehr gut. Das Fehlen dieses Signals hat natürlich direkten Einfluss auf die Zusammensetzung, denn für die Probe mit $x = 0,28$ die das v''' Signal zeigt wird mittels XPS ein x von 0,32 bestimmt wohingegen für die Probe mit $x = 0,27$ ein Wert von 0,28 bestimmt werden kann. Wodurch dieser Unterschied zustande kommt, kann nicht eindeutig geklärt werden. Einzig bei der Betrachtung der Details des Ti 2p - Signals im Vergleich erkennt man an der Oberfläche der Probe mit $x = 0,27$, dass das Titanoxid ebenfalls eine Schulter zu kleineren Bindungsenergien zeigt, was für eine insgesamt stärker reduzierte Schicht spricht. Außerdem hat diese Beobachtung auch einen Einfluss auf das Ce⁴⁺/Ce³⁺ Verhältnis. Man kann die Flächen der angepassten Linien entsprechend einer einfachen Relation zwischen den Ce 3d_{5/2} Linien der Ce⁴⁺ Signale und der Ce³⁺ Signale nutzen, um mit folgender Division das Ce⁴⁺/Ce³⁺ Verhältnis zu bestimmen:

$$\%Ce^{4+} = 100 \cdot \frac{v + v'' + v'''}{v_0 + v + v' + v'' + v'''} \quad (23)$$

Man erhält den prozentualen Anteil von Ce⁴⁺ bzw. von Ce³⁺. Die Variation der einzelnen Beiträge von Ce⁴⁺ und Ce³⁺ ist auch in dem Vergleich der Detail-Spektren erkennbar, wie es in Abbildung 14 gezeigt ist. Für eine ausgewählte Probenreihe mit steigendem Cergehalt („ x “ wird größer) kann man zunächst den deutlichen Anstieg des u''' Signals (Ce⁴⁺) bei ca. 917 eV beobachten. Das v''' Signal liegt

(a) Probe $x = 0,27$, ohne v''' .(b) $x = 0,28$, mit v''' .**Abbildung 13:** Vergleich von zwei XPS-Messungen ähnlicher Proben.

sehr nahe bei u_0 , daher kann kein zusätzliches Maximum beobachtet werden aber dennoch eine leichte Verschiebung und Verbreiterung des Signals an dieser Stelle. Das ist auch gut in dem vorher gezeigten Detail-Spektrum in Abbildung 13(b) zu sehen, in dem die Beiträge von u_0 und v''' gezeigt sind. In dieser Anpassung liegt u_0 bei 899,5 eV und v''' bei 898,6 eV, was nicht aufgelöst werden kann. Das Gleiche gilt für v_0 und v , die sehr nahe beieinander liegen, wobei v_0 unter v liegt und somit nur als Schulter auftaucht. Das Paar u'/v' ändert seine Position und Form nicht. Das Signal u/v (Ce^{4+}) wird mit steigendem Cergehalt stärker ausgeprägt, bis es ab einem x von ca. 0,5 als separates Signal auftaucht. u'' und v'' sind durchgängig nur als Schulter erkennbar, die im Falle von u'' mit steigendem Cergehalt stärker wird, was man an einer Verbreiterung bei höheren Bindungsenergien erkennt. Typischerweise wird in der Literatur die Variation des v'''/u''' Signals gleich gesetzt mit der Reduktion des Ce^{4+} zum Ce^{3+} , wenn dieses Signal abnimmt.^[67]

Berechnet man die Menge an Ce^{4+} mit Formel (23) und stellt das Ergebnis gegen die Zusammensetzung dar, erhält man Abbildung 15(a). Die Tendenz, die aus der vorigen Beschreibung zu erahnen ist, wird bestätigt; Mit steigendem Cergehalt zeigen die Proben einen höheren Anteil an Ce^{4+} . Hier fallen vor allem Proben raus, bei denen das Paar v'''/u''' nicht beobachtet wurde. Reduziert man die Daten auf eine Gruppe von Proben, die direkt nacheinander hergestellt wurden (dies sind die gleichen Proben wie in Abbildung 14) erhält man sogar einen linearen Zusammenhang zwischen Cergehalt und Ce^{4+} Anteil (Abb. 15(b)), obwohl auch hier Proben mit und ohne das v'''/u''' Paar vertreten sind. Man erhält eine Steigung von 7%/0,1 x . Im Vergleich dazu ist die Steigung etwas größer (ca. 8%/0,1 x), wenn

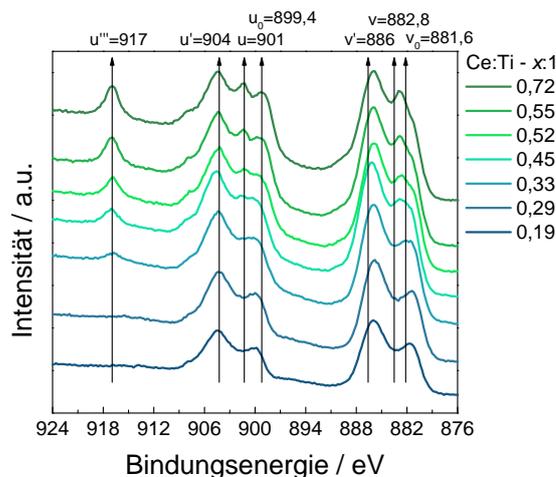
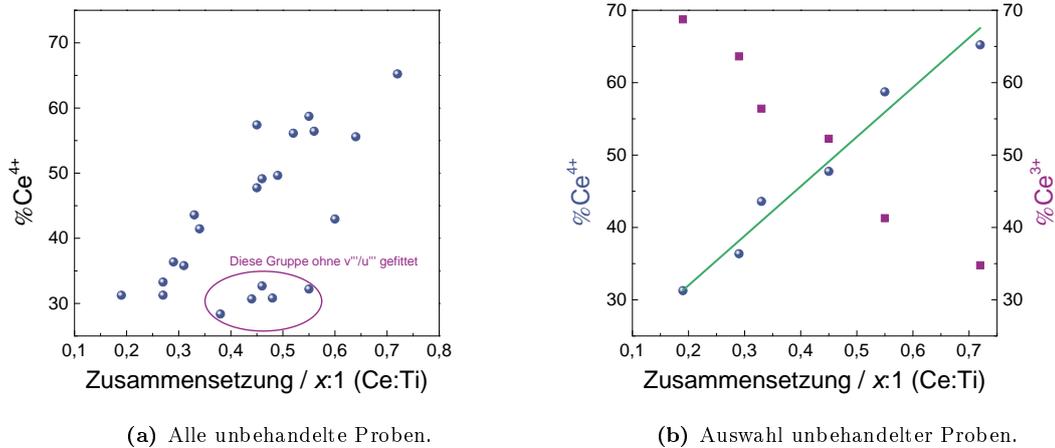


Abbildung 14: Vergleich der Ce 3d Detail-Spektren.

man alle Proben bis auf die eingekreisten betrachtet. Einfach gesagt heißt das, dass je mehr Titan in der Schicht enthalten ist, desto häufiger liegt das Cer als Ce^{3+} vor. Aus diesem einfachen Zusammenhang kann man schließen, dass das Titan das Ceroxid möglicherweise während der Präparation (im Plasma) reduziert. Außerdem werden die bestimmten $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ häufig genutzt, um die Sauerstofflücken zu berechnen, also wie groß „ δ “ in $\text{CeO}_{2-\delta}$ ist. Dies wird mit der einfachen Formel: $\delta = 2 - 2 \cdot [\text{Ce}^{4+}] + 1,5 \cdot [\text{Ce}^{3+}]$ berechnet. Für die hier hergestellten Proben ohne Beachtung eines Zusammenspiels mit dem Titanoxid erhält man Ceroxide mit einem $2 - \delta$ zwischen 1,65 und 1,82 (also $\text{CeO}_{1,65}$ bis $\text{CeO}_{1,82}$).^[68] Diese Werte sind natürlich obere Grenzen, wenn man Titanmetall als weitere Komponente annimmt. Dies ist, wie in den XP-Messungen zu sehen, aber nicht der Fall, da man sowohl an der Oberfläche als auch darunter ein Titanoxid findet, also ein Teil des Sauerstoffs auch an das Titan gebunden ist.

Tiefenprofile: Bei einigen Proben wurden auch Tiefenprofile mittels Argonionen-Sputtern gemacht. Dabei ist der Effekt des präferentiellen Sputterns zu beachten, bei dem reduzierbare Elemente durch den Ionenbeschuss verändert werden. Dadurch kann es passieren, dass falsche Informationen aus den danach aufgenommenen Spektren gewonnen werden und es zu einer Fehlinterpretation kommt. Dieses Problem ist bei Ceroxid bekannt, da es sowohl in der Oxidationsstufe 4+ als auch 3+ vorkommen kann und in den meisten Spektren auch ohne eine externe Reduktionsquelle beide Oxidationsstufen beobachtet werden. Als erste Übersicht werden Ce^{4+} Konzentrationen mit Hilfe der oben gezeigten Formel gegen



(a) Alle unbehandelte Proben.

(b) Auswahl un behandelter Proben.

Abbildung 15: Ce^{4+} Gehalt in Abhängigkeit der Zusammensetzung x .

den Sputterschritt/-tiefe von drei Proben mit unterschiedlichem Cergehalten in Abbildung 16 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Probe mit dem höchsten Cergehalt an der Oberfläche die größte Ce^{4+} Konzentration von ca. 48% hat und die beiden anderen Proben bei etwa 33% bzw. 31% liegen. Nach dem ersten Sputterschritt, gleichen sich die Konzentrationen aller drei Proben an und haben eine Konzentration von 33%. Dies ist in der Natur der hier gemessenen Detailspektren begründet. Nach dem Sputtern entsteht bei der Probe mit $x = 0,48$ erst das Signalkonzept v''/u'' , wohingegen bei der Probe mit $x = 0,85$ das v''/u'' Signal sehr stark abnimmt (Vgl. Abb. 17). Bis zum sechsten Sputterschritt bleiben die Werte konstant um die 33%, auch wenn es Ausreißer gibt, was an der starken Sensitivität der Anpassung liegt. Dies ist beispielhaft für die Probe mit $x = 0,27$ in Abbildung 18 gezeigt. Die beiden Spektren nach dem jeweiligen Sputterschritt (dritter und vierter) sind wie in Abbildung 18(a) zu sehen identisch. Dennoch weicht der prozentuale Anteil an Ce^{4+} stark ab. Nach dem dritten Schritt sind es 34% und nach dem vierten sind es nur noch 23%. Das liegt daran, dass u_0/v_0 nach dem vierten Schritt in der Anpassung kleiner wird. Man könnte beide Spektren auch mit den exakt gleichen Parametern anpassen, was die Rest-Standardabweichung für das Spektrum nach dem vierten Sputterschritt von 1,25 auf 1,5 ansteigen lässt. Im Vergleich dazu liegt die Rest-Standardabweichung der Anpassung für das Spektrum nach dem dritten Schritt bei 1,75.

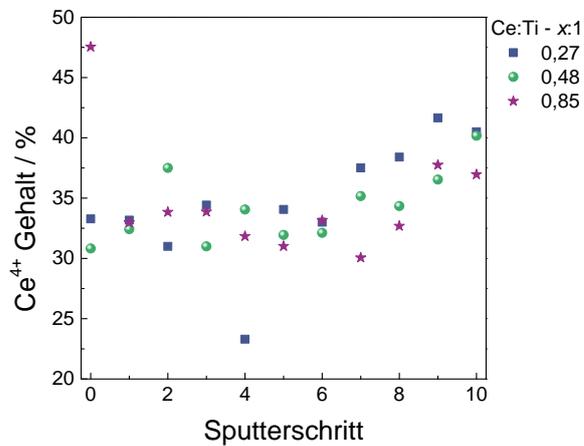


Abbildung 16: Vergleich der Ce⁴⁺ Konzentration in Abhängigkeit der Sputterschritte.

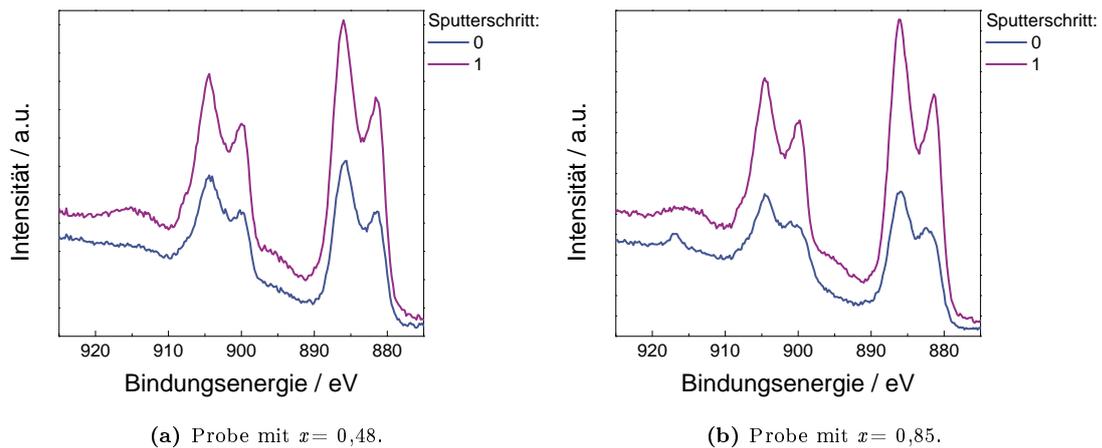


Abbildung 17: Vergleich der Ce 3d Spektren nach dem ersten Sputterschritt.

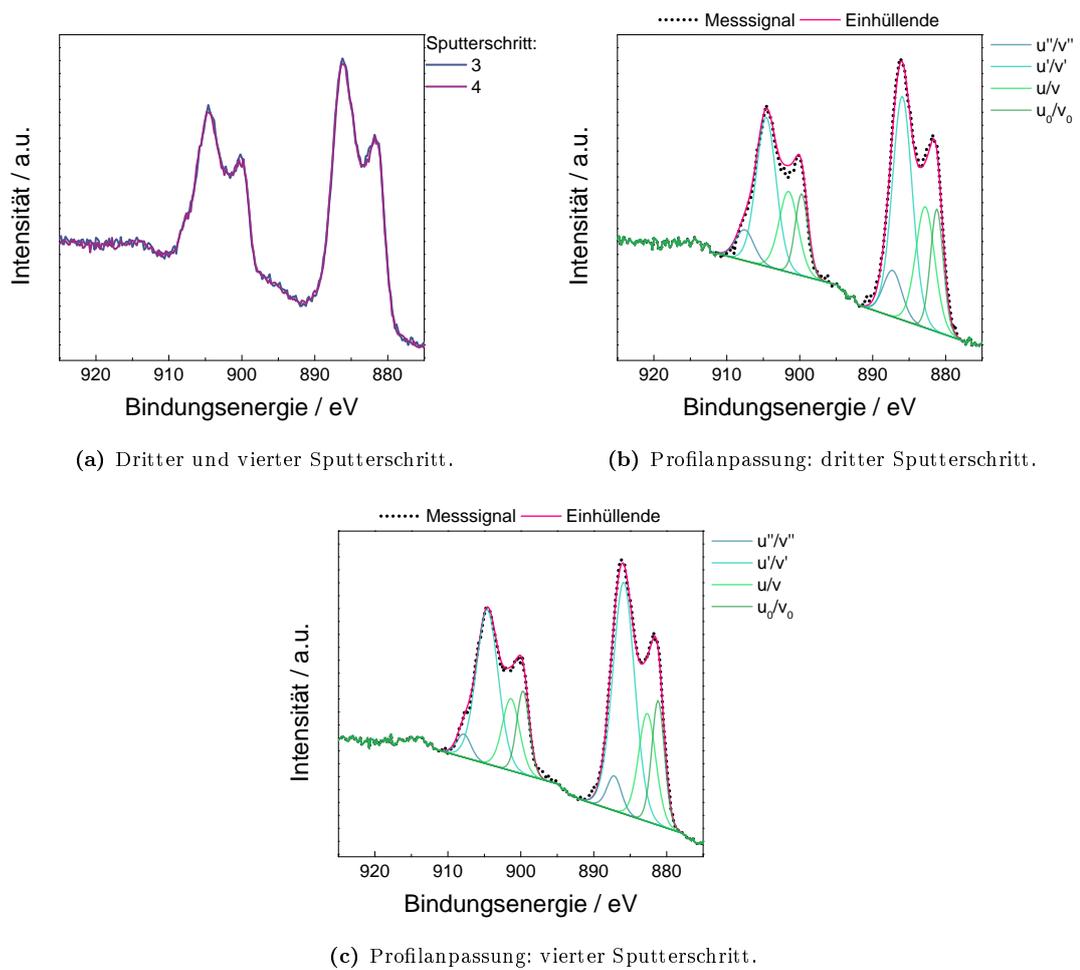


Abbildung 18: Vergleich der Ce 3d Spektren nach den Sputterschritten.

Danach entfernen sich die Werte der Proben etwas voneinander, wobei eine steigende Tendenz (auf ca. 40%) zu beobachten ist, die für einen höheren Ce^{4+} Gehalt in der Tiefe sprechen würde. Die zunächst konstante Ce^{4+} Konzentration würde dafür sprechen, dass der Effekt des präferentiellen Sputterns bei diesen Proben nicht so stark ausgeprägt ist, wie es in der Literatur berichtet ist, da man ansonsten eine abnehmende Ce^{4+} Konzentration erwarten würde. Offensichtlich ist das hier vorhandene Ceroxid relativ stabil gegen die Argonionen, zumindest wird das Ceroxid nicht weiter reduziert. Dies kann aber auch durch das Zusammenwirken zwischen dem Ceroxid und dem Titanoxid begründet sein. Dauscher et al. haben zum Beispiel gezeigt, dass Ce^{3+} an der Oberfläche eines gemischten Materials stabilisiert ist.^{[63],[64]} Dies sieht bei Titanoxid deutlich anders aus. Betrachtet man hier die Detailspektren vor und nach dem Beschuss durch Argonionen findet man ein reduziertes Titanoxid, wie es in Abbildungen 19(a), 19(b) und 19(c) zu sehen ist. Auf Grund der Präparation sollte erwartungsgemäß unter einer nativen Oxidschicht auch ein reduziertes Titanoxid vorhanden sein. Da man aber den Effekt des präferentiellen Sputterns nicht ausschließen kann, werden die Detailspektren des Titanoxids nicht quantitativ ausgewertet.

Dennoch erkennt man eine Tendenz, die ein stärker reduziertes Titanoxid zeigt, je höher der Titangehalt ist (vgl. Abb. 19(d)). In der Literatur ist ebenfalls bekannt, dass durch die Kombination von Titan und Ceroxid jeweils reduzierte Spezies entstehen können. Auch wenn Titanmetall als Target-Material genutzt wurde, kann in den XP-Spektren kein metallisches Titan gefunden werden. Die Bildungsenthalpie des Titanoxids ist so hoch, dass sich zumindest ein reduziertes oder gar vierwertiges Titanoxid an der Oberfläche bildet. Dies kann entweder durch Restsauerstoff in der Argonatmosphäre während der Abscheidung passieren, durch die Oxidation an Luft (natives Oxid wie bei Leichtweiss et al.^[4]) oder das Titan reduziert das Ceroxid und Ce^{3+} wird zusätzlich stabilisiert. Watanabe et al., haben einen Anstieg des Ce^{3+} von 15,1% auf 40,7% mit steigendem Titangehalt beobachtet, der direkt mit einer Wechselwirkung des Ceroxids mit dem Titanoxid korreliert wird.^[69] Zusätzlich wird eine Verschiebung des O 1s Signals in Abhängigkeit des Titangehalts beobachtet. Das O 1s Signal wird in dem Fall auch nur mit einer Sauerstoffspezies angepasst, womit die vorige Annahme der Wechselwirkung bestätigt wird. Trinchi et al. haben ähnliche Beobachtungen in einem Sol-Gel hergestellten Certitanat gemacht, bei dem ebenfalls die Konzentration des Ce^{4+} mit steigendem Cergehalt zunimmt.^[70] Welcher Effekt in dieser Arbeit für die reduzierten Spezies verantwortlich ist, kann hier nicht eindeutig geklärt werden. Es gibt in der Literatur Vorschläge, wie eine Reaktion vonstatten gehen könnte, z.B. von Zhou et alii.

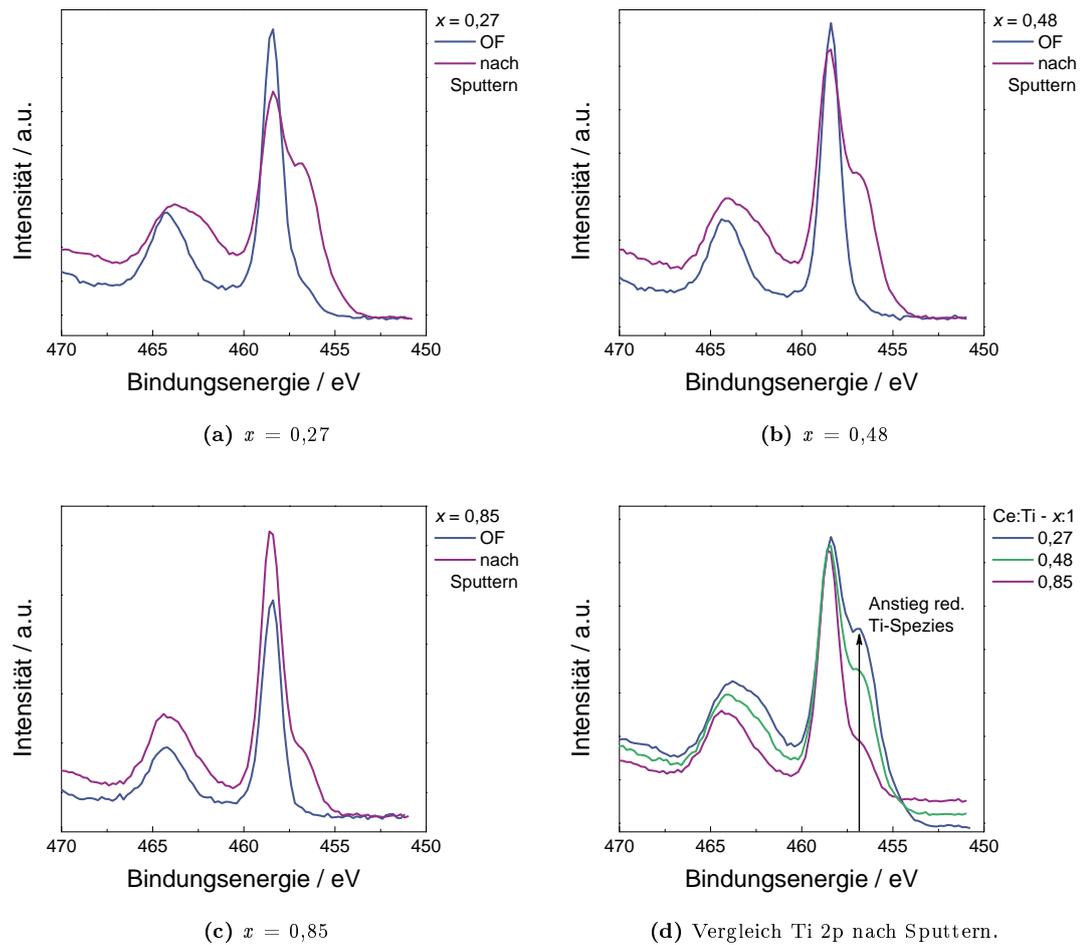
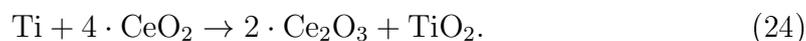


Abbildung 19: Vergleich der Ti 2p Spektren vor und nach dem Sputtern (a)-(c) und den Spektren untereinander nach dem Sputtern (d).

Für die Reduktion des Ceroxids durch Titan haben sie folgende einfache Reaktion vorgeschlagen:



Diese Reaktion wird zumindest thermodynamisch durch die Bildungsenergie von Titandioxid ($\Delta H_f^{298} = -181,6 \text{ kJ/mol}$) begünstigt.^[71] Betrachtet man die Spektren für Proben mit einem hohen Titangehalt erkennt man, dass es auch möglich wäre, diese nur mit den zwei Komponenten anzupassen, die für die Ce^{3+} Signale verantwortlich sind (v_0/u_0 und v'/u'). Ohnehin ist der Ce^{3+} Gehalt in diesen Proben aber auch deutlich höher, was mindestens eine teilweise Reduktion des CeO_2 begründen kann. Das Sauerstoffsignal O 1s verändert sich ebenfalls nach dem Sputtern, indem die zweite Komponente, die bei höherem Cergehalt ausgeprägter ist, danach nur noch als Schulter auftaucht. Dieses Signal ist typisch für Hydroxylgruppen, die sich an der Oberfläche von Oxidmaterialien wie Titan- aber auch Ceroxid bilden können. Die Spektren der Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung sehen im Vergleich nach dem Sputtern nahezu identisch aus, was dafür spricht, dass es nur eine Sauerstoffspezies im Film gibt, ähnlich wie bei Watanabe et al. beschrieben.^[69] Führt man die Ladungskompensation zur genaueren Analyse des O 1s Signals mit dem Kohlenstoff C 1s Signal durch (aliphatischer Kohlenstoff an der Oberfläche mit der Bindungsenergie von 284,8 eV) erkennt man auch an der Oberfläche, also ohne Sputtereffekt, eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien, wenn ein erhöhter Cer-Anteil in den Filmen vorhanden ist. Das ist beispielhaft für drei Detailspektren des O 1s Signals mit verschiedenen Zusammensetzungen in der Abbildung 20(a) gezeigt und als direkter Vergleich in Abbildung 20(b). Auch dieses Zusammenspiel zwischen Metallverhältnis und Verschiebung der Position des O 1s Signals spricht dafür, dass es sich um eine feste Lösung handelt und nicht um zwei getrennte Oxide, wenn man der Argumentation von Watanabe et al. folgt.^[69]

Insgesamt beobachtet man ein Verhalten der Kompositdünnenschicht, die aus Titanmetall und Ceroxid hergestellt wurde, wie es in der Literatur für ähnliche Systeme (meist CeO_2 und TiO_2) beschrieben ist. Das Ce^{3+} ist stabilisiert und die Konzentration nimmt mit steigendem Titangehalt zu. Außerdem sprechen die Indizien dafür, dass das Titanmetall mit Sauerstoff aus zunächst unbekannter Quelle reagiert haben muss. Nimmt man diese beiden Beobachtung als Tatsachen an und ergänzt sie mit der Überlegung, dass es nur eine Sauerstoffspezies gibt, kann man davon ausgehen, dass das Titan mit dem Ceroxid im Plasma während der Abschei-

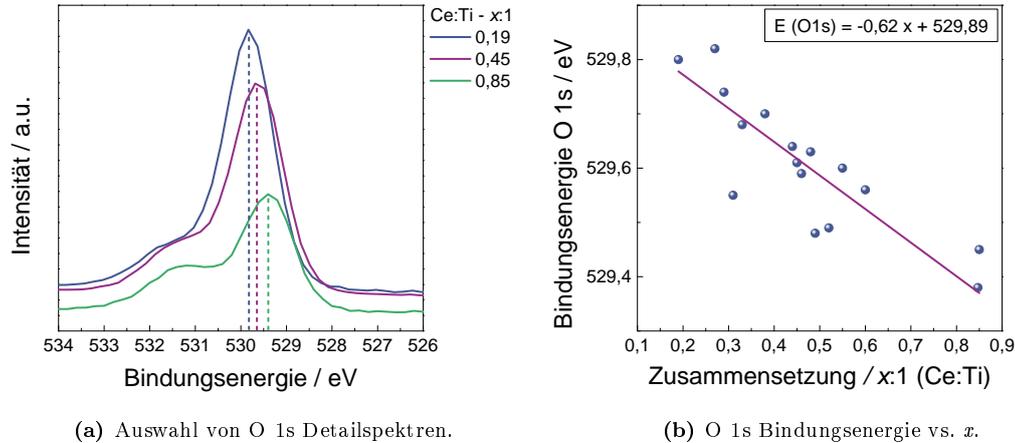


Abbildung 20: O 1s Detailspektren in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

dung reagiert haben muss. Dies ist zunächst der einzige Zeitpunkt, an dem eine Reaktion möglich ist, da die Schicht nach der Abscheidung und vor der Analyse nicht gesintert wurde. Eine vergleichbare Durchmischung und Reaktion ist in der Literatur häufig mit Sol-Gel Synthesen und anschließendem Sintern verbunden.

4.2 Optische Charakterisierung

Die UV/Vis-Spektroskopie kann dazu genutzt werden, um die Absorption von Licht durch eine Dünnschicht zu messen. Aus der Absorption kann wiederum mit den Tauc-Darstellungen die Größe der direkten bzw. indirekten Bandlücke bestimmt werden.^[72] Dazu wird die gemessene Absorption in die Absorbanz α umgerechnet und als $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^y$ gegen die Wellenlänge als Energie ($h \cdot \nu$) graphisch aufgetragen. Durch eine lineare Regression kann aus dem x-Achsenabschnitt die Bandlücke bestimmt werden. y kann die Werte 2 für einen direkten, erlaubten Übergang oder 1/2 für einen indirekten, erlaubten Übergang annehmen. Diese Auswertung ist beispielhaft für eine Probe in Abbildung 21 gezeigt. Aus der Darstellung in Abbildung 21(a) kann man eine Energie von 4,75 eV für einen direkten Übergang bestimmen. Der Abbildung 21(b) für einen indirekten Übergang kann man entnehmen, dass eine Energie von 3,2 eV für die Anregung nötig ist.

Diese Auswertung wurde mit einer Reihe von Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durchgeführt. Die bestimmten Übergänge sind in Abbildung 22 gegen die Zusammensetzung „ x “ aufgetragen.

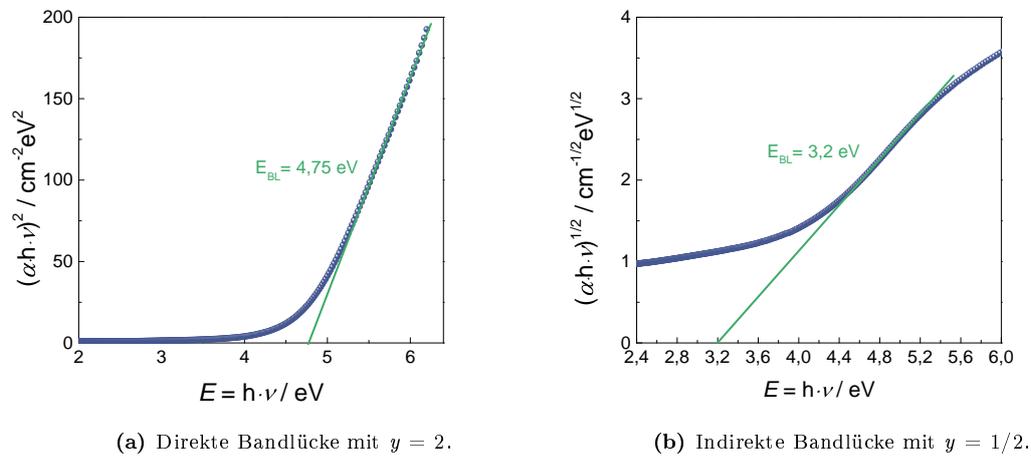


Abbildung 21: Tauc-Plot für die Bestimmung der Bandlücken.

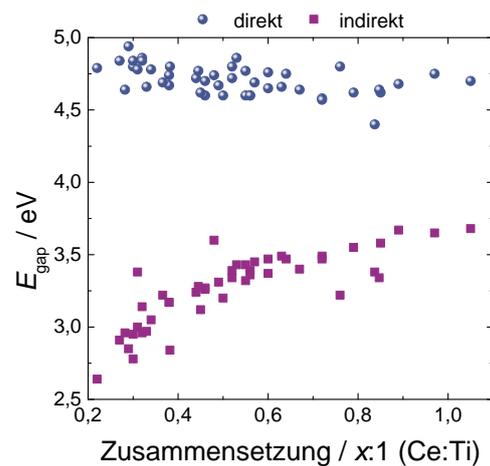


Abbildung 22: Direkte und indirekte Bandlücken in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Die Werte für die direkte Bandlücke sind unabhängig von der Zusammensetzung und schwanken um einen Mittelwert von $4,71 \text{ eV} \pm 0,11 \text{ eV}$. Die Bandlücke des Aluminiumoxidssubstrats liegt deutlich über 5 eV , nämlich zwischen $5,4 \text{ eV}$ und $6,3 \text{ eV}$.^{[73], [74]} Der direkte Übergang um ca. $4,7 \text{ eV}$ ist folglich durch einen Übergang im Dünnschichtmaterial bestimmt. Es könnte ein direkter Übergang von den O 2p Zuständen in die Ce 5d Orbitale sein, der laut Literatur bei ca. 5 eV liegt.^{[32], [75]} Betrachtet man den indirekten Übergang bei ca. 3 eV , stellt man fest, dass es in diesem Fall eine wurzelförmige Abhängigkeit der Bandlücke von der Zusammensetzung gibt, in einem Energiebereich zwischen $2,6 \text{ eV}$ und $3,6 \text{ eV}$. Die Bandlücke wird mit zunehmendem Cergehalt größer und sättigt bei ca. $3,6 \text{ eV}$. Der indirekte Übergang liegt im Bereich der Bandlücken von Cer- und Titandioxid. Reines, kristallines Titandioxid hat eine Bandlücke je nach Kristallstruktur zwischen 3 eV (Rutil) und $3,2 \text{ eV}$ (Anatas). Die Bandlücke des Titanoxids kann jedoch durch die Größe der Körner verändert sein. Es ist bekannt, dass zum Beispiel nanokristallines Material eine etwas größere Bandlücke von $3,4 \text{ eV}$ zeigt.^{[47], [76]} Reddy et al. haben zum Beispiel für einen amorphen und unterstöchiometrischen Dünnschicht Übergänge zwischen $3,37 \text{ eV}$ und $3,47 \text{ eV}$ für den indirekten Übergang bestimmt (direkt: $3,88 \text{ eV}$ bis $4,17 \text{ eV}$), der abhängig von der Nichtstöchiometrie ist.^{[77], [78]} Ein gemischtes TiO_2 , das sowohl die Rutil also auch Anatas Modifikation beinhaltet, zeigt eine mittlere Bandlücke von $3,11 \text{ eV}$.^[79] Aber auch für Cerdioxid werden Bandlücken berichtet, die zwischen $3,0 \text{ eV}$ und $3,12 \text{ eV}$ für den indirekten erlaubten Übergang liegen. Der direkte erlaubte liegt bei ca. $3,5 \text{ eV}$.^{[17], [80]-[82]} Dabei macht es auch einen Unterschied, ob die untersuchten Materialien amorph oder kristallin sind, wie bei den CeO_2 Schichten von Guo et al., der für den indirekten Übergang Bandlücken zwischen $2,96 \text{ eV}$ und $3,3 \text{ eV}$ bestimmt hat.^[81] Özer et al. vermuten ebenfalls, dass eine hohe Anzahl Korngrenzen die Bandlücke zu kleineren Energien verschiebt, also nanokristallines bzw. amorphes Ceroxid eine kleinere Bandlücke aufweist.^[18] Barreca et al. und Patsalas et al. messen für Ceroxid Dünnschichten je nach Präparation sogar noch kleinere Bandlücken ($2,4 \text{ eV} - 2,8 \text{ eV}$ und $2,9 \text{ eV} - 3,12 \text{ eV}$), abhängig davon, wie stark das Material reduziert ist bzw. wie hoch die Konzentration an Ce^{3+} ist.^{[75], [83]} Einen vergleichbaren Wert von $2,58 \text{ eV}$ konnten auch Tatar et al. für nanokristallines Ceroxid bestimmen, mit der Argumentation, dass lokalisierte Zustände durch Sauerstofffehlstellen in der Bandlücke die Ce^{3+} Konzentration erhöhen, wodurch es eine Rotverschiebung gibt.^[84]

In den Tauc-Darstellungen der präparierten Dünnschichten ist nicht erkennbar, dass es zwei versetzte Übergänge gibt, die in dem Bereich um die 3 eV liegen.

Das spricht entweder dafür, dass es sich um eine feste Lösung mit einem Übergang handelt, oder dass die Übergänge zu ähnlich sind, als dass man dies auflösen könnte. Dass es eine gewisse Schwankung der berichteten Bandlücken gibt, kann zum Beispiel an der Mikrostruktur, der Schichtdicke und der Rauigkeit der Oberfläche liegen. Außerdem ist es bekannt, dass zum Beispiel durch Dotieren eines Materials die Bandlücke variiert werden kann. Dies wird häufig bei Titandioxid versucht, da es Anwendung in der Photoelektrochemie findet. Dafür hat es aber eine zu große Bandlücke, wodurch nur ein geringer Teil des Lichts genutzt werden kann. Durch Dotierung (z.B. mit Edelmetallen aber auch Stickstoff) wird erreicht, dass sich die Bandlücke verkleinert, was zu einer höheren Absorption und somit zu einer höheren Ladungsträgergeneration führen kann. Ein ähnlicher Effekt kann bei den hier gezeigten Proben beobachtet werden, wobei hier die Zusammensetzung die Größe der Bandlücke beeinflusst, unabhängig von den zuvor genannten Einflussfaktoren. Je mehr Titan enthalten ist, desto kleiner wird die Bandlücke. Contreras-García et al. haben CeO_2 - und TiO_2 -Gemische mit unterschiedlich hohen Ceroxidgehalten hergestellt und die Abhängigkeit der Bandlücke untersucht. Es wurden indirekte Bandlücken mit Werten zwischen 2,62 eV und 2,95 eV bestimmt. Das Material mit einer Bandlücke von 2,95 eV enthält 1 mol% CeO_2 und das Material mit einer Bandlücke von 2,62 eV enthält 5 mol% CeO_2 .^[85] Durch eine weitere Erhöhung des Ceroxidgehalts steigt die Bandlücke wieder. Begründet wird das Minimum durch eine optimale Bandkopplung zwischen Cer und Titan, die die Bildung von Interbandzuständen zur Folge hat.

Bei den hier hergestellten Dünnschichten wird ebenfalls ein Anstieg der Bandlücke mit steigendem Cergehalt beobachtet. Ein Minimum ist nicht erkennbar, aber die sehr niedrigen Cergehalte werden auch nicht erreicht. Es ist durchaus möglich, dass bei geringerem Cergehalt die Bandlücke wieder größer würde, wenn Titandioxid der dominante Anteil wird. Dafür spricht, dass das Minimum ähnlich groß ist, wie der hier gezeigte minimale Wert von 2,64 eV im Vergleich zu 2,62 eV. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von anderen Autoren für gemischte CeO_2 und TiO_2 beobachtet, die ebenfalls eine Variation zwischen 2,58 eV und 3,26 eV abhängig von der Zusammensetzung beobachten konnten.^{[32],[44],[46]}

4.3 Elektrische Charakterisierung

Die hier als Hall-Messung bezeichnete Charakterisierung beinhaltet wie im Abschnitt 3.2.5 beschrieben, zwei Messungen. Dies ist zum einen die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung zwischen 100 K und 360 K und zum anderen die eigentliche Hall Messung mit einem senkrecht zur Probe stehenden Magnetfeld von einem Tesla. Die Berechnung der jeweiligen Parameter und deren Zusammenhang mit den Messgrößen ist im Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

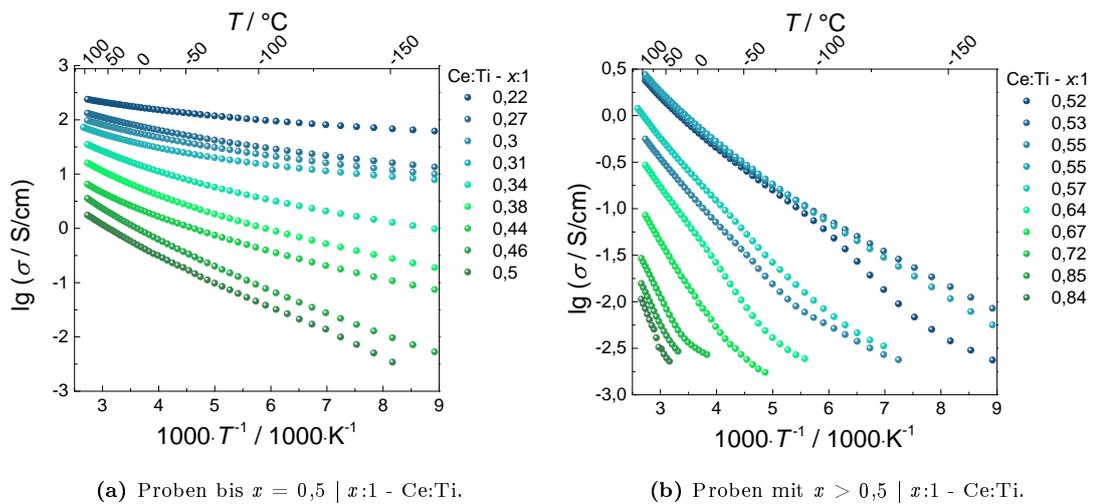


Abbildung 23: Leitfähigkeitsmessungen von 100 K bis 360 K.

4.3.1 Tieftemperatur-Leitfähigkeitsmessung

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung sind in der Abbildung 23 gezeigt. Man erkennt in der Darstellung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur, dass es zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen gibt. Die Steigungen werden mit steigendem Cergehalt in den Filmen immer steiler. Die sich stetig ändernde Steigung wird später genauer betrachtet und diskutiert. Ab einem Cergehalt x von ungefähr 0,55 wird die Leitfähigkeit zu gering (vgl. Abb. 23(b)), um den kompletten Temperaturbereich zu messen. Ab dieser Zusammensetzung wird ein immer kleinerer Temperaturbereich dargestellt. Vergleicht man die Proben mit $x = 0,52$, $0,53$ und $0,55$ kann man bei Temperaturen über 220 K erkennen, dass das Verhalten praktisch identisch ist, die Proben also im gleichen Leitfähigkeitsbereich sind und eine nahezu gleiche Steigung zeigen. Bei tieferen Temperaturen gibt es kleinere Unterschiede, wobei die Probe mit $x = 0,52$ ein stark abweichendes Verhalten zeigt.

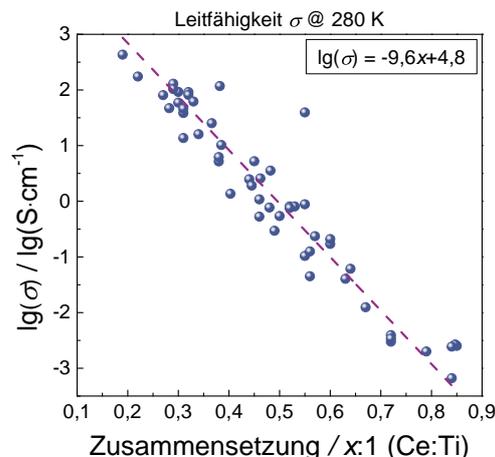


Abbildung 24: Leitfähigkeitsmessungen bei 280 K gegen die Zusammensetzung x .

Solch eine Abweichung im Verhalten trotz ähnlicher Zusammensetzung kann zum Beispiel an unterschiedlichen Zuständen in der Bandlücke liegen, die präparationsbedingt variieren können. Außerdem kann man mit steigendem Cergehalt eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachten. Die absoluten Leitfähigkeiten reichen von über $1 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$ bis zu $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ was einem Unterschied von fünf Größenordnungen entspricht. Greift man einen Leitfähigkeitswert bei einer bestimmten Temperatur (280 K) heraus und stellt die logarithmierten Leitfähigkeiten gegen die Zusammensetzung dar, erkennt man, dass eine lineare Anpassung möglich ist (siehe Abb. 24). Folglich heißt das, dass es eine exponentielle Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem Cergehalt gibt. Damit können auch die Unterschiede der Leitfähigkeitswerte und die leicht unterschiedlichen temperaturabhängigen Verläufe bei den Proben $x = 0,52-0,55$, die sehr stark von dem Cergehalt abhängen, erklärt werden. Kleine, auch lokale, Unterschiede im Cergehalt können einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Die Unterschiede können zum einen durch leicht inhomogene Proben entstehen, was präparationsbedingt sein kann, und zusätzlich durch statistisch fehlerbehaftete EDX Messungen, was indirekt auch mit der Homogenität der Proben zusammenhängt. Das die Leitfähigkeit so stark von der Zusammensetzung abhängig ist bzw. von der enthaltenen Menge Titan, könnte ein erstes Indiz dafür sein, dass die Ladungsträger hauptsächlich durch die Titan(-oxid)matrix transportiert werden.

Aus den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen kann außerdem die Aktivierungsenergie bestimmt werden, die für den Transportmechanismus benötigt wird. Sie kann mit Hilfe der Arrhenius-Darstellung bestimmt werden, bei der der

natürliche Logarithmus gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird. Dies ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/k_B \cdot T) \quad (25)$$

Daraus folgt:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - E_A/k_B \cdot T \quad (26)$$

Bei einem linearen Verlauf kann aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Boltzmann-Konstanten k_B berechnet werden. Dies wurde für alle Proben gemacht und es wurden zwei lineare Bereiche, einer bei hohen und einer bei tiefen Temperaturen, angepasst. Die Aktivierungsenergien werden als $E_{A,\text{hoch}}$ für Temperaturen zwischen 290 K und 360 K und als $E_{A,\text{tief}}$ für Temperaturen unter 273 K bezeichnet. Dies ist nicht für alle Proben durchgängig möglich, da die Leitfähigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen nicht für Proben mit einem zu hohen Cergehalt ($x \geq 0,6$) möglich waren. Das Ergebnis der Auswertung ist in Abbildung 25 gezeigt, in der die bestimmten Aktivierungsenergien gegen die Probenzusammensetzung aufgetragen sind. Die Werte liegen je nach Zusammensetzung zwischen 25 meV und 250 meV, ändern sich also über eine Größenordnung hinweg. Die Aktivierungsenergie, die bei hohen Temperaturen bestimmt wurde, zeigt einen linearen Anstieg mit steigendem Cergehalt. Es ist typisch für Halbleiter, dass bei steigender Aktivierungsenergie (hier: 42 meV/0,1 x_{Ce}) die Leitfähigkeit abnimmt. Bei Betrachtung der Gleichung in Abbildung 25(a) wird deutlich, dass die Gerade nicht durch (0/0) verläuft, sondern die Nullstelle bei $x = 0,18$ hat. Dies würde bedeuten, dass ab dieser Zusammensetzung das System keinen halbleitenden, sondern einen metallischen Charakter aufweisen sollte. Dies ist nur eine Vermutung und konnte nicht durch Messungen gezeigt werden. Auch wenn die Aktivierungsenergie der Probe mit dem höchsten Titangehalt ($x = 0,19$ mit 16 meV, vgl. auch Tabelle 5) sehr klein ist, ist es dennoch ein halbleitendes und kein metallisches Verhalten. Die Aktivierungsenergien, die bei tiefen Temperaturen bestimmt wurden, zeigen keinen so deutlichen Trend. Dennoch beobachtet man auch hier einen Anstieg von etwa 10 meV bis zu über 100 meV. Im direkten Vergleich zwischen $E_{A,\text{hoch}}$ und $E_{A,\text{tief}}$ liegt im Durchschnitt ein Faktor zwei bis drei, was für einen anderen Leitungsmechanismus bzw. -pfad spricht. Da es sehr kleine Energien sind, handelt es sich dabei wahrscheinlich ebenfalls um Zustände, die knapp unter der Leitungsbandkante/Mobilitätskante liegen. In Tabelle 5 sind Werte zum Vergleich

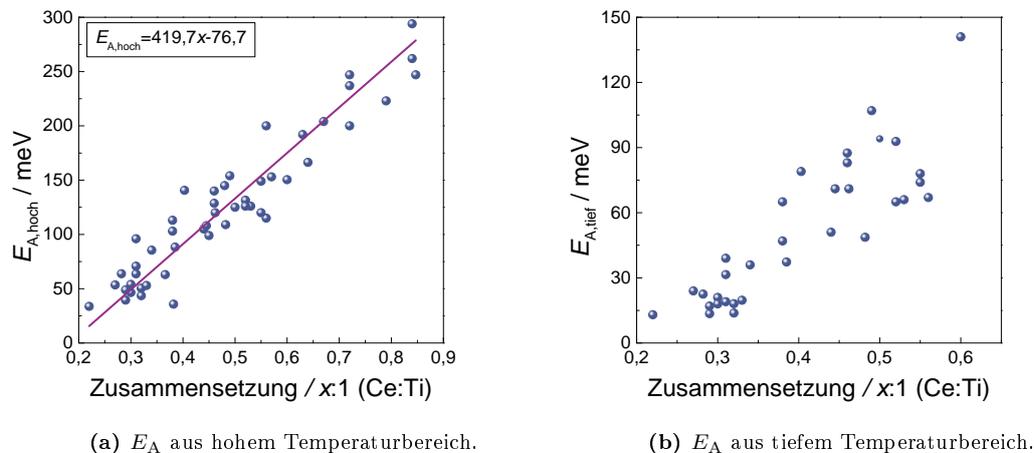


Abbildung 25: Aktivierungsenergien, bestimmt aus der Arrhenius-Darstellung.

Zusammensetzung x	$E_{A, \text{hoch}} / \text{meV}$	$E_{A, \text{tief}} / \text{meV}$	$E_{A, n} / \text{meV}$
0,19	16,4	4,2	8,4
0,22	34	13	18
0,27	53,5	24	58
0,34	85,5	36	85
0,38	103	47	107
0,48	129	83	108
0,55	149	78	-

Tabelle 5: Vergleich zwischen $E_{A, \text{hoch}}$, $E_{A, \text{tief}}$ und $E_{A, n}$ bestimmt aus Hall-Messungen.

für die bestimmten Aktivierungsenergie gezeigt. In der dritten Spalte sind die Aktivierungsenergien gezeigt, die aus den temperaturabhängigen Hall-Messungen der Ladungsträgerdichte bestimmt wurden. Sie zeigen ebenfalls eine ansteigende Tendenz mit höherem Cergehalt. Die genaue Beschreibung und Diskussion erfolgt im Abschnitt 4.3.2 zu der Hall-Messung.

Betrachtet man die Arrheniusauftragung der Leitfähigkeit der jeweiligen Probe, erkennt man, dass es bei vielen Proben eine stetige Änderung der Steigung gibt. In der Abbildung 26 ist die Ableitung von $\ln(\sigma)$ nach $(1/T)$ gegen die reziproke Temperatur dargestellt, also die Aktivierungsenergie (Glg. 27).

$$\Delta E_A = \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial (1/T)} \cdot k_B \quad (27)$$

Je nach Zusammensetzung gibt es einen kleinen Bereich konstanter Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen. Bei allen Proben beobachtet man aber im Allgemeinen einen mindestens linearen Anstieg der Aktivierungsenergie mit stei-

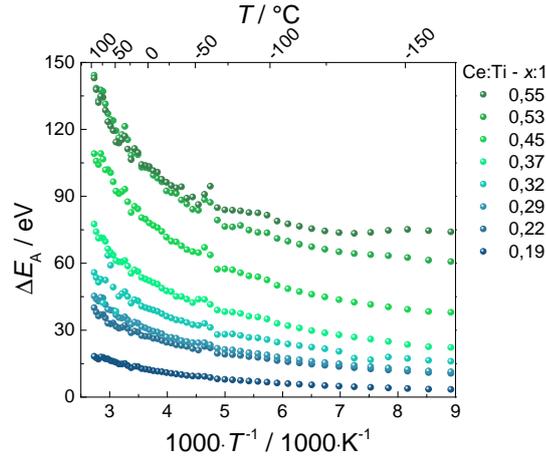


Abbildung 26: Aktivierungsenergie gegen die reziproke Temperatur für Proben mit $x < 0,6$.

gender Temperatur. Bei Proben mit hohen Cergehalten ist der Anstieg ab ca. 220 K sogar exponentiell. Die Änderung der Aktivierungsenergien für eine Zusammensetzung liegt zwischen der niedrigsten und höchsten Temperatur im Bereich von einigen 10 meV. Die stetige Änderung spricht auf den ersten Blick gegen einen oder zwei aktivierte Prozesse, die einem typischen Arrhenius-Verhalten folgen. Nimmt man dennoch wie zuvor an, dass es zwei Prozesse gibt, fangen diese typischerweise weder abrupt an, noch hören sie abrupt auf, sondern es gibt einen fließenden Übergang was das nichtlineare Verhalten in Abbildung 23 erklären kann. Passt man eine Gerade an die jeweils linearen Bereiche an kann man eine kritische Temperatur am Schnittpunkt der Geraden bestimmen. Im Durchschnitt erhält man einen Schnittpunkt bei einer Temperatur von $221 \text{ K} \pm 16 \text{ K}$. Der Übergang von einem Mechanismus zum anderen, wenn es wie vermutet zwei gibt, ist scheinbar nicht stark von der Zusammensetzung abhängig, sondern findet immer bei einer ähnlichen Temperatur statt.

In der Literatur wird ein Nicht-Arrheniusverhalten häufig durch einen „Variable Range Hopping“-Mechanismus (VRH) nach Mott ($T^{-1/4}$ Gesetz) oder Efros und Shklovskii ($T^{-1/2}$) beschrieben,^[86] obwohl die Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden, was den Annahmen zu dem VRH Mechanismus und der Vorstellung wie die Leitung vonstatten geht widerspricht.^{II} In diesem Temperaturbereich ist es wahrscheinlicher, dass es entweder ein Sprungmechanismus zum nächsten Nachbarn (aktiviertes Hopping) oder eine Anregung in die ausgedehnten Zustände gibt. Eine Erklärung für ein Nicht-Arrheniusverhalten

^{II}Die Anpassung mit dem VRH Gesetzen an die gemessenen Daten hat nicht gut funktioniert, was ein zusätzliches Indiz für einen anderen Mechanismus ist.

für den zweiten Fall liefern Michel et al., die wie im Grundlagenteil beschrieben (2.3.4) von einer statistischen und temperaturabhängigen Verschiebung der Fermi-Energie ausgehen. Zusätzlich wird angenommen, dass die Breite der Niveaus in ungeordneten Materialien, aus denen Ladungsträger über die Mobilitätskante angeregt werden können, sehr groß ist.^[56] Koos et al. beschreiben das Nicht-Arrheniusverhalten in dem Kohlenstoffsystem mit verschiedenen Energiebarrieren, die durch die sp² Hybridisierung entstehen und nicht mit einer Verschiebung der Bandkanten oder der Fermi-Energie. Verschiedene Bindungszustände, also Bindungslängen, -winkel und -partner sind auch in einem amorphen Material vorhanden. Dies verbreitert im Allgemeinen die Bandausläufer, kann aber auch zu unterschiedlichen Energiebarrieren(-höhen) führen, was nach Koos et al. die stetige Änderung der Aktivierungsenergie begründen kann.^[57]

Eine weitere empirische Beschreibung der Leitfähigkeitsdaten einer amorphen oder nanokristallinen Probe kann mit Hilfe der Meyer-Neldel Regel erfolgen. Dabei wird angenommen, dass der präexponentielle Faktor σ_0 abhängig von der aus der Arrhenius-Darstellung bestimmten Aktivierungsenergie E_A ist (Glg. 7). Erhält man eine negative Steigung, wird in der Literatur von der anti- oder der invertierten-Meyer-Neldel Regel (MNR) gesprochen. Für die Proben mit unterschiedlichem Cergehalt wurden über den gemessenen Temperaturbereich zwei Geraden mit einem jeweils dazugehörigen Achsenabschnitt σ_{00} und einer Steigung E_{MNR} ermittelt. In Abbildung 27 ist eine Auftragung gemäß Gleichung (7) dargestellt. Auch hier erhält man zwei voneinander getrennt liegende Geraden, was ebenfalls für zwei Leitungsmechanismen sprechen würde. Für tiefe Temperaturen erhält man eine Steigung (E_{MNR}) von -13 meV^{-1} und einen Achsenabschnitt (B_{MNR}) von 430 S/cm . Für die Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen ist $E_{\text{MNR}} = -68 \text{ meV}^{-1}$ und $B_{\text{MNR}} = 1000 \text{ S/cm}$. Die genaue Interpretation der Anpassungsparameter ist problematisch, da es keine mikroskopische Erklärung für deren Größenordnung gibt und für B_{MNR} die Schwankungsbreite auch mehrere Größenordnungen beträgt. Das am meisten untersuchte Material in der Literatur zu der Thematik der MNR und deren Erklärung ist amorphes oder nanokristallines Silizium (im Allgemeinen hydriertes Silizium). Dies hat den Hintergrund, dass die Aktivierungsenergie des a-Si:H nicht nur durch Dotierung verändert werden kann, sondern auch durch die Beleuchtung mit Licht (Staebler-Wronski Effekt). Yoon et al. haben bei der Messung der Leitfähigkeit von a-Si:H eine kontinuierliche Verbiegung des $\log(\sigma)$ vs. $1/T$ Plots beobachtet und erklären die MNR mit Hilfe des Modells der statistischen Verschiebung der Fermi-Energie.^[87] Dieses Modell wird

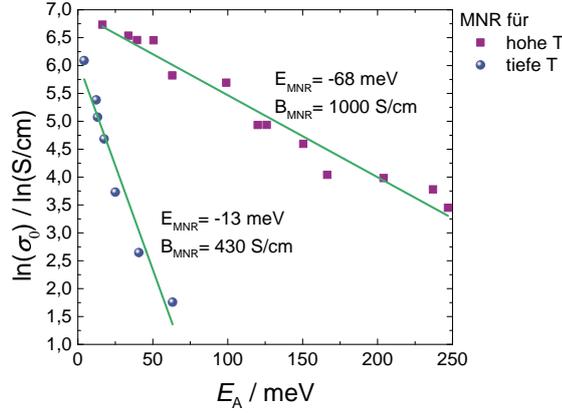


Abbildung 27: Darstellung der MNR für zwei Temperaturbereiche.

schon zuvor von Overhof und Beyer für temperaturabhängige Transportmessungen und auch von Michel et al. ohne Bezug zur MNR vorgeschlagen und diskutiert.^{[88]–[90]} Die Fermi-Energie wird typischerweise mit steigender Temperatur in Richtung der Zustände der Bandausläufer verschoben, was eine positive Steigung in der MNR-Darstellung zu Folge hat. Dieses Verhalten wird in a-Si:H und in leicht dotiertem nano-/mikrokristallinem Silizium beobachtet.^{III}

Yoon et al. bestätigen die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie mit numerischen Berechnungen (ausgehend von der Zustandsdichte) und zeigen, dass es eine nichtlineare Verschiebung gibt. Je stärker die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie, desto größer wird in den berechneten Leitfähigkeiten auch die Abweichung von einem linearen Verhalten. Auch andere Effekte wie Stufen oder eine Änderung der Steigung in der $\log(\sigma)$ vs. $1/T$ Auftragung kann direkt mit der Verschiebung der Fermi-Energie beschrieben werden. Die gemessenen Leitfähigkeiten für dotiertes a-Si:H zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn die Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen klein ist (hier ca. 300 meV) wie bei den Cer-Titanoxid Filmen, nämlich eine mit steigender Temperatur immer steiler werdende Steigung oder eine nach oben gerichtete Verbiegung. Die MNR Auftragung ergibt für a-Si:H einen Wert von $E_{\text{MNR}} = 26,4 \text{ meV}^{-1}$. Kikuchi et al. führen ebenfalls numerische

^{III}In kristallinen Materialien gibt es auch eine Verschiebung der Fermi-Energie (E_F) mit der Temperatur. Geht man von einem System mit einem Donatorniveau (DN) aus, ist E_F bei tiefen Temperaturen in der Mitte zwischen DN und Leitungsbandkante. Mit steigender Temperatur werden alle Donatoren ionisiert und danach fällt E_F in dem Erschöpfungsbereich ab bis die Temperatur hoch genug ist um intrinsische Leitung zu ermöglichen. Dann ist $E_A = E_g/2$ (E_g ist die fundamentale Bandlücke). Außerdem sind auch die Bänder/ Bandkanten temperaturabhängig, was meistens nicht weiter für die Interpretation der MNR betrachtet wird.^[90]

Rechnungen zu der statistischen Verschiebung der Fermi-Energie durch und korrelieren E_{MNR} mit der Zustandsdichte in der Mobilitätslücke.^[91] Für E_{MNR} werden Werte zwischen 19 meV^{-1} und 26 meV^{-1} bestimmt. Außerdem wird für kleine Aktivierungsenergien ($< 200 \text{ meV}$) die anti-MNR beobachtet, die umso ausgeprägter wird, je mehr Ladungsträger vorhanden sind, das Material also stärker dotiert ist. Dies wird von Overhof und Lucovsky aufgegriffen und für stark dotiertes mikrokristallines Silizium in einer a-Si:H Matrix beschrieben.^[92] Ob es eine Invertierung der MNR gibt, hängt von der Verschiebung der Fermi-Energie ab. Wenn sie bis weit in die Bandausläufer verschoben werden kann, gibt es eine Invertierung, was zum Beispiel für stark dotiertes mikrokristallines Silizium beobachtet werden konnte, nicht aber in a-Si:H, da dieses nicht so stark dotiert werden kann. In dem Siliziumsystem liegt das vor allem an der Anpassung der Bänder und der Dotierung, die im a-Si:H nicht so effektiv ist wie in dem Komposit aus mikrokristallinem und amorphem Silizium. Für die angepassten Werte wurden folgende Größen bestimmt: $E_{\text{MNR}} = -20 \text{ meV}$ und $B_{\text{MNR}} = 305 \text{ S/cm}$. Deren Größenordnung stimmt gut mit denen der Cer-Titanoxid Schichten überein. Folglich kann man ein ähnliches Phänomen für die Cer-Titanoxid Schichten annehmen, die ebenfalls stark dotiert sind und aus einem Kompositmaterial aus mikrokristallinem Titan(-oxid) und amorphen Ceroxid bestehen. Flückiger et al. machen ähnliche Beobachtungen wie zuvor Lucovsky und Overhof und zeigen, dass in der MNR-Darstellung die Daten für kleine Aktivierungsenergien im mikrokristallinem Silizium der anti-MNR folgen.^[93] Als Transportmechanismus nehmen sie einen Tunnelprozess aus den Bandzuständen der Siliziumkristallite in die Zustände der Bandausläufer der amorphen Phase an, was ebenfalls einer Mischung aus zwei Leitungsmechanismen entspricht.

Ein weiteres Beispiel, dass die inverse MNR zeigt, sind stark reduzierte Vanadiumoxid-Dünnsfilme, die von Gauntt et al. präpariert wurden.^[94] Auch sie übernehmen die Erklärung, dass bei sehr stark dotierten Materialien die Fermi-Energie in die Bandausläufer verschoben wird, und bestimmen als MNR Parameter $E_{\text{MNR}} = -34,2 \text{ meV}$ und $B_{\text{MNR}} = 88870 \text{ S/cm}$. Die verschiedenen Aktivierungsenergien wurden durch unterschiedliche Sauerstoffanteile „ x “ in dem Dünnsfilm (VO_x , $0,74 < x < 2,5$) generiert. Als möglicher Transportmechanismus wird eine Kombination aus Hopping und Bandleitung durch den defektreichen nanokristallinen Dünnsfilm angenommen. Die zuvor beschriebenen Beobachtungen für das nanokristalline Silizium und Vanadiumoxid können analog auf die Cer-Titanoxid Filme übertragen werden, da sie vom strukturellen Gesichtspunkt vergleichbar sind. Es gibt kleine Titan(-oxid) Kristallite und eine amorphe Matrix. Außerdem spielt wie

bei den Vanadiumoxid Filmen die Nichtstöchiometrie und damit der Dotiergrad eine wesentliche Rolle, weshalb die anti-MNR beobachtet werden kann. In beiden Materialsystemen wird dies mit der Verschiebung der Fermi-Energie in die Bandausläufer begründet.

Yelon et al. schlägt eine andere Erklärung für die Beobachtung der MNR vor.^[95] Die Idee ist, dass die einfache Anregung der Ladungsträger nicht möglich ist, sondern mehrere Wege möglich oder nötig sind, was den Gedanken von Gauntt et al. einer Kombination von Mechanismen weiter ausführt. Es wird angenommen, dass die Anzahl der möglichen Wege im präexponentiellen Faktor beinhaltet ist und dass die Anzahl exponentiell mit der benötigten Energie für die Anregung steigt. In einem phänomenologischen Ansatz wird über die Gibbs-Helmholtz Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) die Aktivierung eines Prozesses über eine Barriere beschrieben. Die MNR folgt, wenn die Entropie proportional zu Enthalpie ist. Mikroskopisch kann man das mit einer steigenden Anzahl an Leitungspfaden mit steigender Aktivierungsenergie (Enthalpie) beschreiben. Für die Beobachtung der MNR reicht es aus, dass die Anzahl der Leitungspfade exponentiell ansteigt. Dies kann mit der Betrachtung eines System mit zwei (z.B über Phononen) gekoppelten Energieniveaus (ϵ_1 , ϵ_2 und $\delta = \epsilon_1 - \epsilon_2$) gezeigt werden. Eine ähnliche Interpretationsmöglichkeit ist, dass man von zwei unterschiedlich aktivierten Prozessen ausgeht, die fließend ineinander übergehen. Dies sind im einfachsten Fall zwei Donatorniveaus (DN1 und DN2) in der Mobilitätslücke, die unterschiedlich weit von der Mobilitätskante (MK) entfernt liegen, ähnlich wie bei Yelon et al. beschrieben. Der Unterschied liegt in der Größe der Aktivierungsenergie der Prozesse, denn es wird davon ausgegangen, dass der Abstand δ zwischen den Energieniveaus viel größer als $k_B T$ ist. Dies ist für den exponentiellen Anstieg der Leitungspfade ein nötiges Kriterium, um die MNR zu beobachten. Die für die Aktivierung benötigte Energie liegt typischerweise im Bereich von einem Elektronenvolt, was bei den Cer-Titanoxidschichten nicht der Fall ist. Laut Yelon gibt es bisher keine Berichte eines solchen Verhaltens für flache Donatoren in kristallinen Halbleitern. Betrachtet man das hier untersuchte System (zwei flache Donatorniveaus), kann man es dennoch mit einer ähnlichen Beschreibung interpretieren. Bei tiefen Temperaturen werden zunächst nur die Ladungsträger aus dem Niveau (DN1) mit der kleineren Aktivierungsenergie in die ausgedehnten Zustände des Leitungsbands (LB) angeregt.

Die direkte Anregung aus DN1 in das LB wird mit dem Prozess a1 in der Abbildung 28 ^{IV} schematisch dargestellt. Es werden dabei zunächst nur Ladungsträger aus dem oberen Teil des breiten Donatorniveaus angeregt, da hierfür die geringste Energie nötig ist. Erhöht man die Temperatur verschiebt sich gegebenenfalls die Fermi-Energie und energetisch niedriger liegende Ladungsträger aus dem gleichen Niveau (DN1) werden zusätzlich angeregt. Dies könnte man eventuell mit einem Hopping innerhalb eines Niveaus beschreiben, ohne dafür einen experimentellen Beweis zu haben. Der vorgeschlagene Prozess ist in der Abbildung mit b1 gekennzeichnet und wird so ähnlich auch von Gauntt et al. für nichtstöchiometrische Vanadiumoxid Filme vorgeschlagen. Ein Ladungsträger kann von einem Niveau zum nächsten springen, bis ein Niveau erreicht ist von dem aus dann die Anregung in das LB bei gegebener Temperatur möglich wird. Beide Prozesse in Kombination würden eine sich stetig ändernde Aktivierungsenergie zur Folge haben, da die Ladungsträger aus immer tiefer liegenden Regionen des DN1 auch direkt angeregt werden können (Prozess c1). Ab einer gewissen Temperatur könnte man erwarten, dass die Energie ausreicht, um Ladungsträger aus dem gesamten Donatorniveau DN1 in das LB anzuregen und man dann eine konstante Aktivierungsenergie misst. Dies ist in diesem System nicht der Fall. Bei weiter steigenden Temperaturen über 220 K, also dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden, wird ein zweiter aktivierter Prozess relevant. Wahrscheinlich werden nun Ladungsträger aus einem tiefer liegenden Niveau (DN2) in das höher liegende (DN1) angeregt. Die zusätzlichen Ladungsträger in dem höher liegenden Niveau können jetzt ebenfalls zum Ladungstransport beitragen. Die weitere stetige Änderung der Aktivierungsenergie, die bei hohen Temperaturen noch ausgeprägter ist, kann wieder mit den beiden vorigen Prozessen belegt werden, die in dem zweiten Band ebenfalls vonstatten gehen können (a2 und b2). Die Prozesse in beiden Bändern können sich überlagern und auch aus verschiedenen Kombinationen von Hoppingprozessen und Anregung in das nächste Band bestehen, je nach Temperaturbereich. Bei weiter steigenden Temperaturen, die nicht in diesem Aufbau gemessen wurden, kann man erwarten, dass es eine konstante, höhere Aktivierungsenergie gibt. Dass dies der Fall ist, wird im Abschnitt 4.3.4 zu den Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen gezeigt. Den Bereich der intrinsischen Leitfähigkeit, bei dem die Ladungsträger aus dem VB in das DN2/DN1 oder LB angeregt werden, erreicht man nicht, da sich die Schicht vorher chemisch verändert (Oxidation mit Restsauerstoff) wie in Abschnitt

^{IV}Die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie und der Energiebänder ist in der Abbildung nicht dargestellt.

4.3.4 bei der Charakterisierung nach der Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessung beschrieben. Sowohl bei den Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessung als auch in den Tieftemperatur-Leitfähigkeitsmessungen gibt es nicht nur eine sich ändernde Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Temperatur, sondern auch eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung, so wie es in Abbildung 25 gezeigt ist. Entsprechend dieser Überlegung kann man ein Schema wie in Abbildung 29 erstellen, in dem die Energieniveaus abhängig von der Zusammensetzung sind. Der Einfachheit halber, erfolgt die Diskussion dieses Schemas für eine konstante Temperatur bzw. einen kleinen Temperaturbereich, in dem sich die Aktivierungsenergie nicht ändert und somit nur von der Zusammensetzung abhängig ist. In der Abbildung 25 wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie mit steigendem Cergehalt größer wird (gilt für beide Temperaturbereiche). Daher macht es Sinn, dass sich das Donatorniveau DN1 mit steigendem Cergehalt von der Mobilitätskante MK entfernt und man das DN1 dem Titan(-oxid) zuordnet. Das DN2 könnte durch das Ceroxid entstehen, was bei kleinen „ x “ nur wenige Zustände generiert, die relativ weit weg von der MK entfernt sind. Es ist zu erwarten, dass mit steigendem Cergehalt eine breitere Verteilung des DN2 entsteht, sich das DN1 verschmälert und sich die beiden Bänder aneinander annähern. Insgesamt ist der Abstand zwischen den Donatorniveaus und der MK bei hohem Cergehalt am größten, was durch die höhere Aktivierungsenergie bei hohen Cergehalten bestätigt wird. Auch diese Überlegung passt zu der Vermutung, dass der Ladungstransport hauptsächlich durch das Titan(-oxid) bestimmt ist.

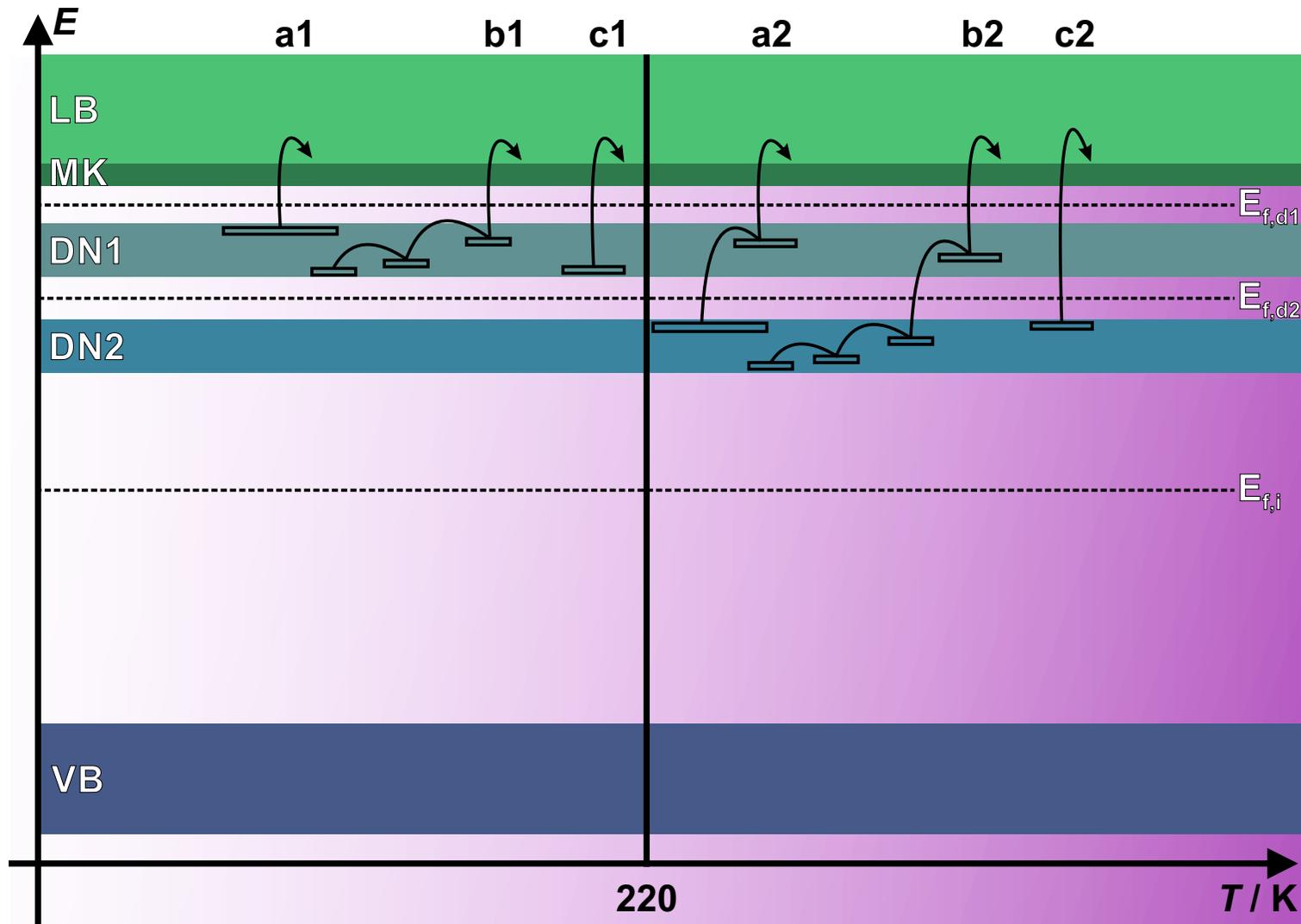


Abbildung 28: Diagramm der Energieniveaus und temperaturabhängige Transportmechanismen. LB: Leitungsband, MK: Mobilitätskante, DN1/2: Donatorniveaus, VB: Valenzband, E_F : Fermi-Energie.

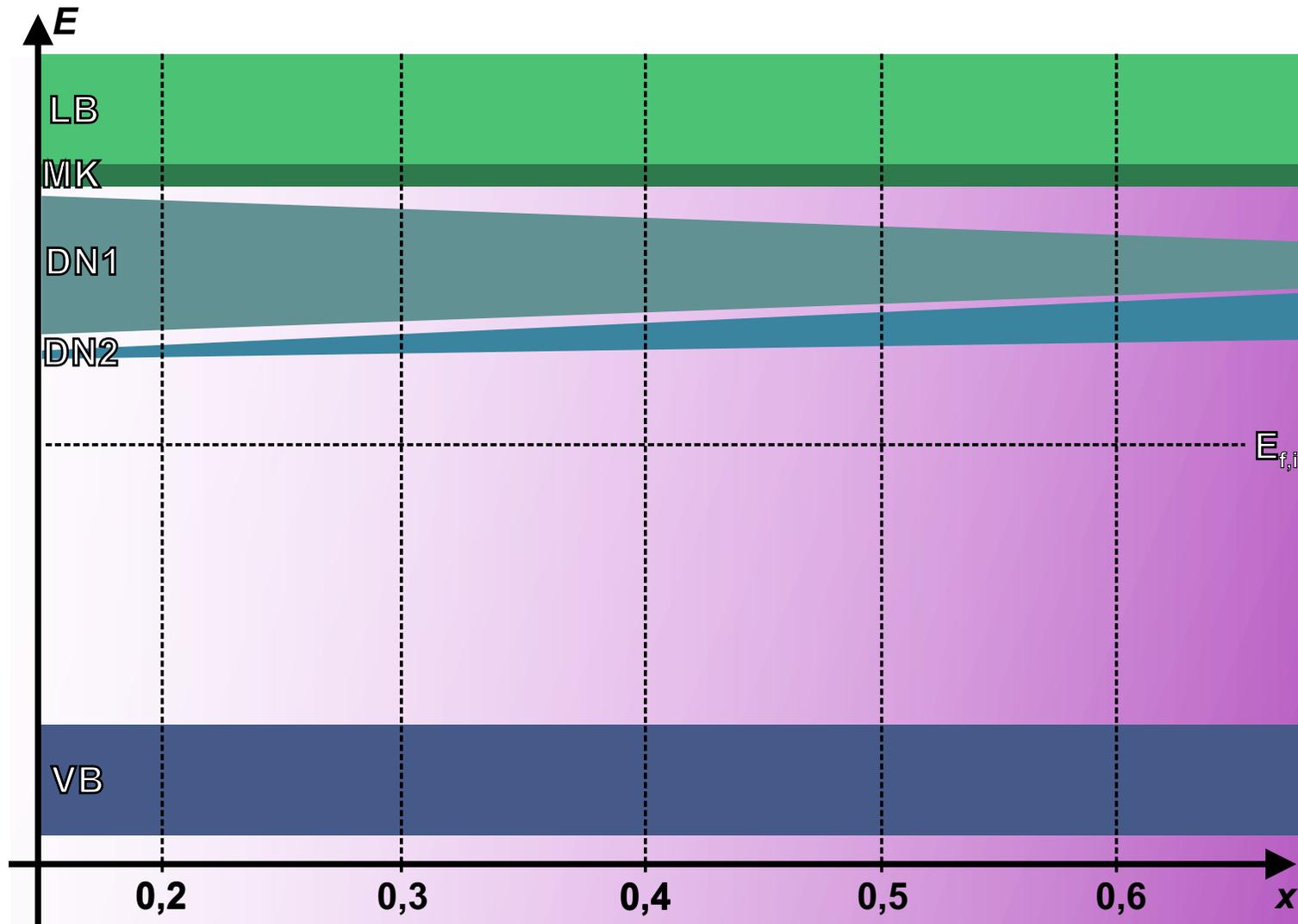
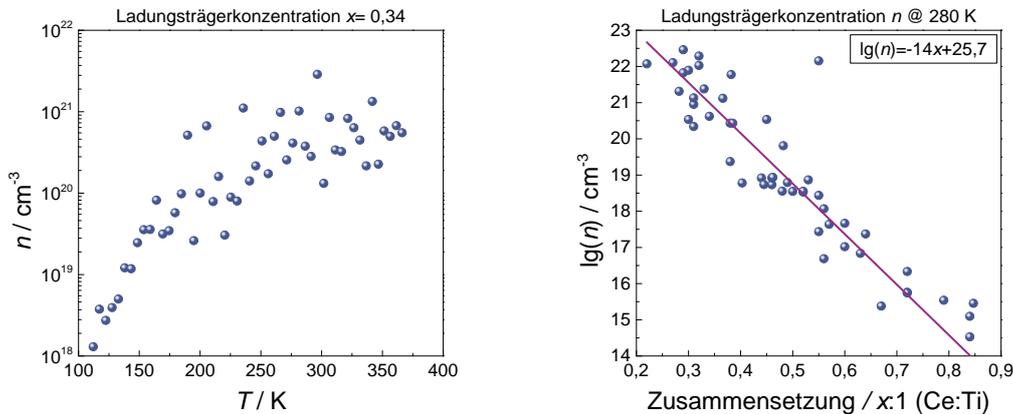


Abbildung 29: Diagramm der Energieniveaus in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei einer konstanten Temperatur. LB: Leitungsband, MK: Mobilitätskante, DN1/2: Donatorniveaus, VB: Valenzband, E_F : Fermi-Energie.

4.3.2 Hall-Messung

Die Messung der Ladungsträgerkonzentration und die Bestimmung der Beweglichkeit erfolgt mit einem senkrecht zur Probe angelegten Magnetfeld in der Van der Pauw Geometrie (kurz VdP). Durch die Messung der Hall-Spannung und der Bestimmung des Hall Koeffizienten kann die Ladungsträgerdichte nach $R_H = (n \cdot q)^{-1}$ bestimmt werden. Damit und mit der zuvor bestimmten Leitfähigkeit kann durch Umstellen der Gleichung (21) nach μ die Beweglichkeit der Ladungsträger berechnet werden. Zusätzlich kann über das Vorzeichen der Hallkonstanten die Ladungsträgerart bestimmt werden, also ob Löcher oder Elektronen die dominierenden beweglichen Ladungsträger sind. Das Vorzeichen also auch die Richtung der Hallspannung ist bei den Messungen im Temperaturverlauf nicht eindeutig. Das heißt, dass je nach Probe und aktueller Temperatur sowohl positive als auch negative Hallkonstanten gemessen wurden, was eine Zuordnung zu einer Ladungsträgerart schwierig macht. Dies kann zum einen an der Inhomogenität der Proben liegen aber auch an der Struktur der Filme. Amorphe Materialien zeigen häufig einen invertierten Hall Effekt, bei dem also n-leitende Materialien einen positiven Hall-Koeffizienten zeigen und umgekehrt.^{[96],[97]} Eine andere Methode zur Bestimmung der Teilchen, die zum Ladungstransport beitragen, ist die Messung des Seebeck-Effekts, der im nächsten Abschnitt genauer betrachtet wird. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen und schon in die Diskussion der Hall-Messung einzubinden, die Proben sind laut Seebeck-Messungen n-leitend. Das spricht ebenfalls dafür, dass es teilweise gefüllte Donatorniveaus unterhalb des „Leitungsbands“ bzw. der Mobilitätskante gibt. Diese Art des Leitungsmechanismus ist zum Beispiel für reduziertes Titanoxid bekannt, das Donatorniveaus 200 meV unterhalb der Leitungsbandkante aufweist. Die temperaturabhängige Messung der Ladungsträgerdichte ist in Abbildung 30(a) exemplarisch für die Zusammensetzung $x = 0,34$ gezeigt. Man erkennt in der Darstellung, dass es eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger gibt, auch wenn die Daten stark streuen, was der Messgeometrie und der Probenbeschaffenheit geschuldet ist. In diesem speziellen Fall kann man sogar wie in den Leitfähigkeitsmessungen zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen beobachten, also unterschiedlich aktivierte Prozesse. Trägt man wie im vorigen Abschnitt zu der Leitfähigkeitsmessung die Ladungsträgerkonzentration bei einer bestimmten Temperatur gegen die Zusammensetzung auf, erhält man Abbildung 30(b). Es wird deutlich, dass es auch hier eine starke Abhängigkeit gibt. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt mit steigendem Cergehalt über einen Bereich von acht



(a) Temperaturabhängigkeit für eine Probe mit $x = 0,34$. (b) Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Abbildung 30: Übersicht der Messung der Ladungsträgerkonzentrationen.

T / K	n / cm^3
271	$2,6 \cdot 10^{20}$
276	$4,1 \cdot 10^{20}$
281	$1,0 \cdot 10^{21}$
286	$3,8 \cdot 10^{20}$
291	$2,8 \cdot 10^{20}$

Tabelle 6: Wertepaare der Ladungsträgerkonzentration mit entsprechender Temperatur für die Probe $x = 0,34$.

Größenordnungen ab. Dies spricht wieder dafür, dass die Ladungsträger, die angeregt werden und zur Leitung beitragen, aus dem Titan(-oxid) stammen. Aus dem Vergleich der beiden Darstellungen in Abbildung 30 kann man gut erkennen, dass die Messwerte stark schwanken.

Betrachtet man die beiden Werte der Ladungsträgerdichte vor und hinter dem Wert bei 280 K, gibt es Abweichungen um den Faktor zwei bis drei. Dies fällt in der logarithmischen Darstellung nicht stark auf, sollte aber dennoch nicht vernachlässigt werden. Es kann auch zu größeren Abweichungen von etwa einer Größenordnung kommen. Einige Wertepaare für das spezielle Beispiel der Probe mit $x = 0,34$ sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Abweichungen können nicht nur auf Grund der Probe selbst entstehen, sondern auch experimentelle Fehler können hier eine Rolle spielen, wie zum Beispiel eine instabile Temperatur ($\pm 0,1 \text{ K}$) während der Messung.

Auf Grund der stark streuenden Werte der Ladungsträgerdichte, streuen auch die Werte der Mobilität, da sie aus der Ladungsträgerdichte und der Leitfähig-

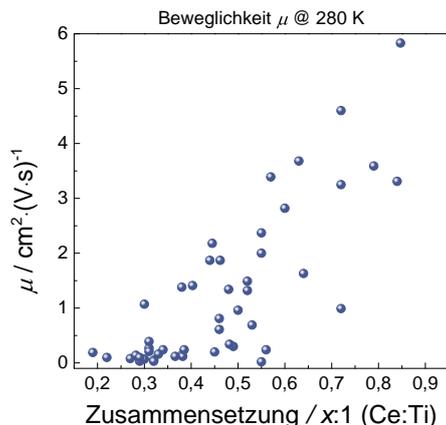


Abbildung 31: Mobilität bei 280 K gegen die Zusammensetzung x .

keit berechnet werden. In der Abbildung 31 ist die Abhängigkeit der Mobilität von der Zusammensetzung bei 280 K gezeigt. Hier kann man eine leicht ansteigende Tendenz der Mobilität mit steigendem Cergehalt beobachten. Insgesamt wird aber deutlich, dass Mobilitäten unter $10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ nur schwer mit einem kleinen Magnetfeld von einem Tesla bestimmbar sind und die Interpretation schwierig ist.^V In der Literatur wurden einige amorphe, mikrokristalline und glasartige Materialien, hauptsächlich aber der Halbleiter Silizium, untersucht. Für diese Materialklasse werden solch kleine Mobilitäten häufig gemessen. Für amorphes, hydriertes Silizium werden Mobilitäten von ca. $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ berichtet, die auch nur schwach von der Temperatur abhängig sind.^[98] Friedman et al. beschreibt einen Mechanismus mit Mobilitäten in dieser Größenordnung für amorphe Materialien, der durch Störstellenstreuung dominiert ist und die mittlere freie Weglänge im Bereich von Atomabständen liegt.^[99] Außerdem beschreibt er auch die Hall-Effekt-Anomalie des Vorzeichens für amorphe Materialien. Dabei kehrt sich das Vorzeichen um, also ist die Hall-Konstante für n-leitende Materialien positiv. Hall Messungen an Titanoxid, haben ebenfalls relativ kleine Mobilitäten zwischen 0,1 und $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ergeben.^{[100]-[104]} Es gibt auch Ausnahmen für amorphe Materialien mit höheren Mobilitäten von 10 - $15 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Beispiele sind amorphes WO_3 ^[105] oder InGaZnO_4 .^[106]

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt kann aus der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte ebenfalls eine Aktivierungsenergie bestimmt werden (vgl.

^VDie bestimmten Mobilitäten liegen für die meisten Proben sogar eher im Bereich von $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ und zeigen keine Temperaturabhängigkeit aus der man Rückschlüsse auf den Transportmechanismus ziehen könnte.

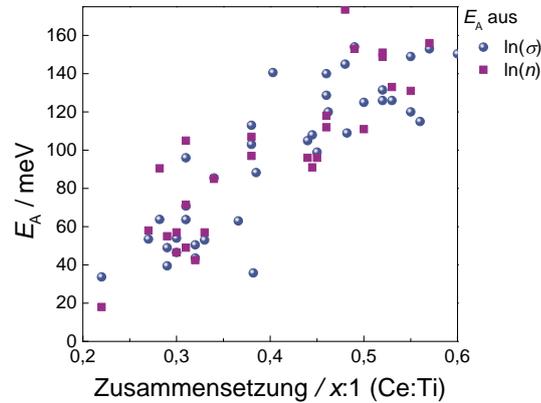


Abbildung 32: Vergleich der Aktivierungsenergie bestimmt aus der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerdichte.

auch Tabelle 5), wenn man von einer konstanten Beweglichkeit ausgeht. Dann gilt für Gleichung 21 in Kombination mit Gleichung 25, dass nur die Ladungsträgerkonzentration eine exponentielle Abhängigkeit zeigen kann. Das ist bei den Messungen mit einem Tesla und den stark streuenden Werten, nicht für alle Proben sinnvoll machbar. Da es trotzdem eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration mit der Temperatur gibt (vgl. Abb. 30(a)) wurde für einige Proben bis zu einer Zusammensetzung von $x = 0,55$ die Aktivierungsenergie der Ladungsträger über eine Arrhenius-Auswertung bestimmt. Ein Vergleich für den eingeschränkten Zusammensetzungsbereich ist in Abbildung 32 gezeigt. Man kann erkennen, dass es Abweichungen zu den aus der Leitfähigkeit bestimmten Aktivierungsenergien gibt. Dies liegt hauptsächlich an der Qualität der Daten aber auch an dem ausgewählten Bereich für die lineare Anpassung, der nicht immer eindeutig einzugrenzen ist. Die Tendenz bleibt aber die gleiche, man erhält einen Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigendem Cergehalt. Betrachtet man das Ergebnis, kann man davon ausgehen, dass es sich um einen durch Ladungsträger aktivierten Transportprozess handelt, was eine Hopping-Leitfähigkeit für diesen Temperaturbereich zunächst ausschließt. Für einen Hopping Mechanismus, sollte die Beweglichkeit eine Temperaturabhängigkeit zeigen und die Ladungsträgerkonzentration nahezu konstant bleiben. Ein solches Verhalten wird zum Beispiel für reduziertes Ceroxid beobachtet, dessen Transportmechanismus als „small polaron hopping“ mit einer Aktivierungsenergie zwischen 400 meV und 500 meV beschrieben werden kann.^[107] Proben mit höherem Cergehalt zeigen keine oder nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Da es trotzdem eine Aktivierung gibt

kann es durchaus sein, dass in diesem Fall ein anderer Mechanismus in Betracht gezogen werden muss und es wahrscheinlich auch einen zusammensetzungsabhängigen, fließenden Übergang der unterschiedlichen Mechanismen gibt.

4.3.3 Seebeck-Effekt

Die Messung des Seebeck-Effekts wurde zur Bestimmung der Ladungsträgerart durchgeführt, da die Hall-Messungen, also das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten, nicht eindeutig sind. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen im Allgemeinen für Temperaturen über Raumtemperatur einen negativen Seebeck Koeffizienten, was für Elektronenleitung spricht. Zwei Beispiele sind in Abbildung 33 gezeigt. Der Seebeck Koeffizient ist für diese Proben und den gezeigten Temperaturbereich nur schwach temperaturabhängig. Für eine Reihe von Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen konnten Seebeck Koeffizienten bei 300 K zwischen $-16,7 \mu\text{V}/\text{K}$ und $-104 \mu\text{V}/\text{K}$ bestimmt werden. Messungen zur Bestimmung des Seebeck-Effekts sind in der Literatur hauptsächlich an reduzierten oder dotierten Titanoxiden durchgeführt worden. Cristea et al. haben einen Seebeck Koeffizienten für Niob dotiertes Titanoxid zwischen $-700 \mu\text{V}/\text{K}$ und $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ bestimmt, der abhängig von dem Dotiergrad und der Temperatur ist.^[108] Lu et al. haben mit verschiedenen Methoden Titanoxid durch Kohlenstoff reduziert und haben ebenfalls $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ für den Seebeck Koeffizienten bei 550 K gemessen.^[109] Dies ist die typische Größenordnung für reduziertes Titanoxid, die berichtet wird. Außerdem wird zusätzlich der Leistungsfaktor $P (=S^2/\rho)$ aus dem gemessenen spezifischen Widerstand und dem Seebeck Koeffizienten bestimmt, der je nach Präparation des Titanoxids die Größenordnung $10^{-4} \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ hat. Die thermoelektrischen Eigenschaften von Magneliphasen und sehr stark reduzierten Titanoxiden wurden ebenfalls von Lu et al. untersucht.^[110] Die Magneliphasen erreichen einen Leistungsfaktor um die $10^{-3} \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ mit Seebeck Koeffizienten zwischen $-50 \mu\text{V}/\text{K}$ und $-350 \mu\text{V}/\text{K}$. Die reduzierten Titanoxide weisen einen um zwei Größenordnungen schlechteren Leistungsfaktor auf aber mit einem ähnlichen Seebeck Koeffizienten, was an den deutlich höheren Widerständen liegt. Das Dotieren mit Nicht-Metallen wie Stickstoff oder Bor wurde ebenfalls untersucht und erbrachte Seebeck Koeffizienten zwischen $-150 \mu\text{V}/\text{K}$ und $-550 \mu\text{V}/\text{K}$ für die Stickstoff- und Bordotierung.^[111]

Der hier für die Cer-Titanoxid Filme bestimmte Seebeck Koeffizient ist eine Größenordnung kleiner, was einen großen Einfluss auf den Leistungsfaktor und

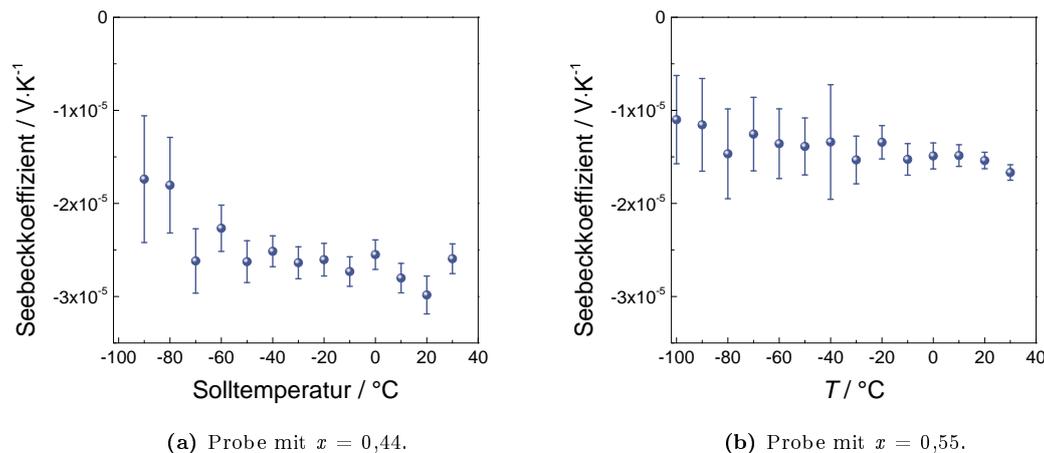


Abbildung 33: Temperaturabhängiger Seebeck Koeffizient.

den ZT-Wert ^{VI} hat, in den zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit des Materials eingeht. ZT kann nicht bestimmt werden, da die Wärmeleitfähigkeit der amorphen Cer-Titanoxide unbekannt ist und in der Literatur keine vergleichbaren Werte gefunden werden konnten. Auch wenn die elektrische Leitfähigkeit sehr hoch ist, erreichen die Cer-Titanoxid Schichten eine Größenordnung von $10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, die in anderen Oxiden wie Y-dotiertes SrTiO_3 ,^[112] SrLaTiO_3 ^[113] oder Al-dotiertes ZnO ^[114] bestimmt wurde, nicht. Der höchste Wert von ca. $3\cdot 10^{-6} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ erreicht die Probe mit der Zusammensetzung $x = 0,3$, die einen Seebeck Koeffizienten von ca. $-17 \mu\text{V}/\text{K}$ hat. Das ist einer der niedrigsten Werte in der vermessenen Probenreihe. Der höchste Wert liegt bei $-104 \mu\text{V}/\text{K}$, für die Probe mit der Zusammensetzung $x = 0,67$. Diese hat allerdings den höchsten Widerstand und somit auch den kleinsten Leistungsfaktor. Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass die spezifische Leitfähigkeit den Term des Leistungsfaktors dominiert. Ceroxid wird in der Literatur häufig nur als Substitutionsmaterial auf Kationenseite oder als Dotorand z.B in Wolframoxid, NdCuO und Indiumoxid eingesetzt,^{[115]–[118]} weshalb für reines oder amorphes Ceroxid keine vergleichbaren Daten gefunden wurden. Zu amorphen Oxiden und deren thermoelektrischen Eigenschaften gibt es beispielsweise Arbeiten zu ZnO , das als Dünnschicht von Inoue et al. hergestellt wurde.^[119] Die bestimmten Seebeck Koeffizienten liegen zwischen $-135 \mu\text{V}/\text{K}$ und $-30 \mu\text{V}/\text{K}$ und die Leistungsfaktoren zwischen $1,8\cdot 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$ und $2\cdot 10^{-6} \text{ W}/\text{mK}^2$, was relativ ähnlich zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten ist. Mit dem amorphen ZnO wurden insgesamt zehn Temperaturzyklen gemacht, in denen die Schicht zwi-

^{VI}Gütezahl der Thermoelektrik ($ZT = P \cdot T/\kappa$), die die Effizienz des Materials widerspiegelt.

schen Raumtemperatur und 643 K mit 10 K/min geheizt und abgekühlt wurde. Die besten Werte wurden im ersten Zyklus bei 643 K gemessen. Nach dem ersten Zyklus fangen die Schichten an zu kristallisieren und die Leistungsfaktoren werden schlechter. Für amorphe InGaZnO Dünnschichten haben Fujimoto et al. einen von der Ladungsträgerdichte abhängigen Leistungsfaktor von $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ bestimmt, mit Leitfähigkeiten bis zu 290 S/cm und Seebeck Koeffizienten von $-174 \mu\text{V/K}$ bei 400 K. Dabei wurde eine optimale Ladungsträgerdichte von etwa $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt.^[120]

Trägt man die in dieser Arbeit bestimmten Leistungsfaktoren der Schichten aus Cer-Titanoxid gegen die Ladungsträgerdichte auf, erkennt man für die gewonnenen Daten bei 300 K, dass dieses System kein Maximum, sondern einen Anstieg zeigt, wie es in Abbildung 34 dargestellt ist. Natürlich muss bei den absoluten Werten immer die Temperatur betrachtet werden, bei der der Leistungsfaktor bestimmt wird. In der Literatur werden meist deutlich höhere Temperaturen betrachtet. Dennoch erreicht man auch durch eine Extrapolation der Leitfähigkeit und des Seebeck Koeffizienten die Größenordnungen, die in der Literatur berichtet werden, nicht. Im Vergleich zu den amorphen InGaZnO Schichten von Fujimoto zeigen die Cer-Titanoxid Schichten eine nur halb so große Leitfähigkeit und somit ist auch der Leistungsfaktor eine Größenordnung kleiner. Im Vergleich zu dem kristallinen nichtstöchiometrischen Titanoxiden scheint das Ceroxid und die ungeordnete Struktur einen negativen Einfluss in Bezug auf den Leistungsfaktor zu haben. Für eine genauere Beurteilung, welcher Effekt eine größere Rolle spielt, müsste man den Leistungsfaktor nichtstöchiometrischer und amorpher Titanoxide und nichtstöchiometrischer kristalliner Titanate bestimmen und vergleichen.

4.3.4 Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen wurden ebenfalls als Vier-Punkt DC-Messung durchgeführt (im Folgenden Hoch-Temperatur-Leitfähigkeit, kurz HTL-Messung). Wie im Experimentalteil beschrieben wurden vier flächige L-förmige Goldelektroden aufgedampft und mit Platinpaste an die Platindrähte im Ofen kontaktiert. Die Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 700 °C durchgeführt. Die erhaltenen Strom-Spannungskurven werden direkt in einem Lab-View Programm in Widerstände und dann mit der Schichtdicke und der Zellkonstanten in spezifische Leitfähigkeiten umgerechnet. Die spezifischen Leitfähigkeiten σ werden temperaturabhängig als dekadischer Logarithmus aufgetragen.

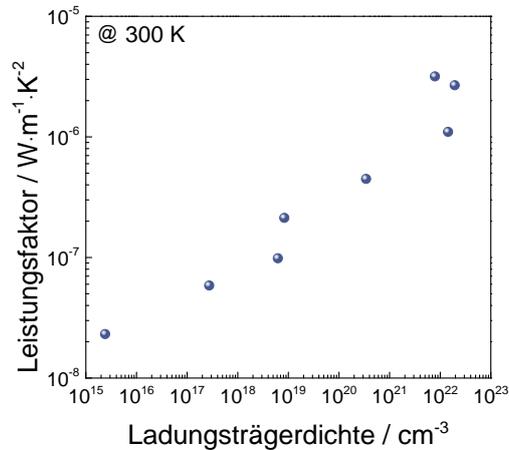


Abbildung 34: Darstellung des Leistungsfaktors in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte n .

Die Aktivierungsenergien werden allerdings aus dem natürlichen Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit, die gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird, bestimmt. Dies folgt wie zuvor beschrieben aus der Gleichung (6). In Abbildung 35 ist ein typischer Verlauf der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur gezeigt. Man erkennt zunächst eine konstante Steigung, aus der eine Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Danach ändert sich die Steigung stetig bis zu einem Maximum bei ca. 270 °C. Bei weiter steigenden Temperaturen fällt die Leitfähigkeit sehr stark ab, in diesem Fall innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 40 °C von 7,2 S/cm auf 0,15 mS/cm, also um vier Größenordnungen. Im Anschluss fängt die Leitfähigkeit wieder an zu steigen, was auch wieder mit einer relativ konstanten Steigung geschieht, die im Vergleich zu der bei tieferen Temperaturen deutlich steiler ist, also eine höhere Aktivierungsenergie zur Folge hat. Die Steigungen nach dem Minimum liegen zwischen $E_{A, \text{hoch}} = 0,75 \text{ eV}$ bis 1,25 eV und sind nicht abhängig von der vorher bestimmten Zusammensetzung. Auf Grund der starken Veränderung der Aktivierungsenergie und der spezifischen Leitfähigkeit ist es möglich, dass sich das Anfangsmaterial durch die Temperaturbehandlung strukturell und chemisch verändert hat. Diesen Verlauf zeigen typischerweise alle Proben, egal mit welcher Zusammensetzung. Die Unterschiede zwischen den Proben liegen in der anfänglichen Steigung, der Größenordnung der Leitfähigkeit und bei welcher Temperatur die Leitfähigkeit abfällt.

Die zusammensetzungsabhängige Steigung und die Größenordnung der Leitfähigkeit werden auch in dem vorigen Kapitel zu den VdP-Messungen bestätigt. Proben mit hohem Titangehalt zeigen eine höhere spezifische Leitfähigkeit und auch

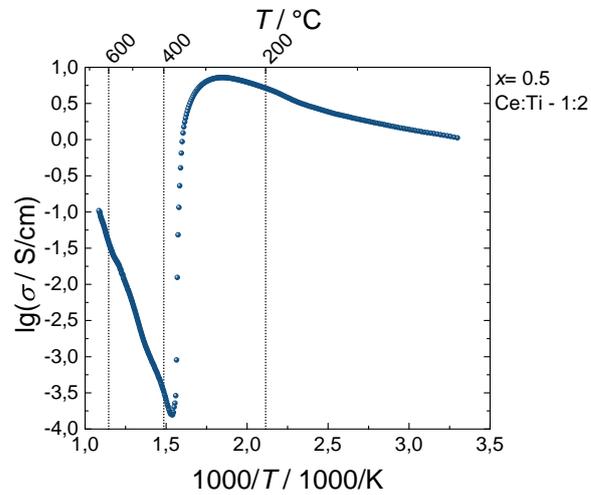


Abbildung 35: Spezifische Leitfähigkeit aufgetragen gegen die reziproke Temperatur.

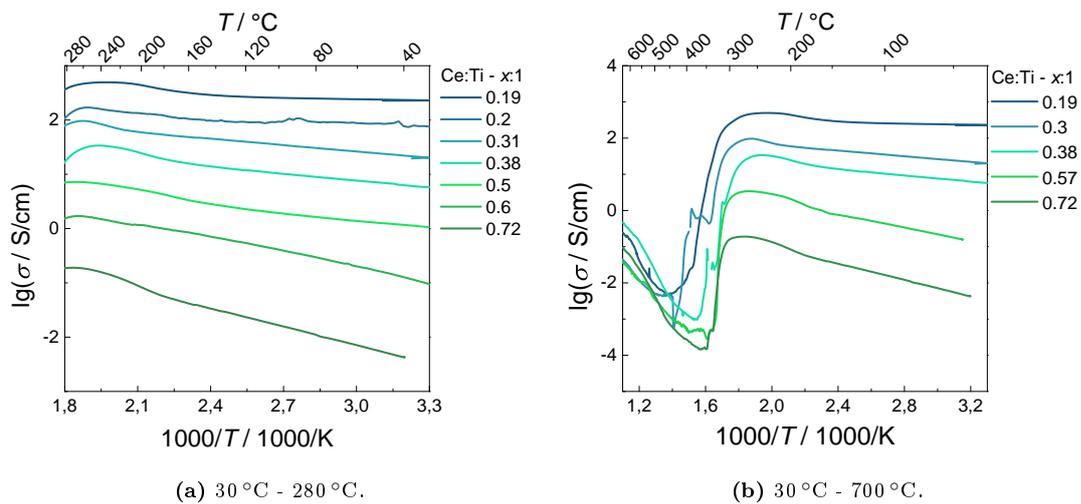


Abbildung 36: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten verschiedener Zusammensetzungen.

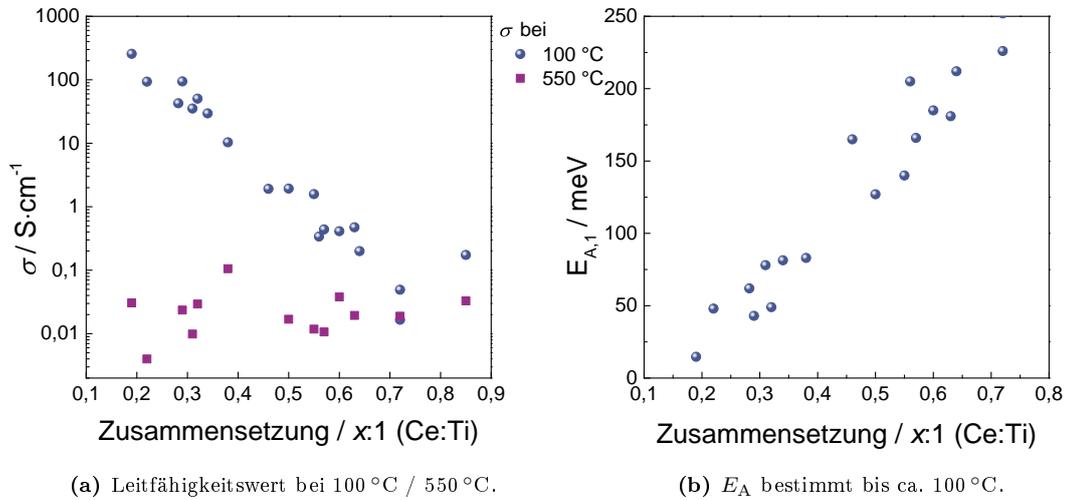


Abbildung 37: Zusammensetzungsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie.

eine kleinere Aktivierungsenergie, wie in Abbildung 36 zu sehen ist. Extrahiert man die Werte der Leitfähigkeit bei zum Beispiel 100 °C und trägt sie gegen die Zusammensetzung auf, zeigen die Werte einen exponentiellen Anstieg mit steigendem Titangehalt (vgl. Abb. 37(a)), so wie es auch für die Werte aus der VdP-Messung der Fall ist. Gleiches gilt für alle Werte bis zu 300 °C, also bevor die Leitfähigkeit abfällt. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie, die aus der Steigung bei tiefen Temperaturen bestimmt wird, ist linear, wie in Abbildung 37(b) dargestellt.

Stellt man die Ergebnisse beider Messmethoden, also die VdP-Messungen und die HTL-Messungen in einem Graphen dar, sollten sich die Messwerte überschneiden. Ein gutes Beispiel ist in Abbildung 38 für die Probe mit einer Zusammensetzung von $x = 0,5$ gezeigt, deren Leitfähigkeitsverlauf auch in Abbildung 35 dargestellt ist.

Sowohl die Größenordnung der Leitfähigkeitsmessungen der beiden Messmethoden als auch die ineinander übergehende Steigung stimmen gut überein. Es gibt einen kleinen Unterschied bei dem direkten Übergang, bei der die Messung aus der HTL-Methode einen leichten Knick mit einer kleineren Steigung zeigt und eine etwas höheren spezifischen Leitfähigkeit. Die Unterschiede können nicht durch Kontaktwiderstände entstehen, da sie bei beiden Methoden wegfallen. Eine Begründung für die Unterschiede können zum Beispiel die Abweichungen von den Annahmen der VdP-Messungen sein. Dafür werden eine absolut homogene Probe, unendliche kleine und am Rand sitzende Kontakte angenommen, was je nach Probe präparationsbedingt nicht immer möglich war. Sowohl die perfekte Homo-

genität der Probe ist nicht gegeben, was die EDX Messungen gezeigt haben, als auch die Größe der Kontakte und ihre Position können variieren, da sie per Hand gelötet wurden. Die Abweichungen sind bei den anderen gemessenen Proben deutlicher. Betrachtet man Abbildungen 39 wird klar, dass die Messwerte aus der VdP-Messung höher liegen als die der HTL-Methode. Der Faktor zwischen den Werten der Leitfähigkeit bei 50 °C liegt zwischen zwei und drei. Dies kann, wie schon vorher angedeutet, nicht am Kontaktwiderstand liegen. Ein viel wahrscheinlicherer Grund ist eine fehlerhafte Berechnung der Leitfähigkeiten aus den VdP-Messungen, bei denen wahrscheinlich ein größerer Korrekturfaktor einfließen müsste.^[121] Dieser ergibt sich aus der Nullstellensuche bei der Lösung der VdP-Gleichung und geht in die vereinfachte Gleichung 20 ein. Er ist abhängig von dem Verhältnis der gemessenen Widerstände. Je unterschiedlicher die Widerstände aus den beiden Konfigurationen sind, desto kleiner wird der Korrekturfaktor. Für zwei identische Widerstände nimmt der Faktor den Wert eins an. Eine weitere Erklärung für die Abweichung könnte in der Erzeugung der Kontakte liegen. Bei den VdP-Messungen werden die Kontakte auf die Goldpads aufgelötet, die vorher aufgedampft wurden. Der Prozess des Aufdampfens und das Löten tragen Wärme in die Schicht ein, was zu einer Veränderung derselbigen unter den Kontakten führen kann. Danach werden die Kontakte entfernt und neue L-förmige Kontakte werden für die HTL-Messung aufgedampft. Diese erstrecken sich auch über die Bereiche an denen die Kontakte für die VdP-Messung waren, wodurch es zu einem veränderten Widerstand in diesem Bereich kommen kann. Im direkten Vergleich der Aktivierungsenergien bestimmt aus den beiden Messungen (Abb. 40) gibt es bis auf einige Ausreißer eine gute Übereinstimmung. Das spricht ebenfalls eher für einen fehlerhaft berechneten Widerstand. Geht man nicht davon aus, dass es sich um eine falsche Berechnung handelt, gibt es zwei Parameter, die sich verändern können, damit sich der Widerstand entsprechend ändert. Das kann zum einen die Mobilität und zum anderen die Ladungsträgerdichte sein, die beide kleiner werden müssten, um eine kleinere Leitfähigkeit nach der VdP-Messung zu generieren. Da sich die Aktivierungsenergie aber nicht signifikant ändert, wäre es ein großer Zufall, wenn die Änderung der beiden Parameter so wäre, dass danach die gleiche Aktivierungsenergie wie vorher zu beobachten ist.

In dem Temperaturbereich nach dem Abfall der Leitfähigkeit ist die Leitfähigkeit deutlich geringer, was in Abbildung 37 für die Leitfähigkeitswerte bei 550 °C gezeigt ist. In diesem Fall sind die Messwerte nicht von der Zusammensetzung abhängig und beinahe konstant im Bereich von 15 mS/cm.

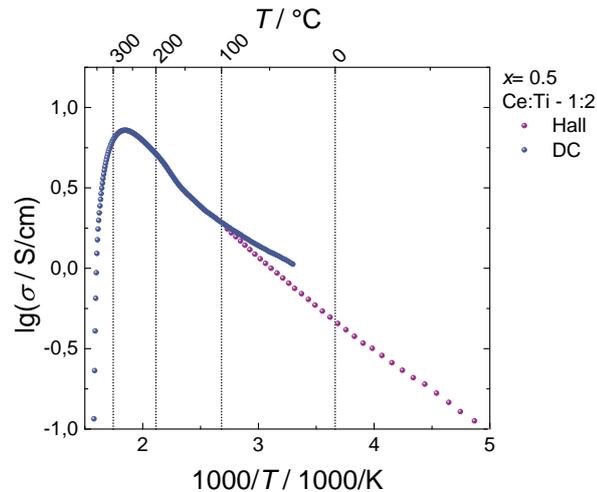


Abbildung 38: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit der VdP- und HTL-Messungen gegen die reziproke Temperatur.

Wie anfangs schon beschrieben, liegt die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie zwischen 0,75 eV und 1,25 eV im Temperaturbereich nach dem Abfall bis zu 700 °C. Eine Aktivierungsenergie um die 1 eV und einer geringen Leitfähigkeit ist typisch für einige Oxidmaterialien, wie zum Beispiel Ceroxid und Titanoxid. In diesen Materialien wird die Aktivierungsenergie häufig mittels Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen, Sauerstoffpartialdrücken und Korngrößen bestimmt. Der Fokus der meisten Arbeiten liegt auf der Bestimmung des Leitfähigkeitspfades (Korninnere oder Korngrenze) und den Ladungsträgertypen (Elektronen oder Sauerstoffionen). Für eine Elektronenleitung in reduziertem Ceroxid hat Tuller für das Hopping von Elektronen eine Aktivierungsenergie von 0,4 eV bestimmt.^[107] Dieser Wert ist relativ weit entfernt von den in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien.

Allerdings konnte Tschöpe et al. eine größer werdende Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Korngröße berechnen, was eine erhöhte Aktivierungsenergie in nanokristallinen Oxiden zur Folge hat. Dies wird auch in der weiteren Literatur experimentell gefunden.^[122] Dennoch wird in den meisten Fällen von einer ionischen Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie im Bereich von 1 eV ausgegangen, was häufig an dotierten Ceroxiden (z.B. mit Gadolinium^[123] oder Samarium^[124]) untersucht wird. Um aufzuklären ob in den temperaturbehandelten Schichten Ionen oder Elektronen die Leitfähigkeit ausmachen, wäre es nötig sauerstoffpartialdruckabhängige Messungen zu machen. Im Folgenden werden noch einige Beispiele aus der Literatur genannt, die ähnliche Aktivierungsenergien für Ceroxidmaterialien bestimmt haben.

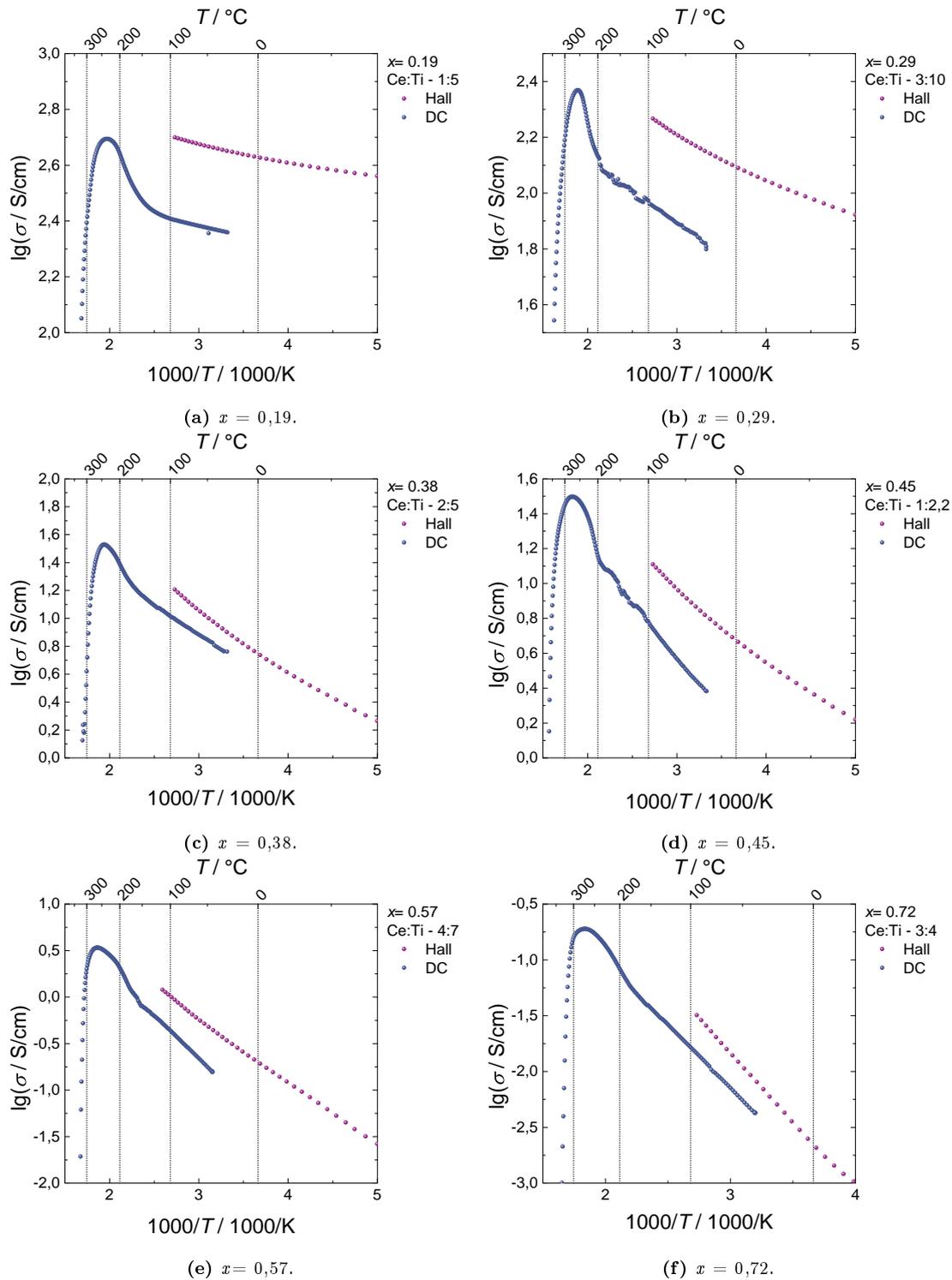


Abbildung 39: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit aus den beiden Messmethoden.

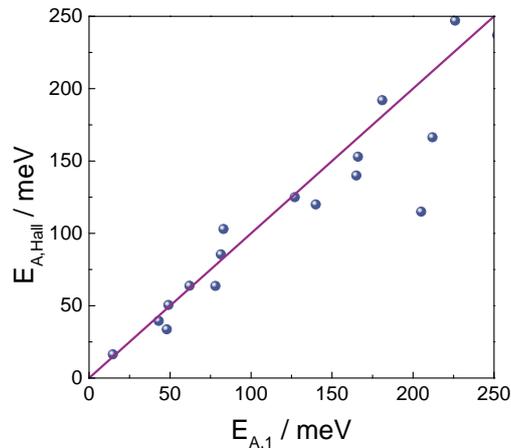


Abbildung 40: Vergleich der Aktivierungsenergien bestimmt aus den HTL- und den VdP-Messungen.

Souza et al. bestimmen mittels Impedanzspektroskopie für Samarium-dotiertes Ceroxid eine ionische Aktivierungsenergie zwischen 0,67 eV und 0,76 eV im Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C. Für die Aktivierungsenergie der Elektronen werden allerdings Werte über 1,32 eV bestimmt.^[124] Suzuki et al. berichten eine Aktivierungsenergie zwischen 1 eV und 2,8 eV, die abhängig von der Kristallitgröße (10 nm - 5000 nm) ist, wobei 1 eV für die nanokristallinen Proben bestimmt wurde.^[125] Da hier amorphe bis nanokristalline Dünnschichten betrachtet werden, stimmen die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien bei hohen Temperaturen gut mit der von nanokristallinem CeO₂ überein. Guo et al. berichten für Y₂O₃ dotiertes CeO₂ je nach Dotiergrad Aktivierungsenergien zwischen 0,7 eV (1%) und 1,13 eV (0,1%) und für undotiertes CeO₂ einen Wert von 0,8 eV.^[126] Einen ähnlichen Bereich decken die Aktivierungsenergien von Gd-dotiertem CeO₂ ab, die von Göbel et al. bestimmt wurden.^[127] Sie liegen zwischen 0,7 eV und 1,22 eV. Tuller et al. haben ebenfalls eine Aktivierungsenergie für eine Elektronenleitung in nanokristallinem Ceroxid von 0,99 eV bis 1,16 eV für unterschiedlich präparierte Proben ermittelt.^[128] Zusätzlich wurde eine Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit gemessen. Der abgelesene Wert bei $\lg(pO_2) = -4$ entsprechend den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergeben eine Größenordnung der Leitfähigkeit von 10^{-2} S/cm bei 600 °C. Im Vergleich zu kristallinem Material wird eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit gemessen, was mit einer höheren Elektronenkonzentration im nanokristallinen Material begründet wird. Aus der bestimmten Aktivierungsenergie lässt sich zusätzlich mit der bekannten Migrationsenthalpie für das Hopping ($H_h = 0,4$ eV) für

Ceroxid die Reduktionsenthalpie bestimmen. Dafür wird mit Hilfe der Kröger-Fink Notation das Defektgleichgewicht aufgestellt. Die Änderung der Elektronenkonzentration ($\log[e']$) wird in Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Sauerstoffaktivität aufgetragen. Aus dieser Auftragung erhält man in diesem Fall einen Wert für die Steigung von $-1/6$. Die Aktivierungsenergie setzt sich in diesem intrinsischen Bereich aus der Reduktionsenthalpie und der Migrationsenthalpie gemäß Gleichung 28 zusammen.

$$E_A = \frac{\Delta_{red}H}{3} + E_h \quad (28)$$

Man erhält entsprechend den Aktivierungsenergien Werte für $\Delta_{red}H$ von 1,8 eV bzw. 2,3 eV, was circa 50% der Energie für die Reduktion einen Volumenkristalls entspricht. Bestimmt man ohne weitere Beachtung des Titans, das ebenfalls in der Schicht vorhanden ist, analog dazu die Reduktionsenthalpie liegt diese im Bereich zwischen 1,05 eV und 2,55 eV. Sicherlich muss für dieses System ein anderes Defektgleichgewicht aufgestellt werden und auch die Migrationsenthalpie ist höchstwahrscheinlich deutlich anders. Nimmt man zum Beispiel die Energie, die aus den VdP-Messungen bei den tiefen Temperaturen bestimmt wurde als Migrationsenthalpie an, erhält man deutlich höhere Reduktionsenthalpien zwischen 2,35 eV und 3,65 eV. Da durch das Titanoxid aber auch andere Effekte eine Rolle spielen können und in der Literatur andere Mechanismen als Elektronen-Hopping im Titanoxid beschrieben werden, sollten diese berechneten Energien nur als grobe Abschätzung betrachtet werden.

Aktivierungsenergien für TiO_2 liegen laut Literatur ebenfalls bei ca. 1 eV. In diesem Fall wird aber oftmals von einer ionischen Leitfähigkeit ausgegangen, die die Bewegung von ionischen Defekten, wie z.B. Titanionen auf dem Zwischengitter wiedergibt. Demetry et al. haben die Aktivierungsenergie von Titandioxid in der Rutilmodifikation für unterschiedliche Kristallitgrößen bestimmt.^[129] Für einen vergleichbaren Temperaturbereich zwischen 350 °C bis 500/750 °C wurden Aktivierungsenergien von 0,96 eV und 1,23 eV für das nano- und mikrokristalline Material bestimmt. Dies ist zu den hier gemachten Messungen in Bezug auf die Temperatur ein guter Vergleich und gibt gleichzeitig eine Erklärung für den Bereich der hier bestimmten Aktivierungsenergien. Denn wenn allein die Kristallitgröße die Aktivierungsenergie in diesem Maße beeinflusst, kann man davon ausgehen, dass je nachdem wie gut das Material während der HTL-Messung kristallisiert, die Aktivierungsenergie entsprechend schwankt. Der Effekt der Kristallitgröße ist wie zuvor

schon beschrieben auch für Ceroxid bekannt, und sollte somit auch in einem Kompositmaterial aus Cer- und Titanoxid ähnliche Effekte zeigen. Weibel et. al. haben temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsmessungen an TiO_2 in der Anatasmodifikation durchgeführt.^[130] Es wurden Aktivierungsenergien zwischen 1,2 eV und 1,4 eV bestimmt, wobei unter reduzierenden Bedingungen die elektronische Leitfähigkeit deutlich erhöht ist. 2012 wurden elektrische Eigenschaften von TiO_2 und Magneliphasen von Regonini et al. temperaturabhängig mittels Impedanzspektroskopie untersucht.^[131] In der Arrheniusdarstellung konnte ein abknickender Verlauf der Leitfähigkeit beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen bis zu 200 °C wurde für die Materialien eine Aktivierungsenergie von ca. 0,15 eV bestimmt und es wird eine Anregung von Elektronen aus flachen Donatorniveaus in das Leitungsband angenommen (n-Typ Leitfähigkeit). Bei hohen Temperaturen ab 250 °C wurde eine Aktivierungsenergie von ca. 1,3 eV bestimmt, was knapp unter der halben Bandlücke (3 eV) liegt. Das liegt wiederum an der Existenz der Donatorniveaus 0,15 eV unter dem Leitungsband. Vergleichbare Energien (0,1 eV bis 0,2 eV) wurden von Eder et al. in reduziertem Titanoxid gefunden, wodurch Sauerstofffehlstellen, Elektronen und Ti^{3+} Ionen gebildet werden.^[132] Cho et al. konnten mit Berechnungen der Zustandsdichte von TiO_2 mit Fehlstellen den Abstand zwischen den Donatorniveaus und dem Leitungsband von 0,2 eV bestätigen.^[133] Wobei nicht die Fehlstellen die Zustände in der Bandlücke erzeugen, sondern Ti^{3+} Ionen auf Zwischengitterplätzen. In dieser Arbeit liegt die Aktivierungsenergie, die aus dem ersten linearen Bereich der HTL-Messung bestimmt wurde, zwischen 15 meV und 226 meV. Dies ist eine vergleichbare Größenordnung zu den zuvor beschriebenen Donatorniveaus im Titanoxid. Die Spannbreite ist aber deutlich größer, was zum einen an der Kristallinität, an der Zusammensetzung des Kompositmaterials aber auch an einer Kombination aus beiden Effekten liegen kann. Zum einen liegt mehr reduziertes Titanoxid und Ceroxid in den Proben mit hohem Titangehalt vor und zum anderen zeigen die Diffraktogramme die Tendenz etwas kristallinerer Materialien mit höherem Cergehalt. Zusammengefasst heißt das, dass bei sehr hohem Titangehalt das Kompositmaterial kleinere Kristallite aufweist oder sogar amorph ist und dass beide Metallionen im höheren Maße reduziert vorliegen. Offensichtlich werden die Niveaus in der Bandlücke durch die Kombination der Eigenschaften sehr weit in Richtung des Leitungsbands verschoben. Verdeutlicht wird das in der Abbildung 37(b) in der die Aktivierungsenergie linear mit abnehmendem Titangehalt ansteigt. Wie am Anfang des Abschnitts beschrieben, kann man bei einigen Proben eine Änderung der Steigung der Leitfähigkeit während

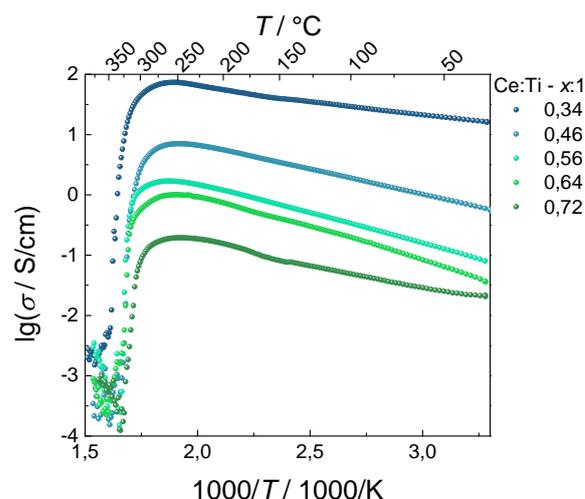


Abbildung 41: Spezifische Leitfähigkeit aufgetragen gegen die reziproke Temperatur bis zu dem Abfall der Leitfähigkeit.

der HTL-Messung beobachten, bevor es zu dem starken Abfall kommt. Die aus dem relativ kleinen Bereich bestimmten Aktivierungsenergien sind im Vergleich zu den Aktivierungsenergien bei tieferen Temperaturen deutlich größer und liegen zwischen 0,1 eV und 0,4 eV. Man kann ein deutliches Abknicken der Leitfähigkeit beobachten, was auf einen anderen Leitungspfad bzw. -mechanismus hindeutet. Im einfachsten Falle kann man es so interpretieren, dass bei erhöhten Temperaturen weitere Ladungsträger aus tiefer liegenden Donatorniveaus angeregt werden können. Natürlich muss dies mit Vorsicht interpretiert werden, da eine chemische oder strukturelle Veränderung des Materials nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, auch wenn sie bei Temperaturen unter 300 °C unwahrscheinlich ist. Eine weitere Beobachtung, die man bei den HTL-Messungen machen kann, ist, dass sich die Temperatur verschiebt, bei der der starke Abfall der Leitfähigkeit stattfindet (Abb. 36(b)). Das ist allerdings nicht immer so konsistent wie in der gezeigten Abbildung, sondern variiert etwas vor allem bei mittleren Zusammensetzungen von ca. $x = 0,5$. Bei den gezeigten Messungen verschiebt sich die Sprungtemperatur linear mit höherem Titangehalt (kleiner werdendes x) zu höheren Temperaturen. Die Sprungtemperaturen der Beispiele aus Abbildung 36(b) und 41 sind Abbildung 42 zusammengefasst.

Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die Oxidation bzw. Kristallisation hat. Offensichtlich verzögert der höhere Titangehalt die Reaktion, die zu dem starken Leitfähigkeitsabfall führt bzw. es dauert länger, bis das Titan- und oder Ceroxid komplett oxidiert ist. Um dies

x	$T / ^\circ\text{C}$
0,19	360
0,31	336
0,34	336
0,38	312,5
0,46	316
0,56	318
0,57	311,5
0,64	314
0,72	300
0,72	297

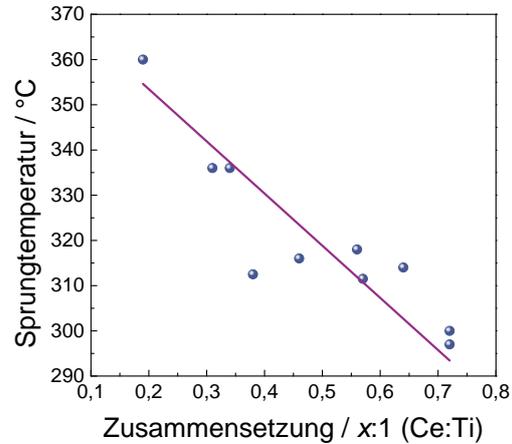


Abbildung 42: Sprungtemperatur in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

genauer zu untersuchen, wurden Proben vor und nach den HTL-Messungen mit der Röntgendiffraktion und der XPS untersucht.

Zusätzlich wurde die HTL-Messung für eine Reihe von Proben nur bis zu dem Abfall der Leitfähigkeit durchgeführt und im Anschluss charakterisiert. Die HTL-Messungen bis zu dem Abfall sind in Abbildung 41 gezeigt.

4.3.5 Charakterisierung der Schichten nach der HTL-Messung

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mit der Röntgendiffraktion und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Dies wurde einmal für einen Satz Proben nach dem vollen Durchlauf bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ gemacht und einmal für die Proben, die bis zu dem starken Abfall der Leitfähigkeit geheizt wurden, also bis ca. $380\text{ }^\circ\text{C}$. In dem Abschnitt 4.1 zu der Struktur wurden die Diffraktogramme der unbehandelten Proben dargestellt und diskutiert. Die Dünnschichten sind amorph und nanokristallin bzw. ein Kompositmaterial aus CeO_2 und Titan(-oxid), was von der Zusammensetzung und der Energie auf den verschiedenen Targets während der Präparation abhängt. Die Dünnschichten zeigen auch bei Erhitzen bis auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ nur breite Reflexe und kaum eine Veränderung zum Ausgangszustand. Erst nachdem die Proben $700\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht haben, erkennt man neue Reflexe und veränderte Reflexpositionen, also eine Strukturentwicklung, die sich nach dem Abkühlen verdeutlicht. Das spricht für eine hohe thermische Stabilität der Dünnschichten, was die Frage aufwirft, welcher Prozess für den starken Abfall der Leitfähigkeit bei ca. $380\text{ }^\circ\text{C}$ verantwortlich ist. Zunächst werden die Diffraktogramme der Proben vor und nach

der HTL-Messung verglichen (bis 700 °C) und in Bezug zu den temperaturabhängigen Diffraktionsmessungen gesetzt. Vor den Diffraktionsmessungen wurden die Goldelektroden für eine Probenreihe mechanisch, für eine zweite chemisch mit Königswasser (1:3 - HNO₃:HCl) entfernt. Bei der mechanischen Entfernung kann es passieren, dass ein Teil des Goldes auf der Probe verbleibt und die Dünnschicht verkratzt wird. Verbleibendes Gold äußert sich vor allem in den Reflexen bei 38,3°, 44,5° und 64,6°, was kubischem Gold mit der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m entspricht (z.B. ICSD: 98-061-1625). Bei der Behandlung mit Königswasser ist es vorstellbar, dass nicht nur Gold, sondern auch Teile der Schicht gelöst werden, vor allem wenn metallisches Titan in der Schicht vorhanden ist, was zum Teil bei den unbehandelten Proben der Fall ist. Die meisten Oxide sind normalerweise stabil gegen Säuren. Die Diffraktogramme beider Probenreihen werden mit denen der unbehandelten Proben verglichen. Im Anschluss sollen die Diffraktogramme der Proben verglichen werden, die bis 380 °C vermessen wurden.

In Abbildung 43 sind die Diffraktogramme von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung vor und nach der HTL-Messung gezeigt. Wie schon zuvor beschrieben, enthalten die unbehandelten Schichten metallisches Titan, erkennbar durch die Reflexe bei 38,5° und 40,0°. Teilweise taucht ein zusätzlicher Reflex bei 28,7° auf, der CeO₂ zugeordnet werden kann. Hier wird ein Problem bei der Auswertung deutlich; ein Titanreflex überschneidet sich mit dem intensivsten Reflex des Goldes bei 38,3°, wenn das Gold nicht gründlich entfernt wird. Daher wird dieser Reflex nach der HTL-Messung für die Diskussion nicht berücksichtigt. Man erkennt bei allen Proben eine Kristallisation, die sich durch die Entstehung von neuen Reflexen auszeichnet. Dennoch bleibt vor allem in dem Winkelbereich zwischen 24,5° und 34,6° ein deutlicher Untergrund erhalten. Je nach Zusammensetzung entstehen dort mehr oder weniger stark ausgeprägte Reflexe. Wie schon zuvor erwähnt, stammen die drei intensivsten Reflexe (38,3°, 44,5° und 64,6°) von dem auf der Schicht verbliebenem Gold. Eine genaue Zuordnung oder gar eine Verfeinerung ist in diesem Fall schwierig, da die neu entstandenen Reflexe relativ breit sind. Das kann an der verhältnismäßig kurzen Heizdauer liegen, die bei einer Temperatur ca. zehn Minuten betrug bevor die Messung gestartet wurde. Zusätzlich bestehen Dünnschichten aus sehr wenig Material und die Möglichkeit einer Vorzugsorientierung erschweren die genaue Bestimmung der enthaltenen Phasen, da häufig nicht alle Reflexe zu beobachten sind bzw. sich viele in einem breiten Reflex widerspiegeln. Dennoch sieht man eine deutliche Veränderung zu dem Ausgangszustand.

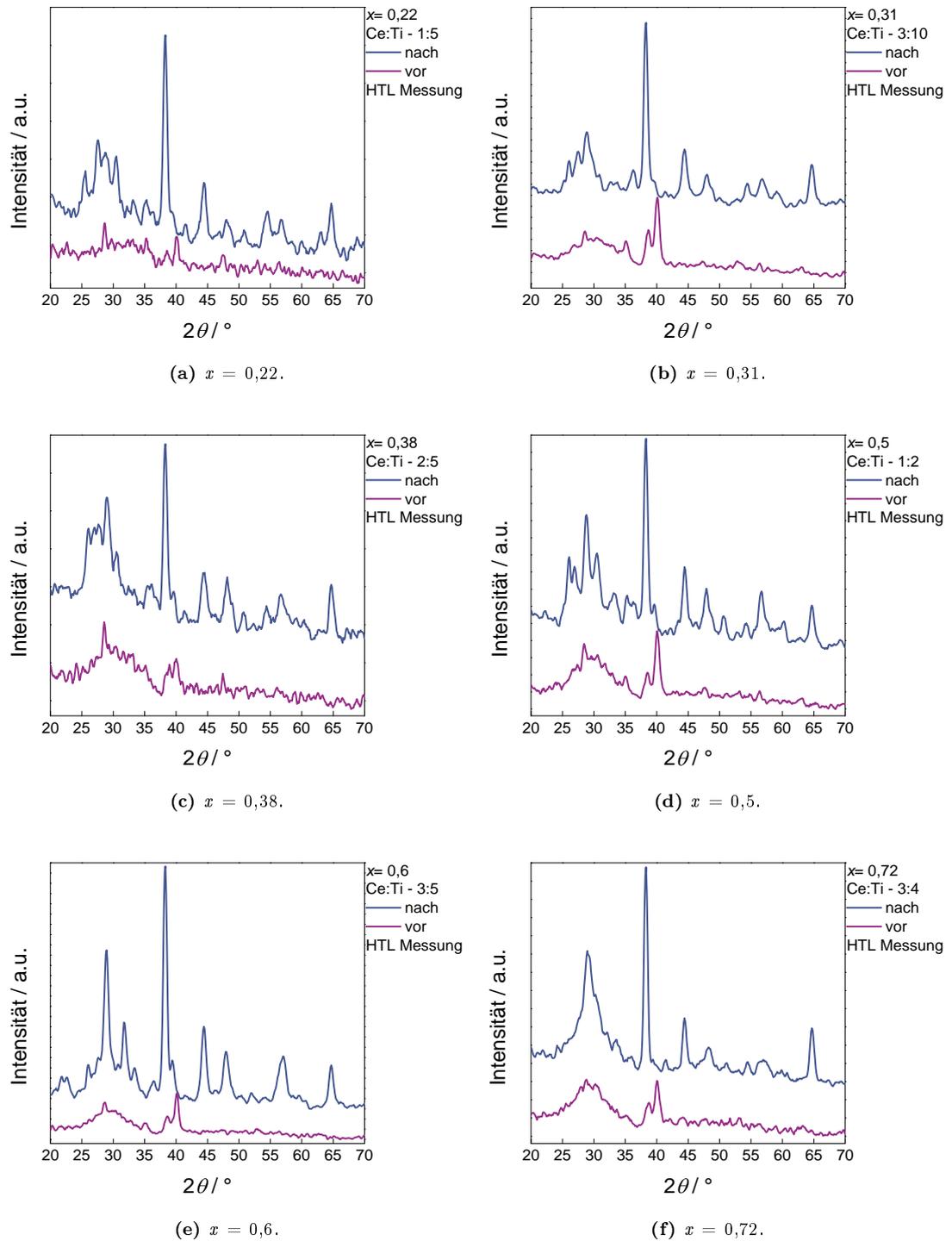


Abbildung 43: Strukturentwicklung nach der HTL-Messung.

Summenformel	Kartennummer	Raumgruppe	Kristallsystem
Ti	98-065-3277	P6/mmm	hexagonal
r-TiO ₂	98-008-5493	P42/mnm	tetragonal
a-TiO ₂	98-015-4601	I41/amd	tetragonal
CeO ₂	98-002-8709	FM $\bar{3}$ m	kubisch
Ce ₂ O ₃	98-002-6865	P321	hexagonal
CeTi ₂ O ₆	98-026-2989	C12/m1	monoklin

Tabelle 7: Beobachtete Kristallstrukturen.

Die Probe mit $x = 0,22$ in Abbildung 43(a) zeigt Reflexe von TiO₂, CeO₂ und Ce₂O₃. Ob es sich bei dem Titanoxid um die Rutil oder Anatasmodifikation handelt, kann hier nicht geklärt werden, es können auch beide Modifikationen vorhanden sein. In den Proben mit $x = 0,31$, $x = 0,4$ und $x = 0,5$ (Abb. 43(b) bis 43(d)) kann außer dem CeO₂ und TiO₂ noch das CeTi₂O₆ identifiziert werden. Die beiden Proben mit dem höheren Cergehalt zeigen wieder nur Titanoxid/Titan und Ceroxid-Anteile, wobei die Probe mit $x = 0,72$ in Abbildung 43(f) auch Ce₂O₃ enthält. Die zur Identifikation genutzten Karten, ihre ICSD Nummer, die Raumgruppe und das Kristallsystem sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Die Entwicklung des ternären Oxids CeTi₂O₆ ist ein interessanter Aspekt in Hinblick auf den betrachteten Temperaturbereich, der im Vergleich zu den in der Literatur berichteten nötigen Temperaturen klein ist. Kong et al. haben dieses Material durch eine chemische Reaktion in wässriger Lösung und anschließendem Kalzinieren bei 800 °C erhalten, obwohl die Herstellung über eine Festkörpersynthese bei über 1350 °C abläuft.^[134] In dem Fall der hier präparierten Dünnschichten reicht sogar eine noch niedrigere Temperatur von 700 °C aus, um das Certitanat auszubilden, auch wenn noch andere Phasen enthalten sind. Dies ist zu erwarten, da die Stöchiometrie sehr genau eingehalten werden muss, um ein phasenreines Material zu erhalten und das war nicht das Ziel dieser Arbeit. Das wäre der Fall für eine Zusammensetzung von $x = 0,5$ also ein Cer zu Titanverhältnis von 1:2.

Im direkten Vergleich sehen die Diffraktogramme der unterschiedlichen Proben zunächst sehr verschieden aus (Abb. 44). Tatsächlich fallen die Proben mit dem größten Anteil an Cer etwas heraus. Bei der Probe mit $x = 0,6$ ist der Reflex um die 28,8°, passend zu CeO₂ sehr stark ausgeprägt, sie zeigt aber auch einen intensiven Titan-Reflex bei 31,7°. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit $x = 0,72$ zwar eine Verschmälerung des „amorphen Buckels“ aber keine einzelnen Reflexe in diesem Bereich. Bei den anderen Proben entstehen dort vier Reflexe, die sich insgesamt sehr ähnlich, aber verschieden stark ausgeprägt sind.

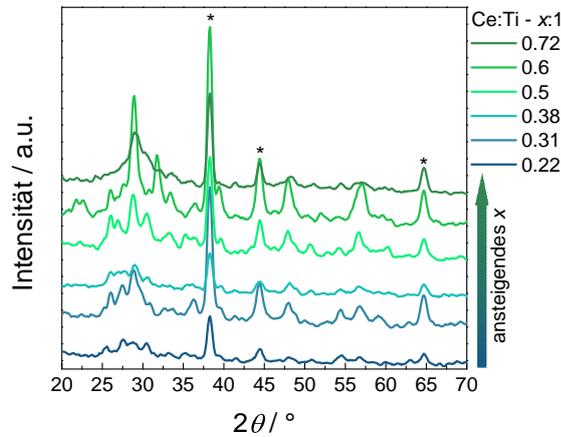


Abbildung 44: Vergleich der Diffraktogramme nach der HTL-Messung.

In dem größeren Winkelbereich kann man keine Unterschiede mehr feststellen. Dies kann vor allem an der Verbreiterung der Reflexe bei großen 2θ Werten liegen, wodurch die zuvor erwähnte Überlagerung mehrerer Reflexe verschiedener Phasen zum Tragen kommen kann. Betrachtet man die Probenreihe, bei denen die Goldelektroden mit Königswasser entfernt wurden, erhält man die in Abbildung 45 gezeigten Diffraktogramme. Die Proben mit $x = 0,32/0,37/0,45$ zeigen die gleichen Phasen wie die, bei denen die Goldelektroden mechanisch entfernt wurden. Dabei handelt es sich um CeO_2 , TiO_2 und CeTi_2O_6 . Bei der Probe mit $x = 0,55$ ist kein TiO_2 mehr zu erkennen, was an der beinahe idealen Stöchiometrie für die Bildung des Certitanats liegt, wobei auch in diesem Fall Ceroxid als Nebenphase identifizierbar ist. Bei der Probe mit $x = 0,57$ können nur noch die Oxide und Metalle identifiziert werden. In der Abbildung 46 sind wieder alle Proben nach der HTL-Messung im Vergleich dargestellt. Insgesamt wird deutlich, dass es einen Zusammensetzungsbereich gibt, in dem das gemischte CeTi_2O_6 entstehen kann, ansonsten entwickeln sich jeweils die entsprechenden Oxide. Folglich entsteht immer ein oxidisches, gemischtes Material. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien einem Material zuzuordnen, ist daher schwierig.

Die Messungen, die bis zu dem Abfall der Leitfähigkeit gemacht wurden, sind in der Abbildung 47 dargestellt. Zum Vergleich sind die Diffraktogramme der Proben vor der HTL-Messung („vor“), der Proben nach der HTL-Messung und der mechanischen Entfernung der Goldelektroden („nach“) und der Probe nach der HTL-Messung und der Behandlung mit Königswasser („KW“) dargestellt.

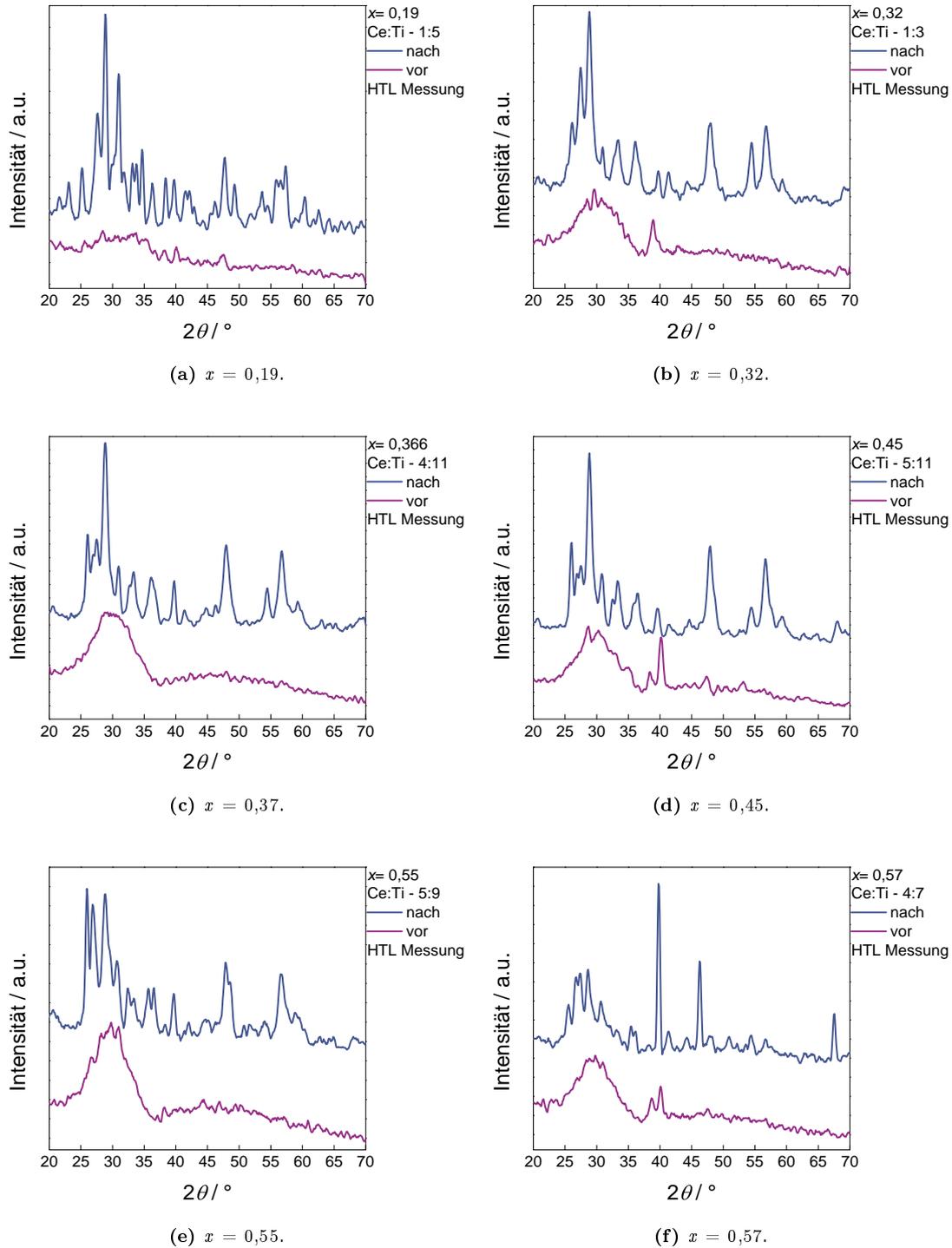


Abbildung 45: Strukturentwicklung nach der HTL-Messung - Königswasser.

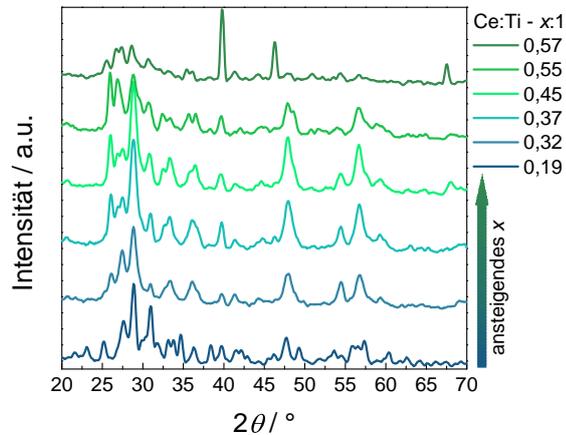


Abbildung 46: Vergleich der Diffraktogramme nach der HTL-Messung - Königswasser.

Man erkennt keine Strukturentwicklung unabhängig von der Zusammensetzung oder der Nachbehandlung mit Königswasser obwohl die Leitfähigkeitsmessungen eine schnelle und drastische Veränderung zeigen (die Leitfähigkeit nimmt um drei bis vier Größenordnungen ab). Außerdem stellt man fest, dass die mechanische Entfernung der Elektroden nicht ausreicht, um das Gold komplett zu entfernen, da in den Diffraktogrammen noch die drei prominenten Reflexe des Golds auftauchen und erst nach der Behandlung mit Königswasser nicht mehr erkennbar sind. Trotz der Behandlung mit Königswasser ist das Titan, das vorher schon in den Diffraktogrammen identifiziert wurde, erhalten geblieben und zumindest nicht komplett aus der Schicht herausgelöst worden.

Da es keine Strukturentwicklung nach dem starken Abfall der Leitfähigkeit gibt, muss es eine andere Begründung für die Leitfähigkeitsänderung geben. Daher wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie genutzt, um zu untersuchen, ob es eine veränderte chemische Umgebung, also eine Oxidation oder Reduktion der Metallionen gibt. Dazu wurden für eine Reihe Proben (dieselben wie in Abb. 47, vor der Behandlung mit Königswasser) Detailspektren des Cer- und des Titanoxids vor und nach der HTL-Messung, die bis zu dem Abfall durchgeführt wurde, aufgenommen. Zusätzlich wurden Tiefenprofile gemacht, da an der Oberfläche typischerweise nur das native Oxid detektiert werden kann. Wie zuvor sollte der Effekt des präferentiellen Sputterns immer in Betracht gezogen werden. Es wird daher nur die selbe Probe vor und nach der HTL-Messung verglichen, damit der Effekt vergleichbar ist und man somit dennoch qualitative Unterscheidungen treffen kann.

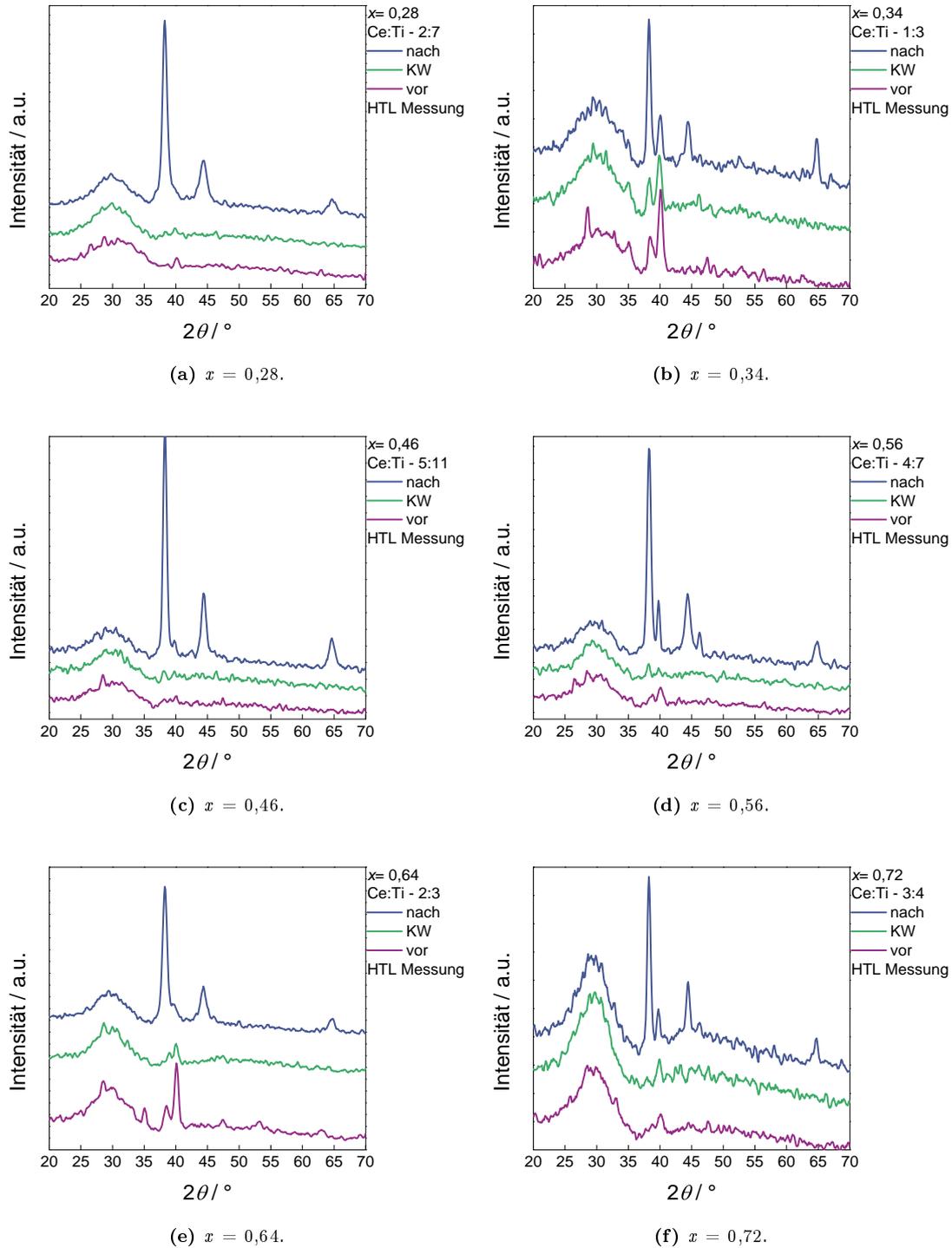


Abbildung 47: Strukturentwicklung nach der HTL-Messung - bis Abfall der Leitfähigkeit.

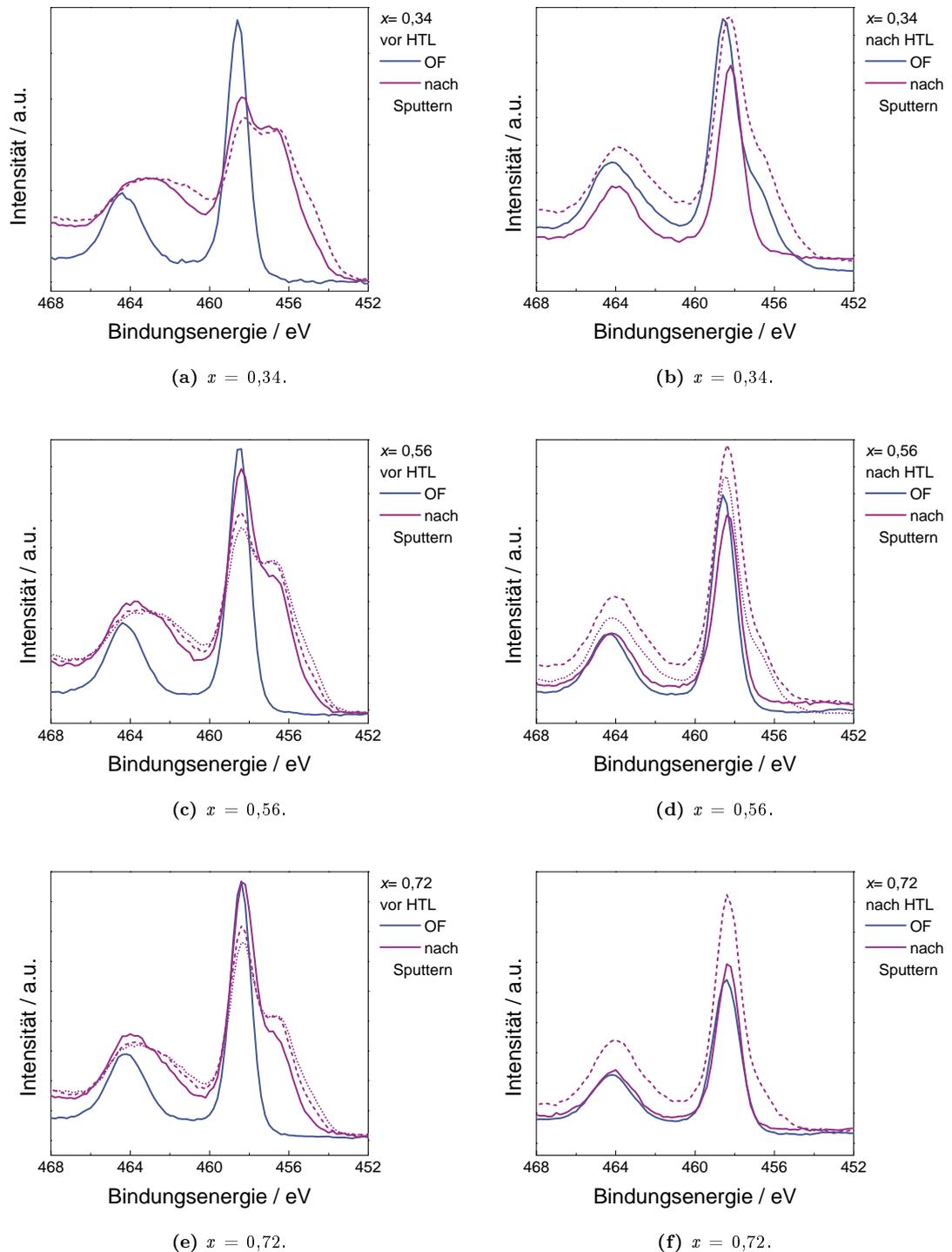


Abbildung 48: Vergleich der XPS Tiefenprofile des Ti 2p Signals vor (a,c,e) und nach (b,d,f) der HTL-Messung.

In Abbildung 48 sind die Ti 2p Signale dargestellt. Auf der linken Seite (Abb. 48(a), 48(c) und 48(e)) sind die Tiefenprofile der unbehandelten Proben gezeigt, auf der rechten die Profile nach der HTL-Messung bis ca. 380 °C (Abb. 48(b), 48(d) und 48(f)). Wie schon im Kapitel zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Beispielen gezeigt wurde, gibt es nach dem ersten Ionenbeschuss der Probe eine deutliche Veränderung des Ti 2p Signals. Wie groß die Veränderung ist, ist von der Zusammensetzung abhängig und die Verschiebung bzw. das Auftauchen neuer Signale bei kleineren Bindungsenergien deutet auf eine reduzierte Spezies hin. Ungeachtet des präferentiellen Sputterns sind die Signale bei kleineren Bindungsenergien unter der Oberfläche ausgeprägter, je mehr Titan enthalten ist. Das kann folglich heißen, dass Schichten mit einem hohen Titangehalt mehr reduzierte Titanspezies beinhalten.

Dies kann an einer möglichen Reaktion zwischen Titan und Ceroxid liegen, die je nach Zusammensetzung ausgeglichener ist, wenn mehr Ceroxid vorhanden ist. Das würde heißen, dass Titan reduziert das Ceroxid und taucht dann als Ti(IV), Ti(III) oder Ti(II) in den Spektren unter der Oberfläche auf. Je mehr Titan relativ zum Ceroxid vorhanden ist, desto geringer ist das Sauerstoffangebot, was tendenziell zu weniger oxidierten Titanspezies führt. Ein weiterer Beweis, dass das Titan mit dem Ceroxid reagiert, ist das Fehlen des Ti(0) Signals in den XP-Spektren. Dieser Aspekt steht zunächst im klaren Widerspruch zu den Diffraktionsmessungen, die eine Titanmetallphase zeigen. Da die Reflexpositionen auf Grund ihrer Breite schwer zuzuordnen sind, könnte es auch sein, dass ein zum Metall strukturell ähnliches Titanoxid in der Schicht vorhanden ist oder metallisches Titan in dem relativ viel Sauerstoff gelöst ist. Die Oberfläche selbst sieht für alle Proben, auch nach der HTL-Messung, gleich aus und zeigt nur das Signalkonzept, das dem Ti(IV) zugeordnet werden kann. Das kann ganz einfach durch die Reaktion des Titans mit Sauerstoff aus der Atmosphäre begründet werden. Vergleichbare Schichten, die nur aus reduziertem Titanoxid bestehen, haben ein solches Verhalten gezeigt, ohne dass es eine komplette Oxidation der Schicht gab. Leichtweiss et al. haben ebenfalls mittels PLD $\text{TiO}_{1,66}$ als Dünnschicht hergestellt.^[4] Es wurde sowohl mit TEM und XPS Messungen gezeigt, dass es eine dünne drei bis vier Nanometer dicke TiO_2 Schicht auf der stark reduzierten Dünnschicht gibt, ohne dass diese komplett oxidiert. Außerdem wurden auch in dieser Arbeit Tiefenprofile von den Titanoxid Dünnschichten erstellt. Es konnte ein Effekt durch das präferentielle Sputtern beobachtet werden. Dieser kann aber nicht die starke Verschiebung der Signale der hier beschriebenen Schichten erklären, da die Änderung durch

den Effekt des präferentiellen Sputterns eher gering ist. Die Tiefenprofile nach der HTL-Messung sind deutlich verändert. Die Spektren zeigen nach dem Sputtern zwar wieder eine Schulter zu kleineren Bindungsenergien (präferentielles Sputtern), aber nicht in der Deutlichkeit wie vor der Temperaturbehandlung, wo man deutlich reduzierte Spezies erkennen kann. Folglich kann in diesem Fall die Änderung des Oxidationszustandes des Titans, die früher als eine Strukturänderung stattfindet, der Grund für die Änderung der Leitfähigkeit sein. Dies lässt den Schluss zu, dass die Veränderung der Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Oxidation des Titans steht. Durch die Überlagerung verschiedener Effekte gelingt es nur sehr schwer, einzelne Komponenten (Ti(IV), Ti(III) etc.) gut anzupassen. Speziell der Bereich bei hohen Bindungsenergien wird sehr breit und undefiniert und auch die Separation zwischen Ti $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ wird sehr klein. Deshalb wird auf eine genaue Quantifizierung verzichtet. Schichten, die während der HTL-Messung auf bis zu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt wurden, zeigen das gleiche Verhalten für die Ti $2p$ Spektren wie die Schichten, die nur bis ca. $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ vermessen wurden. Dies ist im Vergleich zu anderen ähnlichen Arbeiten ein anderer Mechanismus, da z.B. Leichtweiss et al.^[4] und Henning et al.^[1] für reduzierte Titanoxid- bzw. Zirkoniumoxidschichten die Änderung der Leitfähigkeit mit einer Strukturänderung und neu entstehenden Leitfähigkeitspfaden erklären, wodurch die Leitfähigkeiten bei ca. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr stark ansteigen und erst bei höheren Temperaturen abfallen. Für die gemischten Cer-Titanoxidschichten gibt es offensichtlich keinen solchen Mechanismus, durch den neue Leitfähigkeitspfade entstehen. Es geschieht das Gegenteil und das sehr leitfähige Titanoxid wird durch Oxidation weniger leitfähig. In den Abbildungen 49 50 und 51 sind entsprechend zur vorigen Darstellung die Ce $3d$ Signale gezeigt. Auf Grund des komplexen Spektrums des Ce $3d$ ist nicht direkt offensichtlich, welchen Einfluss das Sputtern und die Temperaturbehandlung auf die Proben haben (vgl. jeweils (a) und (b)). Betrachtet man zunächst die Spektren der Probe $x = 0,34$ erkennt man in der Abbildung 49(a), dass nach dem Sputtern der Beitrag v'' (Ce^{4+}) bei 916 eV sehr breit wird und in Richtung kleinerer Bindungsenergien (auf ca. 914 eV) verschiebt. Dies kann man auch bei den beiden anderen Proben, deren Spektren in den Abbildungen 49(c) und 49(e) gezeigt sind feststellen. Außerdem kann man in den Spektren der Proben (Abb. 49(c) und 49(e)), das Verschwinden der Beiträge u/v (Ce^{4+}) im Untergrund zugunsten des u_0/v_0 (Ce^{3+}) Signals beobachten. Insgesamt spricht das Verhalten aller drei Proben dafür, dass es eine Reduktion des Ceroxids gibt. Das kann durch den UV-Strahl, das präferentielle Sputtern oder die Tatsache, dass das Ceroxid durch das Titan reduziert wird, geschehen.

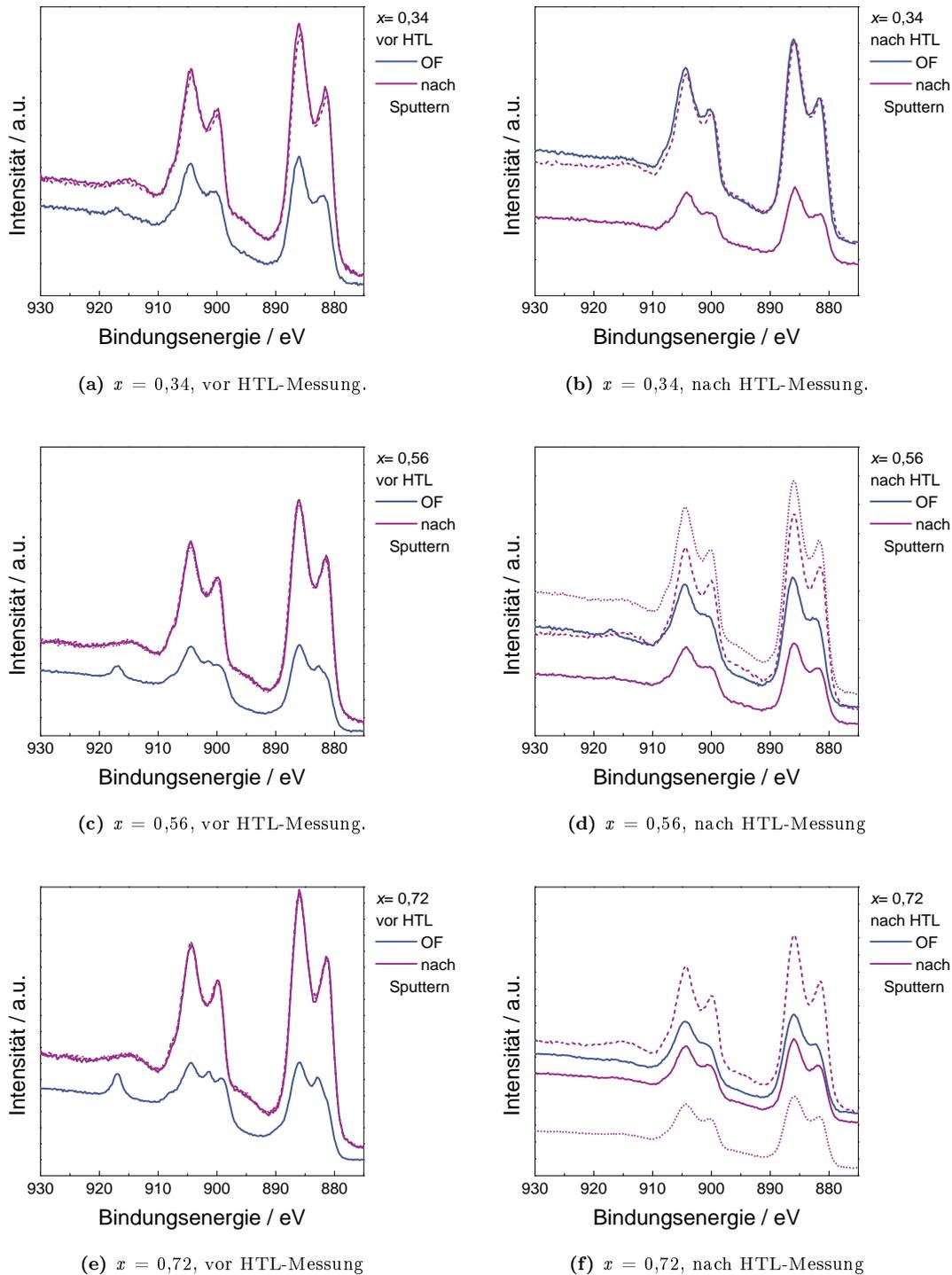


Abbildung 49: Vergleich der XPS Tiefenprofile des Ce 3d Signals von Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen vor und nach dem Sputtern. In (a), (c) und (e) vor der HTL-Messung und in (b), (d) und (f) nach der HTL-Messung.

Nach der HTL-Messung erkennt man auch auf der Oberfläche ein nur sehr schwach ausgeprägtes u'' Signal, was für einen hohen Anteil an Ce^{3+} spricht. Erst nach dem Sputtern kann man wieder einen sehr breiten und verschobenen u'' Beitrag erkennen, was aber nicht immer der Fall ist. Die Proben, die bis $700^\circ C$ geheizt wurden, zeigen auf der Oberfläche für alle Zusammensetzungen ein ausgeprägtes u'' Signal, verhalten sich ansonsten aber analog zu den Schichten, die bis $380^\circ C$ vermessen wurden. In den Abbildungen 50(a), 50(b) und 50(c) sind die Spektren nach dem Sputtern vor und nach der HTL-Messung (bis $380^\circ C$) noch einmal im direkten Vergleich dargestellt. Hier gibt es keine Unterschiede mehr, was entweder dafür spricht, dass die Nebeneffekte (UV-Strahl, präferentielles Sputtern) zu dominant sind oder dass die HTL-Messung kaum Einfluss auf das Ce 3d Signal und somit auf die Oxidationsstufe des Cers hat. Da hier eine gute Anpassung mittels der im Abschnitt zur XPS beschriebenen Vorgehensweise möglich ist, können die Veränderungen durch eine quantitative Veränderung der Intensität der unterschiedlichen Beiträge, dargestellt in den Abbildungen 51(a), 51(b) und 51(c), beschrieben werden. Bei der Probe mit $x = 0,34$ (Abb. 51(a)) gibt es weder durch die HTL-Messung noch das Sputtern signifikante Änderungen der Beiträge. Bei den anderen beiden Proben ist vor allem die Oberfläche vor und nach der HTL-Messung unterschiedlich, was durch die v' (Ce^{3+}) und v (Ce^{4+})-Beiträge deutlich wird. Vorher sind v und v' ähnlich stark vertreten (15%-18%), wohingegen nach der Messung eine große Differenz ($>10\%$) zugunsten von v' zu beobachten ist. Interessanterweise sind die Werte nach dem Sputtern wieder vergleichbar, bzw. gleichen sich an. Ungeachtet dessen, kann man zu dem Schluss kommen, dass es zu einer Anreicherung an Ce^{3+} an der Oberfläche nach der HTL-Messung kommt. Insgesamt wird aus den gezeigten XPS Messungen klar, dass das Titanoxid das vorhandene Ceroxid zumindest teilweise reduziert, wodurch wahrscheinlich eine unterstöchiometrische Phase des CeO_{2-x} entsteht, ohne dass sich eine Strukturänderung vollzieht. Folglich entsteht, wie auch zuvor schon angedeutet, eine Mischung aus verschiedenen niedrig-valenten Titanoxiden. Auch wenn die Struktur des Ceroxids nicht identifizierbar ist, ist jedoch bekannt, dass Ceroxid in kristalliner Form trotz Sauerstoffausbau, die kubischen Fluorit-Struktur beibehält. Da die Änderung der Leitfähigkeit zum Großteil auf Grund der Oxidation der Titanoxide geschieht, sprechen die Ergebnisse für einen Leitungspfad aus Titanoxid durch eine Ceroxidmatrix.

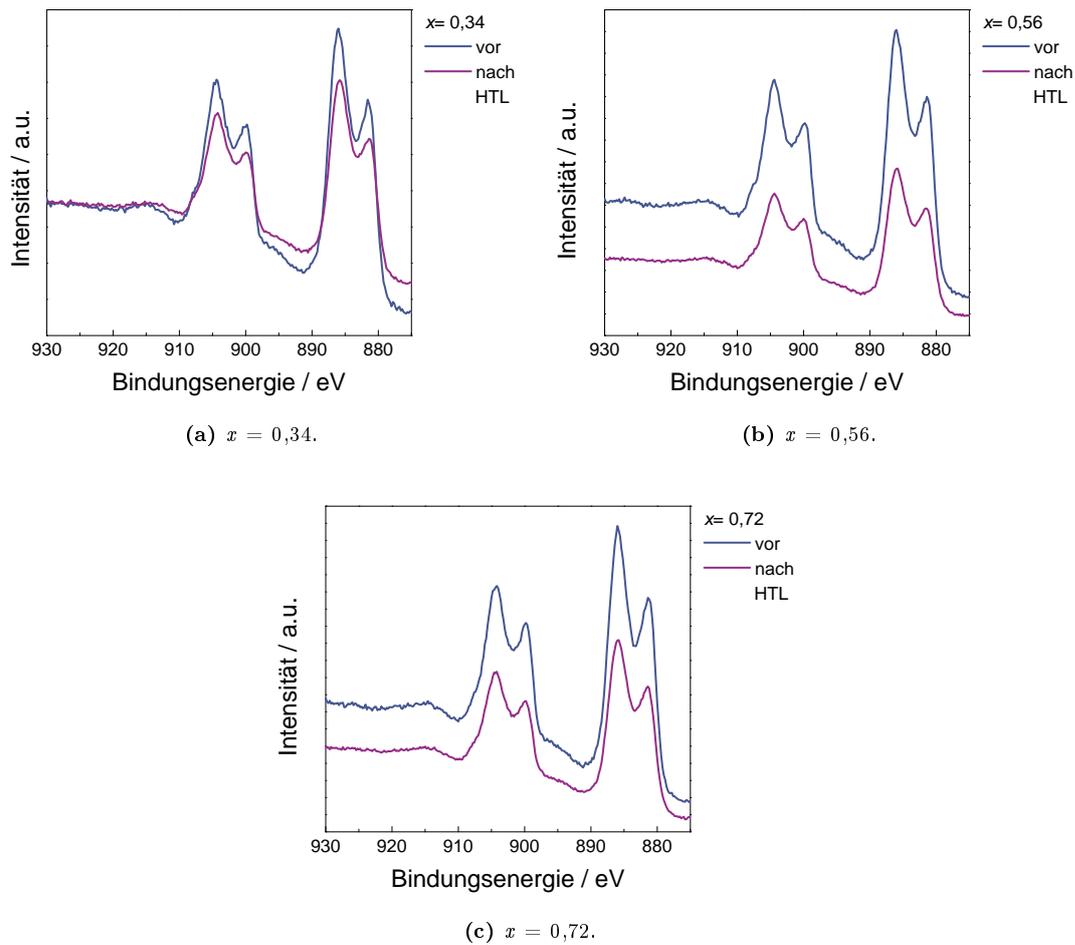


Abbildung 50: Vergleich der XPS Tiefenprofile des Ce 3d Signals vor und nach der HTL-Messung.

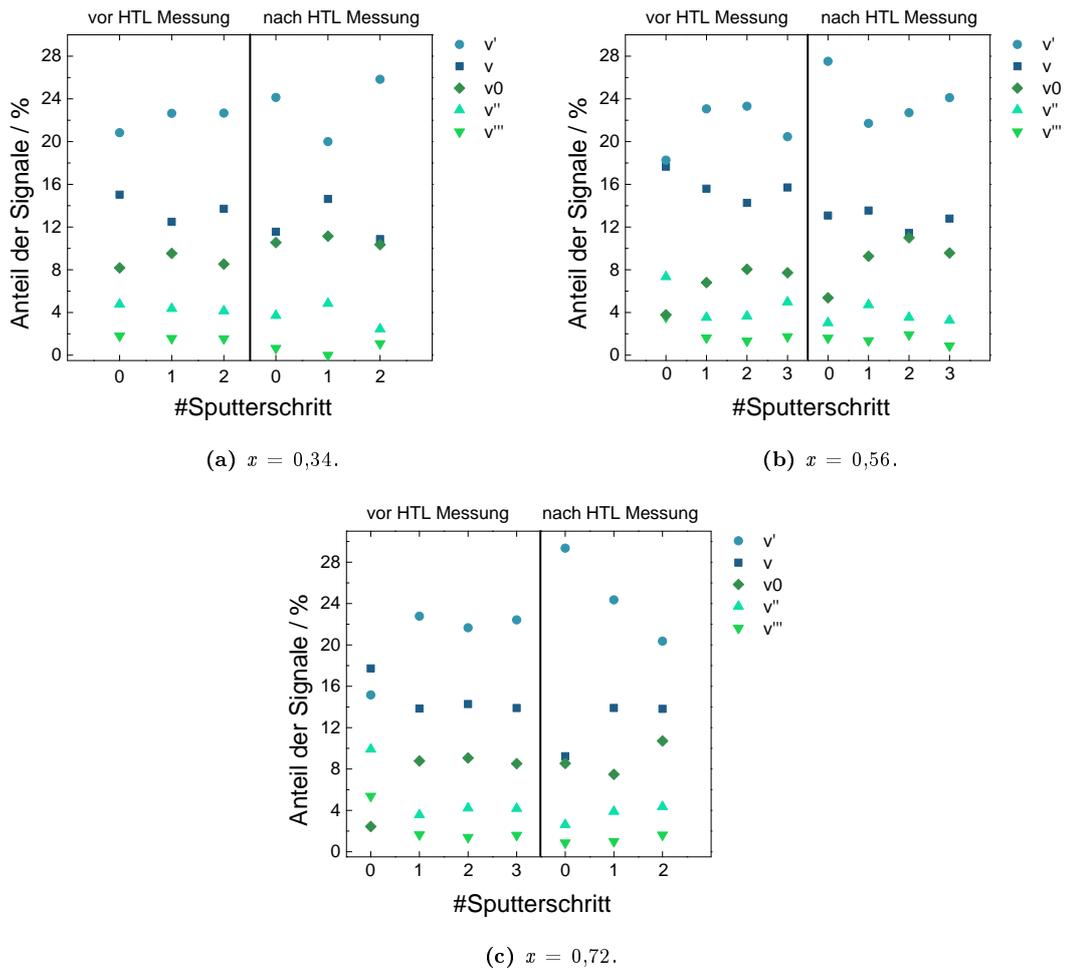


Abbildung 51: Entwicklung der Anteile der v Komponenten während des Sputterns, vor und nach der HTL-Messung.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die gepulste Laserdeposition ist eine Methode, mit deren Hilfe es möglich ist, neuartige Dünnschichtmaterialien herzustellen, wie es schon oft in der Literatur gezeigt werden konnte. In dieser Arbeit konnten Ceroxid-Titanoxid-Dünnschichten eines neuen Kompositmaterials, zusammengesetzt aus einer amorphen Matrix und Nanokristalliten, hergestellt werden. Die Eigenschaften variieren stark mit dem Verhältnis Cer zu Titan, das mittels EDX- und XPS-Messungen bestimmt wurde. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Dünnschichten, die wiederum von der Zusammensetzung abhängig ist, äußert sich im Besonderen in der Leitfähigkeit, in der optischen Absorption und in dem Grad der Kristallisation. Schichten mit einem hohen Ceroxid-Anteil sind transparent, zeigen eine geringe Leitfähigkeit und haben einen hohen Kristallisationsgrad des Ceroxids, trotz der Präparation bei Raumtemperatur. Andererseits sind Schichten mit hohem Titananteil schwarz, nanokristallin bis amorph und haben eine hohe Leitfähigkeit. Die Beziehung zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften wird besonders deutlich, wenn die zuvor amorphen Dünnschichten gesintert werden, wodurch sie teilweise kristallisieren, die Oxidationsstufen sich ändern und sich somit die Leitfähigkeit stark ändert. Ein weiterer wichtiger Materialparameter, der die Leitfähigkeit beeinflusst, ist der fehlende Sauerstoff. Schichten, die zum Beispiel in Sauerstoff hergestellt wurden, bei ansonsten gleichen Bedingungen, waren von Anfang an nicht leitfähig und transparent. Erst wenn Argon genutzt wurde, konnten Schichten mit hoher Leitfähigkeit hergestellt werden. Der Einfluss des Sauerstoffs kann qualitativ aus den XPS-Messungen abgeleitet werden. Außerdem konnte mittels XPS beobachtet werden, dass sich die Oxidationszustände während des Sinterns verändern, was ebenfalls einen großen Einfluss auf die Eigenschaften hat. Inwieweit es eine interne Reaktion ist, wie zum Beispiel eine Disproportionierung, oder eine Oxidation durch Sauerstoff aus der Atmosphäre kann nicht eindeutig geklärt werden.

Der Mechanismus der Leitfähigkeit kann experimentell nur schwer definitiv bestimmt werden, da eine adäquate Beschreibung für amorphe Materialien immer noch fehlt. Es gibt zwar einige Ansätze, wie die von Mott bei tiefen Temperaturen oder die Theorie der statistischen Verschiebung der Fermi-Energie aber eine perfekte Übereinstimmung der gemessenen Leitfähigkeit mit der Literatur kann nicht gefunden werden. Da es sich um ein Kompositmaterial handelt, ist ein Mechanismus aus unterschiedlichen Leitfähigkeitspfaden eine plausible Erklärung. Unterschiedliche Zustände in der Bandlücke können zum einen durch die verschiedenen Oxidationsstufen bzw. die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen innerhalb

des Materials entstehen, zum anderen auf Grund der nanokristallinen oder amorphen Struktur, die vor allem für eine Verbreiterung der Zustände verantwortlich ist. Dieses Zusammenspiel aus mehreren breiten (Donator-) Niveaus generiert diesen Leitungsmechanismus, der für das System aus Cer, Titan und Sauerstoff bisher nicht berichtet wurde.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Methode der CB-PLD die Möglichkeit bietet neue Materialien herzustellen. Die Methode selbst kann relativ einfach erweitert werden, indem man zum Beispiel Legierungen oder ternäre Oxide als Target-Material nutzt. Unabhängig davon konnte ein breiter Zusammensetzungsbereich hergestellt werden, der bis jetzt nur grundlegend (Struktur, chemische Umgebung, optische und elektrische Eigenschaften) untersucht wurde. Mögliche Anwendungen wie die Katalyse, oder im Speziellen die Photokatalyse, könnten für dieses Material interessant sein und sollten untersucht werden. Ebenso könnte das Material im Hinblick auf die thermoelektrischen Eigenschaften weitergehend untersucht werden, indem die Wärmeleitfähigkeit gemessen wird und damit „ZT“ bestimmt werden kann. Allgemein gesprochen wäre der nächste logische Schritt mögliche Anwendung zu finden und die Schichten dahingehend zu optimieren, was die Zusammensetzung und die Struktur betrifft.

6 Literaturverzeichnis

- [1] HENNING, R. A.; LEICHTWEISS, T.; DOROW-GERSPACH, D.; SCHMIDT, R.; WOLFF, N.; SCHÜRMAN, U.; DECKER, Y.; KIENLE, L.; WUTTIG, M.; JANEK, J.: Phase formation and stability in TiO_x and ZrO_x thin films: Extremely sub-stoichiometric functional oxides for electrical and TCO applications. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 232 (2017), Nr. 1-3, S. 161–183. <http://dx.doi.org/10.1515/zkri-2016-1981>. – DOI 10.1515/zkri-2016-1981. – ISSN 21967105
- [2] BENSCH, W.; BREU, J.: Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen. 2007. – Forschungsbericht. – 25 S.
- [3] JANEK, J.; MARTIN, M.; WUTTIG, M.: Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen; Projekt Kristalline oxidische Nichtgleichgewichtsphasen : Präparation , Keimbildung , Wachstum und Stabilität Teil B : Beschreibung des Vorhabens. 2012. – Forschungsbericht
- [4] LEICHTWEISS, T.; HENNING, R. A.; KOETTGEN, J.; SCHMIDT, R. M.; HOLLÄNDER, B.; MARTIN, M.; WUTTIG, M.; JANEK, J.: Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), Nr. 18, 6631. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta14816e>. – ISSN 2050-7488
- [5] SANTOS, P. C.: *Production of Titanium Dioxide Pigments*. 1970. – Patent; US3505091
- [6] KOSIKOWSKI, F. V.; BROWN, D. P.: Application of Titanium Dioxide to Whiten Mozzarella Cheese. In: *Journal of Dairy Science* 52 (1969), Nr. 7, 968–970. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(69\)86676-2](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(69)86676-2). – ISSN 00220302
- [7] RENZ, C.: Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. In: *Helvetica Chimica Acta* 4 (1921), Nr. 1, 961–968. <http://doi.wiley.com/10.1002/hlca.192100401101>. – ISSN 0018019X
- [8] JACOBSEN, A. E.: Titanium Dioxide Pigments: Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 41 (1949), Nr. 3, 523–526. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50471a018>. – ISSN 0019-7866

- [9] FUJISHIMA, A.; HONDA, K.: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. In: *Nature* 238 (1972), Nr. 5358, 37–38. <https://www.nature.com/articles/238037a0.pdf><http://www.nature.com/articles/238037a0>. – ISBN 0028–0836
- [10] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. In: *Surface Science Reports* 63 (2008), Nr. 12, 515–582. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572908000757>. – ISSN 01675729
- [11] BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W.: Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFF-BR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. In: *Solar Energy* 56 (1996), Nr. 5, 455–469. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038092X96000205>. – ISSN 0038092X
- [12] RODRÍGUEZ, S. M.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J. B.; VINCENT, M.: Photocatalytic degradation of industrial residual waters. In: *Solar Energy* 56 (1996), Nr. 5, 401–410. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038092X96000230>. – ISSN 0038092X
- [13] ROTHSCHILD, A.; EDELMAN, F.; KOMEM, Y.; COSANDEY, F.: Sensing behavior of TiO₂ thin films exposed to air at low temperatures. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 67 (2000), Nr. 3, 282–289. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400500005232>. – ISSN 09254005
- [14] CHOW, L. L. W.; YUEN, M. M. F.; CHAN, P. C. H.; CHEUNG, A. T.: Reactive sputtered TiO₂ thin film humidity sensor with negative substrate bias. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 76 (2001), Nr. 1-3, 310–315. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400501006025>. – ISSN 09254005
- [15] SAVAGE, N. O.; AKBAR, S. A.; DUTTA, P. K.: Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 72 (2001), Nr. 3, 239–248. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400500006766>. – ISSN 09254005
- [16] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Berlin : Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2007. – 2151 S.

- [17] PORQUERAS, I.; PERSON, C.; CORBELLA, C.; VIVES, M.; PINYOL, A.; BERTRAN, E.: Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films. In: *Solid State Ionics* 165 (2003), Nr. 1-4, S. 131–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.025>. – DOI 10.1016/j.ssi.2003.08.025. – ISSN 01672738
- [18] ÖZER, N.: Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68 (2001), Nr. 3-4, S. 391–400. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00371-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00371-8). – DOI 10.1016/S0927-0248(00)00371-8. – ISBN 0927-0248
- [19] ZHANG, D.-E.; NI, X.-M.; ZHENG, H.-G.; ZHANG, X.-J.; SONG, J.-M.: Fabrication of rod-like CeO₂: Characterization, optical and electrochemical properties. In: *Solid State Sciences* 8 (2006), Nr. 11, 1290–1293. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255806002019>. – ISSN 12932558
- [20] GOLUNSKI, S. E.; HATCHER, H. A.; RAJARAM, R. R.; TRUEX, T. J.: Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO₂. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 5 (1995), Nr. 4, 367–376. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926337394000573>. – ISSN 09263373
- [21] KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N.: Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. In: *Catalysis Today* 77 (2003), Nr. 4, 419–449. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058610200384X>. – ISBN 0920-5861
- [22] DI MONTE, R.; KAŠPAR, J.: On the Role of Oxygen Storage in Three-Way Catalysis. In: *Topics in Catalysis* 28 (2004), Nr. 1-4, 47–57. <http://link.springer.com/10.1023/B:T0CA.0000024333.08447.f7>. – ISSN 1022-5528
- [23] BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W.: Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998), Nr. 1-2, 107–114. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337397000404>. – ISSN 09263373
- [24] SWARTZ, S.; SEABAUGH, M.; HOLT, C. T.; DAWSON, W. J.: Ceria-based water-gas-shift catalysts. In: *Fuel Cell Bulletin* 4 (2001), Nr. 7

- [25] HILAIRE, S.; WANG, X.; LUO, T.; GORTE, R. J.; WAGNER, J.: A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 215 (2001), Nr. 1-2, 271–278. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X0100535X>. – ISSN 0926860X
- [26] BAZUEV, G. V.; SHVEIKIN, G. P.: Electrical properties of rare earth orthotitanites. In: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* 14(2) (1978), S. 267–271. ISBN 4951176289
- [27] KUSHKOV, V. D.; ZVERLIN, A. V.; ZASLAVSKII, A. M.; SLIVINSKAYA, A. E.; MELNIKOV, A. V.: Structure of the $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared by pulsed-laser evaporation. In: *Journal of Materials Science* 28 (1993), Nr. 2, 361–363. <http://link.springer.com/10.1007/BF00357808>. – ISSN 0022–2461
- [28] PREUSS, A.; GRUEHN, R.: Preparation and Structure of Cerium Titanates Ce_2TiO_5 , Ce_2TiO_7 , and $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 110 (1994), Nr. 2, 363–369. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459684711819>. – ISSN 00224596
- [29] AZENS, A.; KULLMAN, L.; RAGAN, D. D.; GRANQVIST, C. G.: Optical and electrochemical properties of dc magnetron sputtered Ti – Ce oxide films. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 24, 3701–3703. <https://doi.org/10.1063/1.115978>
- [30] VESZELEI, M.; KULLMAN, L.; GRANQVIST, C. G.; ROTTKAY, N. von; RUBIN, M.: Optical constants of sputter-deposited Ti-Ce oxide and Zr-Ce oxide films. In: *Applied optics* 37 (1998), Nr. 25, 5993–6001. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18286096>. – ISSN 0003–6935
- [31] JANKE, N.; BIEBERLE, A.; WEISSMANN, R.: Characterization of sputter-deposited WO_3 and CeO_{2-x} - TiO_2 thin films for electrochromic applications. In: *Thin Solid Films* 392 (2001), Nr. 1, 134–141. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001008987>. – ISSN 00406090
- [32] LIU, B.; ZHAO, X.; ZHANG, N.; ZHAO, Q.; HE, X.; FENG, J.: Photocatalytic mechanism of TiO_2 - CeO_2 films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light. In: *Surface Science* 595 (2005), Nr. 1-3, S. 203–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.016>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.08.016. – ISSN 00396028

- [33] BAYART, A.; SHAO, Z. M.; FERRI, A.; ROUSSEL, P.; DESFEUX, R.; SAITZEK, S.: Epitaxial growth and nanoscale electrical properties of Ce₂Ti₂O₇ thin films. In: *RSC Adv.* 6 (2016), Nr. 39, 32994–33002. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA01225F>. – ISSN 2046–2069
- [34] OTSUKA-YAO-MATSUO, S.; OMATA, T.; YOSHIMURA, M.: Photocatalytic behavior of cerium titanates, CeTiO₄ and CeTi₂O₆ and their composite powders with SrTiO₃. In: *Journal of Alloys and Compounds* 376 (2004), Nr. 1-2, 262–267. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838804000416>. – ISSN 09258388
- [35] HUYNH, L. T.; EGER, S. B.; WALKER, J. D. S.; HAYES, J. R.; GAULTOIS, M. W.; GROSVENOR, A. P.: How temperature influences the stoichiometry of CeTi₂O₆. In: *Solid State Sciences* 14 (2012), Nr. 6, 761–767. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255812001057>. – ISSN 12932558
- [36] GAO, Z.; LIU, L.; HAN, X.; MENG, X.; CAO, L.; MA, G.; LIU, Y.; YANG, J.; XIE, Q.; HE, H.: Cerium Titanate (Ce₂Ti₂O₇): A Ferroelectric Ceramic with Perovskite-Like Layered Structure (PLS). In: *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015), Nr. 12, 3930–3934. <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13854>. – ISSN 00027820
- [37] KÉOMANY, D.; POINSIGNON, C.; DEROO, D.: Sol gel preparation of mixed cerium-titanium oxide thin films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 33 (1994), Nr. 4, 429–441. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0927024894900035>. – ISBN 0927–0248
- [38] OZER, N.; DE SOUZA, S.; LAMPERT, C. M.: Optical and electrochemical properties of sol-gel spin-coated CeO₂-TiO₂ films. In: *SPIE* 2531 (1995), 143–151. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1004752>
- [39] AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.: Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. In: *Thin Solid Films* 335 (1998), Nr. 1-2, 245–248. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609098009651>. – ISSN 00406090

- [40] LUO, M.; CHEN, J.; CHEN, L.; LU, J.; FENG, Z.; LI, C.: Structure and Redox Properties of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ Solid Solution. In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), Nr. 1, 197–202. <http://dx.doi.org/10.1021/cm000470s>. – ISSN 0897–4756
- [41] MARTOS, M.; JULIÁN-LÓPEZ, B.; FOLGADO, J. V.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.: Sol–Gel Synthesis of Tunable Cerium Titanate Materials. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008 (2008), Nr. 20, 3163–3171. <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.200800303>. – ISSN 14341948
- [42] VERMA, A.; GOYAL, A.; SHARMA, R. K.: Microstructural, photocatalysis and electrochemical investigations on $CeTi_2O_6$ thin films. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 15, 4925–4933. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060900701601X>. – ISSN 00406090
- [43] KIDCHOB, T.; MALFATTI, L.; MARONGIU, D.; ENZO, S.; INNOCENZI, P.: An alternative sol-gel route for the preparation of thin films in CeO_2 - TiO_2 binary system. In: *Thin Solid Films* 518 (2010), Nr. 6, S. 1653–1657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.11.078>. – DOI 10.1016/j.tsf.2009.11.078. – ISSN 00406090
- [44] GIONCO, C.; PAGANINI, M. C.; AGNOLI, S.; REEDER, A. E.; GIAMELLO, E.: Structural and spectroscopic characterization of CeO_2 - TiO_2 mixed oxides. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), Nr. 36, 10918. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta12018j>. – ISSN 2050–7488
- [45] VALEŠ, V.; MATĚJOVÁ, L.; MATĚJ, Z.; BRUNÁTOVÁ, T.; HOLÝ, V.: Crystallization kinetics study of cerium titanate $CeTi_2O_6$. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014), Nr. 2, 265–270. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002236971300351X>. – ISSN 00223697
- [46] DIVYA, S.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P.; MUJEEB, A.: Intermediate Ce^{3+} defect level induced photoluminescence and third-order nonlinear optical effects in TiO_2 - CeO_2 nanocomposites. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 114 (2014), Nr. 2, S. 315–321. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-013-8134-0>. – DOI 10.1007/s00339-013-8134-0. – ISSN 09478396

- [47] RAPSOMANIKIS, A.; APOSTOLOPOULOU, A.; STATHATOS, E.; LIANOS, P.: Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 280 (2014), 46–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.02.009>. – ISSN 10106030
- [48] STROMME MATTSSON, M.; AZENS, A.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.: Li intercalation in transparent Ti-Ce oxide films Energetics and ion dynamics. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), Nr. 9, S. 6432–6437. <http://dx.doi.org/10.1063/1.364424>. – DOI 10.1063/1.364424. – ISSN 0021–8979
- [49] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. 3. München : Oldenbourg Verlag München, 2011. – 622 S. – ISBN 9783486705478
- [50] IBACH, H.; LÜTH, H.: *Festkörperphysik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1981 <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-96609-5>. – ISBN 978–3–642–96610–1
- [51] SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L.; CARDONA, M. (Hrsg.); FULDE, P. (Hrsg.); QUEISSER, H.-J. (Hrsg.): *Electronic Properties of doped Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984. – 395 S. – ISBN 3–540–12995–2
- [52] BARANOVSKI, S.; CAPPER, P. (Hrsg.); KASAP, S. (Hrsg.); WILLOUGHBY, A. (Hrsg.): *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. – 490 S. – ISBN 0–470–09504–0
- [53] MEYER, W.; NELDEL, H.: Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten und der Mengenkosten a in der Leitwert Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern. In: *Zeitschrift für technische Physik* 12 (1937), S. 588
- [54] STAEBLER, D. L.; WRONSKI, C. R.: Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. In: *Applied Physics Letters* 31 (1977), Nr. 4, S. 292–294. <http://dx.doi.org/10.1063/1.89674>. – DOI 10.1063/1.89674. – ISBN 00036951

- [55] DAVIS, E. A.; MOTT, N. F.: Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. In: *Philosophical Magazine* 22 (1970), Nr. 179, 0903–0922. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786437008221061>. – ISBN 0031–8086
- [56] MICHEL, C.; BARANOVSKII, S. D.; KLAR, P. J.; THOMAS, P.; GOLDLÜCKE, B.: Strong non-Arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 11, 112116. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2348771>. – ISSN 0003–6951
- [57] KOÓS, M.; MOUSTAFA, S. H. S.; SZILÁGYI, E.; PÓCSIK, I.: Non-Arrhenius temperature dependence of direct-current conductivity in amorphous carbon (a-C:H) above room temperature. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), Nr. 10, 1919–1926. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092596359900165X>. – ISSN 09259635
- [58] MOTT, N. F.: States in the gap in non-crystalline semiconductors. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13 (1980), Nr. 5433
- [59] EASON, R. W.; EASON, Robert (Hrsg.): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 682 S. <http://doi.wiley.com/10.1002/0470052120>. – ISBN 9780470052129
- [60] DIJKKAMP, D.; VENKATESAN, T.; WU, X. D.; SHAHEEN, S. A.; JISRAWI, N.; MIN-LEE, Y. H.; MCLEAN, W. L.; CROFT, M.: Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), Nr. 8, 619–621. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.98366>. – ISSN 0003–6951
- [61] HOMM, G.; PIECHOTKA, M.; KRONENBERGER, A.; LAUFER, A.; GATHER, F.; HARTUNG, D.; HEILIGER, C.; MEYER, B. K.; KLAR, P. J.; STEINMÜLLER, S. O.; JANEK, J.: Thermoelectric measurements on sputtered ZnO/ZnS multilayers. In: *Journal of Electronic Materials* 39 (2010), Nr. 9, S. 1504–1509. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1293-2>. – DOI 10.1007/s11664-010-1293-2. – ISBN 0361–5235

-
- [62] HARTUNG, D.: *Thermoelektrische Eigenschaften von binären und ternären Schichten der Materialsysteme*, Justus-Liebig Universität Gießen, Diss., 2018. – 154 S.
- [63] DAUSCHER, A.; HILAIRE, L.; LE NORMAND, F.; MÜLLER, W.; MAIRE, G.; VASQUEZ, A.: Characterization by XPS and XAS of supported Pt/TiO₂-CeO₂ Catalysts. In: *Surface and Interface Analysis* 16 (1990), Nr. 1-12, S. 341–346. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740160173>. – DOI 10.1002/sia.740160173. – ISBN 0142–2421
- [64] DAUSCHER, A.; WEHRER, P.; HILAIRE, L.: Influence of the preparation method on the characteristics of TiO₂-CeO₂ supports. In: *Catalysis Letters* 14 (1992), Nr. 2, 171–183. <http://link.springer.com/10.1007/BF00765231>. – ISSN 1011–372X
- [65] BURROUGHS, P.; HAMNETT, A.; ORCHARD, A. F.; THORNTON, G.: Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1976), Nr. 17, 1686. <http://xlink.rsc.org/?DOI=dt9760001686>. – ISSN 0300–9246
- [66] ROMEO, M.; BAK, K.; EL FALLAH, J.; LE NORMAND, F.; HILAIRE, L.: XPS Study of the reduction of cerium dioxide. In: *Surface and Interface Analysis* 20 (1993), Nr. 6, 508–512. <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.740200604>. – ISSN 0142–2421
- [67] RYNKOWSKI, J.; FARBOTKO, J.; TOUROUDE, R.; HILAIRE, L.: Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. In: *Applied Catalysis A: General* 203 (2000), Nr. 2, S. 335–348. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00497-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00497-X). – DOI 10.1016/S0926–860X(00)00497–X. – ISSN 0926860X
- [68] ZHOU, Y.; PERKET, J. M.; ZHOU, J.: SI_Growth of Pt Nanoparticles on Reducible CeO₂ (111) Thin Films: Effect of Nanostructures and Redox Properties of Ceria. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 27, 11853–11860. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp1007279>. – ISSN 1932–7447
-

- [69] WATANABE, S.; MA, X.; SONG, C.: Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂ - CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 32, 14249–14257. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8110309>. – ISSN 1932–7447
- [70] TRINCHI, A.; LI, Y. X.; WLODARSKI, W.; KACIULIS, S.; PANDOLFI, L.; VITICOLI, S.; COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.: Investigation of sol-gel prepared CeO₂-TiO₂ thin films for oxygen gas sensing. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 95 (2003), Nr. 1-3, S. 145–150. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00424-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00424-6). – DOI 10.1016/S0925–4005(03)00424–6. – ISBN 0924–4247
- [71] ZHOU, Y.; ZHOU, J.: Ti/CeO_x(111) interfaces studied by XPS and STM. In: *Surface Science* 606 (2012), Nr. 7-8, S. 749–753. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.01.003>. – DOI 10.1016/j.susc.2012.01.003. – ISBN 0039–6028
- [72] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A.: Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. In: *Physica Status Solidi (B)* 15 (1966), Nr. 2, 627–637. <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>. – ISSN 03701972
- [73] SHAMALA, K. S.; MURTHY, L. C. S.; RAO, K. N.: Studies on optical and dielectric properties of Al₂O₃ thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method. In: *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 106 (2004), Nr. 3, S. 269–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.036>. – DOI 10.1016/j.mseb.2003.09.036. – ISBN 9180360041
- [74] AL-ROBAEE, M. S.; SUBBANNA, G. N.; NARASIMHA RAO, K.; MOHAN, S.: Studies of the optical and structural properties of ion-assisted deposited Al₂O₃ thin films. In: *Vacuum* 45 (1994), Nr. 1, S. 97–102. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(94\)90348-4](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(94)90348-4). – DOI 10.1016/0042–207X(94)90348–4. – ISBN 0042–207X

- [75] PATSALAS, P.; LOGOTHETIDIS, S.; SYGELLOU, L.; KENNOU, S.: Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. In: *Physical Review B* 68 (2003), Nr. 3, 035104. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.035104>. – ISSN 0163–1829
- [76] NEZAR, S.; SAOULA, N.; SALI, S.; FAIZ, M.; MEKKI, M.; LAOUFI, N. A.; TABET, N.: Properties of TiO₂ thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering on biased substrates. In: *Applied Surface Science* 395 (2017), 172–179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.125>. – ISSN 01694332
- [77] REDDY, B. M.; KHAN, A.; LAKSHMANAN, P.; AOUINE, M.; LORIDANT, S.; VOLTA, J.-C.: Structural characterization of nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. In: *The journal of physical chemistry. B* 109 (2005), Nr. 8, 3355–63. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16851365>. – ISSN 1520–6106
- [78] GUANG-LEI, T.; HONG-BO, H.; JIAN-DA, S.: Effect of Microstructure of TiO₂ Thin Films on Optical Band Gap Energy. In: *Chinese Physics Letters* 22 (2005), Nr. 7, S. 1787–1789. – ISSN 0256–307X
- [79] MARDARE, D.; TASCA, M.; DELIBAS, M.; RUSU, G. I.: On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. In: *Applied Surface Science* 156 (2000), Nr. 1, S. 200–206. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00508-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00508-5). – DOI 10.1016/S0169–4332(99)00508–5. – ISBN 0033885982
- [80] OREL, Z. C.; OREL, B.: Optical Properties of Pure CeO₂ and Mixed CeO₂/SnO₂ Thin Film Coatings. In: *Physica Status Solidi (B)* 186 (1994), Nr. 1, S. K33–K36. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221860135>. – DOI 10.1002/pssb.2221860135. – ISBN 1521–3951
- [81] GUO, S.; ARWIN, H.; JACOBSEN, S. N.; JÄRREND AHL, K.; HELMERSSON, U.: A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), Nr. 10, 5369–5376. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.359225>. – ISSN 0021–8979

- [82] BALAKRISHNAN, G.; SUNDARI, S. T.; KUPPUSAMI, P.; MOHAN, P. C.; SRINIVASAN, M. P.; MOHANDAS, E.; GANESAN, V.; SASTIKUMAR, D.: A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), Nr. 8, 2520–2526. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609010016433>. – ISSN 00406090
- [83] BARRECA, D.; BRUNO, G.; GASPAROTTO, A.; LOSURDO, M.; TONDELLO, E.: Nanostructure and optical properties of CeO₂ thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Materials Science and Engineering C* 23 (2003), Nr. 6-8, S. 1013–1016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.103>. – DOI 10.1016/j.msec.2003.09.103. – ISSN 09284931
- [84] TATAR, B.; SAM, E. D.; KUTLU, K.; ÜRGEN, M.: Synthesis and optical properties of CeO₂ nanocrystalline films grown by pulsed electron beam deposition. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 15, S. 5102–5108. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2750-7>. – DOI 10.1007/s10853-008-2750-7. – ISBN 0022-2461
- [85] CONTRERAS-GARCIA, M. E.; GARCIA-BENJUME, M. L.; MACIAS-ANDRES, V. I.; BARAJAS-LEDESMA, E.; MEDINA-FLORES, A.; ESPITIA-CABRERA, M. I.: Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis. In: *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 183 (2014), Nr. 1, S. 78–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.007>. – DOI 10.1016/j.mseb.2014.01.007. – ISSN 09215107
- [86] YILDIZ, A.; SERIN, N.; SERIN, T.; KASAP, M.: Crossover from Nearest-Neighbor Hopping Conduction to Efros–Shklovskii Variable-Range Hopping Conduction in Hydrogenated Amorphous Silicon Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009), Nr. 11, 111203. <http://stacks.iop.org/1347-4065/48/111203>. – ISSN 0021-4922
- [87] YOON, B.-G.; LEE, C.; JANG, J.: Effect of the statistical shift on the anomalous conductivities of n-type hydrogenated amorphous silicon. In: *Journal of Applied Physics* 60 (1986), Nr. 2, 673–676. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.337412>. – ISSN 0021-8979

-
- [88] OVERHOF, H.; BEYER, W.: Electronic transport in hydrogenated amorphous silicon. In: *Philosophical Magazine B* 47 (1983), Nr. 4, 377–392. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13642812.1983.10590676>. – ISSN 1364–2812
- [89] OVERHOF, H.: Electronic DC Transport in a-Si:H. In: *Solid State Phenomena* 44-46 (1995), 535–550. <https://www.scientific.net/SSP.44-46.535>. – ISSN 1662–9779
- [90] OVERHOF, H.; THOMAS, P.: The Statistical Shift Model for the Meyer-Neldel Rule. In: *Defect and Diffusion Forum* 192-193 (2001), 1–14. <https://www.scientific.net/DDF.192-193.1>. – ISSN 1662–9507
- [91] KIKUCHI, M.: The Meyer–Neldel rule and the statistical shift of the Fermi level in amorphous semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 64 (1988), Nr. 10, 4997–5001. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.342450>. – ISSN 0021–8979
- [92] LUCOVSKY, G.; OVERHOF, H.: An application of the statistical shift model to the inverted Meyer-Neldel, M-N, relationship in heavily-doped microcrystalline Si, μ c-Si. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 164-166 (1993), 973–976. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309393911605>. – ISSN 00223093
- [93] FLÜCKIGER, R.; MEIER, J.; GOETZ, M.; SHAH, A.: Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogenated microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), Nr. 2, 712–716. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.358992>. – ISSN 0021–8979
- [94] GAUNTT, B. D.; DICKEY, E. C.; HORN, M. W.: Stoichiometry and microstructural effects on electrical conduction in pulsed dc sputtered vanadium oxide thin films. In: *Journal of Materials Research* 24 (2009), Nr. 04, 1590–1599. http://www.journals.cambridge.org/abstract/{_}S0884291400032842. – ISSN 0884–2914
- [95] YELON, A.; MOVAGHAR, B.: Microscopic explanation of the compensation (Meyer-Neldel) rule. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), Nr. 5, 618–620. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.618>. – ISSN 0031–9007
-

- [96] ROILLOS, M.: II. Experimental Hall effect data for amorphous semiconductors. In: *Philosophical Magazine Part B* 38 (1978), Nr. 5, 477–489. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/13642817808246397>. – ISSN 1364–2812
- [97] EMIN, D.: The sign of the Hall effect in hopping conduction. In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 35 (1977), Nr. 5, 1189–1198. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786437708232944>. – ISBN 1478643770823
- [98] LE COMBER, P. G.; JONES, D. I.; SPEAR, W. E.: Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon. In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 35 (1977), Nr. 5, 1173–1187. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786437708232943>. – ISBN 1478643770823
- [99] FRIEDMAN, L.: Hall conductivity of amorphous semiconductors in the random phase model. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 6 (1971), Nr. 4, 329–341. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002230937190024X>. – ISSN 00223093
- [100] BRECKENRIDGE, R. G.; HOSLER, W. R.: Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. In: *Physical Review* 91 (1953), Nr. 4, S. 793–802. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.91.793>. – DOI 10.1103/PhysRev.91.793. – ISBN 0031–899X
- [101] ACKET, G. A.; VOLGER, J.: Hall-measurements on slightly reduced rutile (TiO₂). In: *Physics Letters* 8 (1964), Nr. 4, S. 244–246. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9163\(64\)91249-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9163(64)91249-1). – DOI 10.1016/S0031-9163(64)91249-1. – ISSN 00319163
- [102] ACKET, G. A.; VOLGER, J.: On the electron mobility and the donor centres in reduced and lithium-doped rutile (TiO₂). In: *Physica* 32 (1966), Nr. 10, S. 1680–1692. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(66\)90082-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(66)90082-6). – DOI 10.1016/0031-8914(66)90082-6. – ISSN 00318914
- [103] TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LEVY, F.: Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 4, S. 2042–2047. <http://dx.doi.org/10.1063/1.356306>. – DOI 10.1063/1.356306. – ISBN 0021–8979

- [104] BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C.: Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: III. Mobility of electronic charge carriers. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003), Nr. 7, S. 1069–1087. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00481-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00481-X). – DOI 10.1016/S0022-3697(02)00481-X. – ISBN 0022-3697
- [105] HOSONO, H.; MIYAKAWA, M.; KAWAZOE, H.; SHIMIZU, K.-I.: Formation of electronic conducting amorphous WO₃ thin films by ion implantation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 241 (1998), Nr. 2-3, 190–194. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309398008059>. – ISBN 0022-3093
- [106] TAKAGI, A.; NOMURA, K.; OHTA, H.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H.: Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄. In: *Thin Solid Films* 486 (2005), Nr. 1-2, 38–41. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004018899>. – ISBN 00406090
- [107] TULLER, H. L.; NOWICK, A. S.: Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38 (1977), Nr. 8, S. 859–867. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90124-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(77)90124-X). – DOI 10.1016/0022-3697(77)90124-X. – ISBN 0022-3697
- [108] CRISTEA, V.; BABEȘ, V.: The seebeck effect on Nb-doped TiO₂ rutile. In: *Physica Status Solidi (a)* 45 (1978), Nr. 2, 617–624. <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.2210450234>. – ISSN 00318965
- [109] LU, Y.; HIROHASHI, M.; SATO, K.: Thermoelectric Properties of Non-Stoichiometric Titanium Dioxide TiO_{2-x} Fabricated by Reduction Treatment Using Carbon Powder. In: *Materials Transactions* 47 (2006), Nr. 6, 1449–1452. <https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/47/6/47>. – ISSN 1345-9678
- [110] LU, Y.; MATSUDA, Y.; SAGARA, K.; HAO, L.; OTOMITSU, T.; YOSHIDA, H.: Fabrication and Thermoelectric Properties of Magneli Phases by Adding Ti into TiO₂. In: *Advanced Materials Research* 415-417 (2011), 1291–1296. <http://www.scientific.net/AMR.415-417.1291>. – ISBN 978-3-03785-325-2

- [111] KITAGAWA, H.; KUNISADA, T.; YAMADA, Y.; KUBO, S.: Effect of boron-doping on thermoelectric properties of rutile-type titanium dioxide sintered materials. In: *Journal of Alloys and Compounds* 508 (2010), Nr. 2, 582–586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.125>. – ISBN 0925–8388
- [112] OBARA, H.; YAMAMOTO, A.; LEE, C.-H.; KOBAYASHI, K.; MATSUMOTO, A.; FUNAHASHI, R.: Thermoelectric Properties of Y-Doped Polycrystalline SrTiO₃. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004), Nr. No. 4B, L540–L542. <http://stacks.iop.org/1347-4065/43/L540>. – ISSN 0021–4922
- [113] OKUDA, T.; NAKANISHI, K.; MIYASAKA, S.; TOKURA, Y.: Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr_{1-x}La_xTiO₃ ($0 \leq x \leq 0,1$). In: *Physical Review B* 63 (2001), Nr. 11, 113104. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.113104>. – ISBN 1098–0121
- [114] CAI, K. F.; MÜLLER, E.; DRAŠAR, C.; MROTZEK, A.: Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. In: *Materials Science and Engineering: B* 104 (2003), Nr. 1-2, 45–48. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510703002800>. – ISBN 0921–5107
- [115] WANG, H.; HUA, Z.; PENG, S.; DONG, X.; DONG, L.; WANG, Y.: Effect of CeO₂ on the thermoelectric properties of WO₃-based ceramics. In: *Ceramics International* 38 (2012), Nr. 2, 1133–1137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.041>. – ISSN 02728842
- [116] MORI, N.; KAMEYAMA, T.; ENOMOTO, H.; OZAKI, H.; TAKANO, Y.; SEKIZAWA, K.: Thermoelectric power and resistivity in Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006), S. 1222–1225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.147>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2004.12.147. – ISSN 09258388
- [117] MORI, N.; UENO, J.; UESUGI, Y.; MIKI, K.: Thermoelectric Properties in Transparent-Conductive Cerium-Doped In₂O₃ Films. In: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 10 (2012), Nr. 0, 471–475. <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/ejsnt/2012.471?lang=en>. – ISSN 1348–0391

- [118] BISWAS, K.; SUBRAMANIAN, M. A.; GOOD, M. S.; ROBERTS, K. C.; HENDRICKS, T. J.: Thermal cycling effects on the thermoelectric properties of n-type In,Ce-based skutterudite compounds. In: *Journal of Electronic Materials* 41 (2012), Nr. 6, S. 1615–1621. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-1975-z>. – DOI 10.1007/s11664-012-1975-z. – ISBN 1166401219
- [119] INOUE, Y.; OKAMOTO, M.; KAWAHARA, T.; OKAMOTO, Y.; MORIMOTO, J.: Thermoelectric Properties of Amorphous Zinc Oxide Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition. In: *Materials Transactions* 46 (2005), Nr. 7, S. 1470–1475. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.46.1470>. – DOI 10.2320/matertrans.46.1470. – ISBN 1345–9678
- [120] FUJIMOTO, Y.; UENUMA, M.; ISHIKAWA, Y.; URAOKA, Y.: Analysis of thermoelectric properties of amorphous InGaZnO thin film by controlling carrier concentration. In: *AIP Advances* 5 (2015), Nr. 9. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4931951>. – DOI 10.1063/1.4931951. – ISSN 21583226
- [121] RAMADAN, A. A.; GOULD, R. D.; ASHOUR, A.: On the Van der Pauw method of resistivity measurements. In: *Thin Solid Films* 239 (1994), Nr. 2, 272–275. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060909490863X>. – ISBN 0040–6090
- [122] CHIANG, Y. M.; LAVIK, E. B.; KOSACKI, I.; TULLER, H. L.; YING, J. Y.: Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x}. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 2, S. 185–187. <http://dx.doi.org/10.1063/1.117366>. – DOI 10.1063/1.117366. – ISBN 0003–6951
- [123] NEUMEIER, J. J.; ELM, M. T.; LUERSEN, B.; JANEK, J.: Platinum microelectrodes on gadolinia doped ceria single crystals-bulk properties and electrode kinetics. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018), Nr. 12, S. 8294–8301. <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp00261d>. – DOI 10.1039/c8cp00261d. – ISSN 14639076
- [124] SOUZA, E. C. C.; CHUEH, W. C.; JUNG, W.; MUCCILLO, E. N. S.; HAILLE, S. M.: Ionic and Electronic Conductivity of Nanostructured, Samaria-Doped Ceria. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), Nr. 5, K127–K135. <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.056205jes>. – ISSN 0013–4651

- [125] SUZUKI, T.; KOSACKI, I.; ANDERSON, H. U.; COLOMBAN, P.: Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001), Nr. 9, 2007–2014. <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00950.x>. – ISSN 00027820
- [126] GUO, X.; SIGLE, W.; MAIER, J.: Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 1, S. 77–87. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03281.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03281.x. – ISBN 0002-7820
- [127] GÖBEL, M. C.; GREGORI, G.; GUO, X.; MAIER, J.: Boundary effects on the electrical conductivity of pure and doped cerium oxide thin films. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 42, S. 14351–14361. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cp00385a>. – DOI 10.1039/c0cp00385a. – ISBN 7116891722
- [128] TULLER, H.: Ionic conduction in nanocrystalline materials. In: *Solid State Ionics* 131 (2000), Nr. 1-2, 143–157. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800006299>. – ISSN 01672738
- [129] DEMETRY, C.: Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO₂). In: *Solid State Ionics* 118 (1999), Nr. 3-4, 271–279. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273898004548>. – ISSN 01672738
- [130] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P.: Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂). In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 3-4, S. 229–236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.002>. – DOI 10.1016/j.ssi.2005.11.002. – ISBN 1158101413515
- [131] REGONINI, D.; ADAMAKI, V.; BOWEN, C. R.; PENNOCK, S. R.; TAYLOR, J.; DENT, A. C. E.: AC electrical properties of TiO₂ and Magnéli phases, Ti_nO_{2n-1}. In: *Solid State Ionics* 229 (2012), S. 38–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2012.10.003>. – DOI 10.1016/j.ssi.2012.10.003. – ISSN 01672738

- [132] EDER, D.; KRAMER, R.: Stoichiometry of "titanium suboxide". Part 2. Electric properties. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), Nr. 6, S. 1314–1319. <http://dx.doi.org/10.1039/b210004e>. – DOI 10.1039/b210004e. – ISSN 14639076
- [133] CHO, E.; HAN, S.; AHN, H. S.; LEE, K. R.; KIM, S. K.; HWANG, C. S.: First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x}. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 73 (2006), Nr. 19, S. 2–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.193202>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.193202. – ISBN 1098–0121\r1550–235X
- [134] KONG, L.; GREGG, D. J.; KARATCHEVTSEVA, I.; ZHANG, Z.; BLACKFORD, M. G.; MIDDLEBURGH, S. C.; LUMPKIN, G. R.; TRIANI, G.: Novel Chemical Synthesis and Characterization of CeTi₂O₆ Brannerite. In: *Inorganic Chemistry* 53 (2014), Nr. 13, 6761–6768. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic500563j>. – ISSN 0020–1669