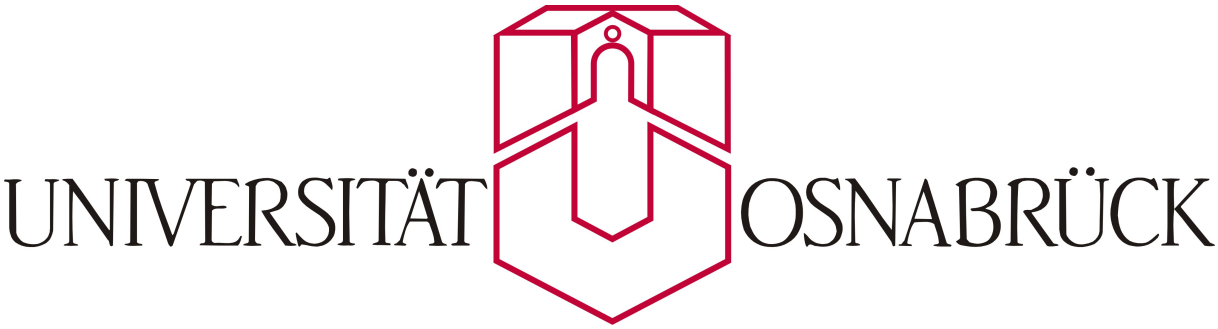

Bachelorarbeit

SPA-LEED Untersuchungen an dünnen Ceroxidfilmen auf Si(111)

Autor: Robert Oelke

Prüfer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitprüfer: Prof. Dr. Michael Reichling

13. März 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**
2.1 Oberflächen- und Überstrukturen . . . 3
2.2 SPA-LEED-Theorie . . . 5
2.2.1 Reziprokes Gitter . . . 5
2.2.2 Kinematische Beugungstheorie . . . 6
2.2.3 Streuphase . . . 7
2.2.4 H(S)-Analyse . . . 8

3 Materialsystem **13**
3.1 Silizium . . . 13
3.2 Ceroxid . . . 14
3.2.1 Wachstum auf Si(111) . . . 15
3.3 Praseodymoxid . . . 16

4 Experimentelle Grundlagen **17**
4.1 UHV . . . 17
4.2 Apparaturaufbau . . . 17
4.2.1 SPA-LEED-Aufbau . . . 18
4.2.2 Plasma-Anlage . . . 19
4.3 Probenpräparation . . . 20

5 Messergebnisse und Diskussion **23**
5.1 Nicht-plasmierte Proben (RT-800°C) . . . 23
5.1.1 Reflexanalyse . . . 24
5.2 Auswirkung der Plasmierung . . . 25
5.2.1 H(S)-Analyse . . . 27
5.3 Plasmierte Proben (RT-930°C) . . . 28
5.3.1 H(S)-Analyse . . . 30
5.3.2 $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Struktur . . . 31
5.3.3 $(\sqrt{27}\text{x}\sqrt{27})\text{R}30°$-Struktur . . . 33
5.3.4 (4x4)-Struktur . . . 34
5.3.5 $(2\text{x}2)+(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30°$-Struktur . . . 35
5.4 Einfluss der Heizdauer . . . 36
5.4.1 550°C Heiztemperatur . . . 37
5.4.2 700°C Heiztemperatur . . . 38
5.4.3 750°C Heiztemperatur . . . 39
5.5 Diskussion der Messergebnisse . . . 39

6 Zusammenfassung und Ausblick **43**

Literaturverzeichnis **45**

1 Einleitung

Aufgrund seiner elektrischen und chemischen Eigenschaften ist Ceroxid ein interessanter Kandidat für eine Vielzahl von Anwendungen.
Im Bereich der Mikro- und Nanoelektronik wird Ceroxid aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante (≈26) als Isolatorschicht in Metall-Oxid-Halbleiter (MOS) Strukturen eingesetzt [1] [2]. Ein weiterer Vorteil ist die kleine Gitterfehlanpassung (0,35%) zu Si(111), wodurch es möglich wird epitaktische Schichten mit hoher Qualität herzustellen.
Die hohe ionische Leitfähigkeit von Gadolinium dotiertem Ceroxid wird im Bereich der Brennstoffzellen genutzt [3].
Weiterhin können durch gezieltes Erzeugen von Sauerstofffehlstellen die magnetischen Eigenschaften manipuliert werden. Zum Verständnis dieser Eigenschaften sind die strukturellen Änderungen durch Heizen von großer Wichtigkeit. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die strukturellen Änderungen einer 250nm dicken CeO_x-Schicht auf hex-Pr_2O_3/Si(111) untersucht, die durch Heizen hervorgerufenen werden.
Hierfür wird die **S**pot **P**rofile **A**nalysis **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction (SPA-LEED) als Messmethode verwendet, womit man im Vergleich zum konventionellen LEED, zusätzlich die Reflexform untersuchen kann, was Rückschlüsse auf die Oberflächenmorphologie erlaubt.
Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2 zu finden, die experimentellen in 3 und ein Überblick über das Materialsystem in 4. Die Messergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Abgeschlossen wird diese Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 6.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten physikalischen Konzepte, von denen in dieser Arbeit Gebrauch gemacht wird, kurz erläutert.

2.1 Oberflächen- und Überstrukturen

Ein idealer Kristall besteht aus periodisch angeordneten Einheitszellen, daher sind alle physikalischen und chemischen Eigenschaften translationssymmetrisch. Will man nun die Oberfläche eines Kristalls betrachten, so teilt man diesen in zwei halbunendliche Kristalle. An den hierbei entstandenen Grenzflächen bilden sich ungesättigte Bindungen aus, welche zu einer Veränderung der strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften führen. Der Bereich in dem diese Veränderung vorliegt nennt man Oberfläche.
Aufgrund der reduzierten Translationssymmetrie werden die 14 dreidimensionalen Bravais-Gitter an der Oberfläche auf fünf 2D-Gitter reduziert (vgl. Abb. 2.1).

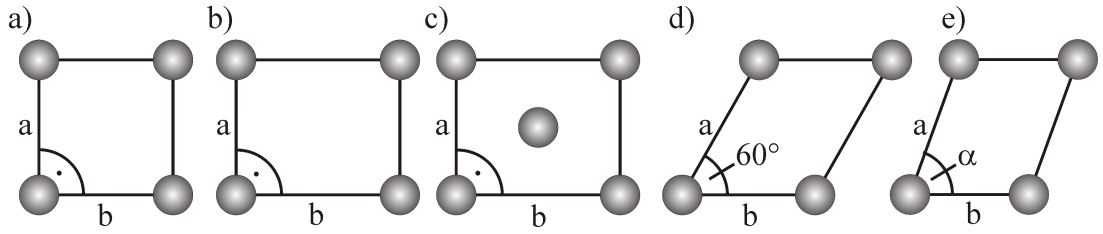

Abbildung 2.1: Die zweidimensionalen Bravais-Gitter: a) quadratisch $[a = b, \alpha = 90°]$, b) primitiv rechtwinklig $[a \neq b, \alpha = 90°]$, c) rechtwinklig zentriert $[a \neq b, \alpha = 90°]$, d) hexagonal $[a \neq b, \alpha = 60°]$ und e) schiefwinklig $[a \neq b, \alpha \neq 60°]$.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Volumen- und Oberflächengitter. Die Periodizität des Oberflächengitters kann durch die ungesättigten Bindungen von der Volumenstruktur abweichen. Liegt eine Rekonstruktion der Oberfläche vor, spricht man von einer Überstruktur. Die Positionen der Atome werden durch eine Basis sowie die Translationsvektoren

$$\vec{T} = m \cdot \vec{a}_1 + n \cdot \vec{a}_2 \tag{2.1}$$

beschrieben. Hierbei sind $\vec{a_i}$ die Basisvektoren des Volumengitters, m und n sind ganze Zahlen.
Mit der Notation nach Wood kann jetzt ein Zusammenhang zwischen Volumengitter und Überstruktur hergestellt werden. Hierbei werden die Basisvektoren, $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$, der

Überstruktur als Vielfaches der Basisvektoren, $\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$, des Volumens geschrieben. Es gilt

$$M(hkl) \left(\frac{\vec{b}_1}{\vec{a}_1} \times \frac{\vec{b}_2}{\vec{a}_2} \right) R\alpha, \tag{2.2}$$

wobei $M(hkl)$ die Oberflächenebene des untersuchten Materials kennzeichnet. Sollten die Gitter gegeneinander verdreht sein, kann dies mit Rα gekennzeichnet werden, α ist hierbei der Rotationswinkel.
In seltenen Fällen ist es nicht möglich, die Basisvektoren der Überstruktur mit der Wood-Notation darzustellen. Dies ist der Fall, wenn die Basisvektoren der Überstruktur in einem anderen Winkel zueinander stehen, als die der Substratstruktur. Hier muss die Matrix-Notation nach Madden und Park verwendet werden. Es gilt

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \tag{2.3}$$

wobei die m_{ij} (i,j=1,2) die Matrixelemente der Matrix $\hat{M}$ sind.

2.2 SPA-LEED-Theorie

Die **S**pot **P**rofile **A**nalysis **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction (SPA-LEED) ist eine Methode um Aussagen über die Beschaffenheit einer kristallinen Oberfläche zu tätigen. Das SPA-LEED wurde von Henzler et al. als Weiterentwicklung der LEED-Optik entworfen [4] und basiert auf der Beugung langsamer Elektronen. Hierbei können statistische Aussagen wie z.B. über die mittleren Terrassenbreiten oder Facettierung der Oberfläche getroffen werden. Wenn nicht periodische Strukturen nachgewiesen werden sollen, müssen abbildende Messmethoden, wie z. B. die **A**tomic **F**orce **M**icroscopy (AFM) verwendet werden. Mit der De Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{2.4}$$

kann Elektronen eine Wellenlänge zugewiesen werden. So haben Elektronen mit der Energie zwischen 10eV und 500eV eine Wellenlänge zwischen 3,88Å und 0,55Å. Diese liegt in der Größenordung der Gitterkonstanten von Kristallgittern, was eine Voraussetzung für Beugung ist.
Aufgrund der verwendeten Elektronenenergie liegt die Eindringtiefe unterhalb von 10Å, womit die Oberflächensensitivtät der Messung gewährleistet ist. Da das SPA-LEED auf einem winkelauflösendem Messprinzip beruht, ist es möglich den $\vec{k}$-Raum (vgl. Kapitel 2.2.1) lateral abzutasten. Zusätzlich ist es möglich die Halbwertsbreite und Intensität des zentralen Reflexes zu untersuchen.

2.2.1 Reziprokes Gitter

Der reziproke Raum ist der (mathematische) Raum der Wellenvektoren. Die Basisvektoren des reziproken Raums werden durch ebene Wellen repräsentiert, weshalb er auch $\vec{k}$-Raum genannt wird.
Ausgehend vom Realraum kann das reziproke Gitter in zwei Dimensionen mit den Einheitsvektoren

$$\vec{c}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \text{ und } \vec{c}_2 = \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \tag{2.5}$$

dargestellt werden. Anstelle der diskreten Beugungspunkte für Beugung am Volumen, erhält man in der Oberflächenbeugung Beugungsstangen. Mit den Millerschen Indizes h und k kann nun der parallele Anteil des Gittervektors

$$\vec{G}_{||} = h \cdot \vec{c}_1 + k \cdot \vec{c}_2 \tag{2.6}$$

beschrieben werden. Mit der Menge der $G_{||}(h,\ k)$ kann jede Beugungsstange im reziproken Raum erreicht werden.
Die Laue-Bedingung beschreibt die Voraussetzung für das Auftreten von konstruktiver Interferenz bei der Beugung an Kristallgittern. In der Oberflächenbeugung vereinfacht sich die Laue-Bedingung zu

$$\vec{G}_{||} = \vec{K}_{||} \text{ mit } \vec{K} = \vec{k_f} - \vec{k_i}, \tag{2.7}$$

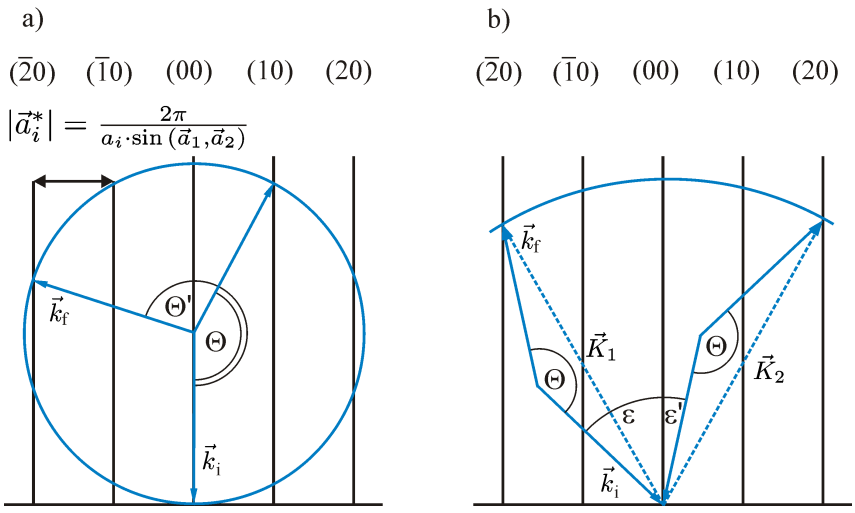

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ewald-Kugel für das a) LEED bei senkrechtem Einfall und das b) SPA-LEED mit Einfallswinkel ϵ. Zu sehen ist, dass die Ewald-Kugel für das SPA-LEED größer ist, da die Kugel mit dem Radius $\vec{k_i} - \vec{k_f}$ aufgespannt wird. Ein einfallender Vektor ist mit $\vec{k_i}$ und ein refelektierten mit $\vec{k_f}$ eingezeichnet. Für den Fall der LEED-Beugung entspricht der Beugungswinkel Θ, dem Winkel zwischen einfallender und reflektierter Welle. Für die SPA-LEED-Beugung ist dies der Winkel zwischen Elektronenquelle und Detektor. Entnommen aus [5] und angepasst.

wobei $\vec{k_i}$ der einfallenden und $\vec{k_f}$ der reflektierte Strahl ist. Mittels der Ewald-Konstruktion kann die Laue-Bedingung veranschaulicht werden (vgl. Abb. 2.2). Diese wird konstruiert, indem der einfallende Wellenvektor $\vec{k}$ so einzeichnet wird, dass die Spitze im Ursprung des reziproken Raums liegt. Anschließend wird eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k_i}|$ eingezeichnet. Die Schnittpunkte der Kugel mit den Beugungsstangen geben an, wo Reflexe zu erwarten sind. Bei der Konstruktion der Ewald-Kugel wird vorausgesetzt, dass die Beträge von einfallendem und reflektiertem Wellenvektor gleich sind. Dies entspricht der Energieerhaltung, es werden also nur die elastisch gestreuten Elektronen betrachtet. Durch Variieren des Einfallswinkel kann bei dem SPA-LEED ein größerer Bereich des $\vec{k}$-Raums abgetastet werden.

2.2.2 Kinematische Beugungstheorie

Will man neben der Symmetrie der Oberfläche auch Aussagen über die Defekte und die Oberflächenmorphologie treffen, so ist es nötig neben der Lage der Reflexe auch das Reflexprofil zu untersuchen.
Die kinematische Beugungstheorie ist eine Näherung, mit der es möglich ist aus dem Reflexeprofil Rückschlüsse auf die Oberflächenmorphologie zu ziehen. Hierbei wird angenommen, dass die Oberfläche aus einer periodischen Anordnung säulenförmiger Einheitszellen besteht.

Es wird hierbei nur die Vorwärtsstreuung betrachet, die Seitwärtsstreuung kann vernach-

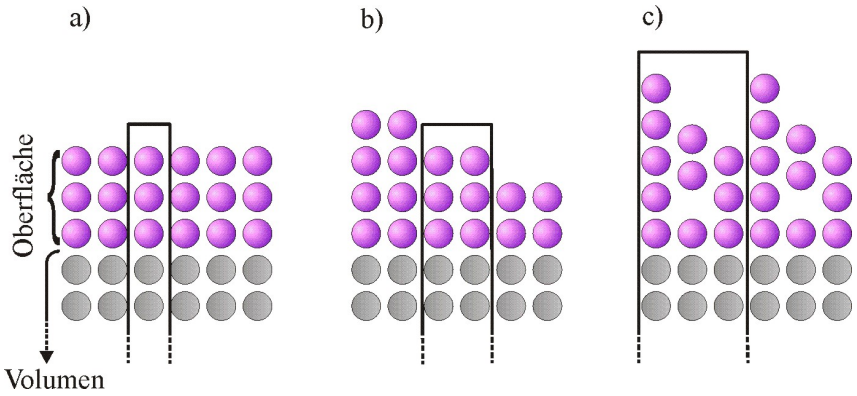

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung möglicher Säuleneinheitszellen: a) ideale Oberfläche, b) gestufte Oberfläche, c) Überstruktur. Entnommen aus [6].

lässigt werden, da sie im Vergleich zur Vorwärtsstreuung vernachlässigt werden kann [7]. Dies geschieht über den Formfaktor $f_{\text{Säule}}$. Weiterhin wird die FRAUNHOFER-Näherung verwendet, welche aussagt, dass Wellen in großem Abstand zur Quelle als ebene Welle angesehen werden können.
Nun kann die Wellenfunktion, des an der 0-ten Säule, gebeugten Elektrons als

$$\Psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{k}_f\vec{r}} \tag{2.8}$$

geschrieben werden. Hierbei bezeichnet $\vec{k}_i$ die einfallende, $\vec{k}_f$ die gestreute Welle und f_0 ist der Formfaktor, der 0-ten Säule.
Möchte man Gleichung 2.2.2 auf die Streuung an einer beliebigen Säule erweitern, so muss noch eine Phasenverschiebung von $\Delta\Phi = \vec{K}\vec{r_n}$ an der Position $\vec{r_n}$ berücksichtigt werden. Mit $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ergibt sich

$$\Psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{k}_f\vec{r}} \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}_n}. \tag{2.9}$$

Da die Wellenfunktion Ψ keine Messgröße ist, wohl aber die Gesamtintensität $I = \left|\sum_{n=0}^{N} \Psi_n^2\right|$ erhält man unter Annahme eines identischen Formfaktors ($f_n = f_0$)

$$I = \frac{I_0}{N} \cdot \left|e^{i\vec{k}_f\cdot\vec{r}}\right|^2 \cdot \left|\sum_{n=0}^{N} f_n(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}_n}\right|^2 = \frac{I_0}{N} \cdot G(\vec{K}) \cdot F(\vec{K}). \tag{2.10}$$

Der dynamische Formfaktor F, welcher in der kinematischen Näherung als identisch für jede Säule betrachtet wird, beschreibt die laterale Periodizität des Gitters und enthält Informationen über die Kristallstruktur und die Morphologie der Oberfläche.

2.2.3 Streuphase

Durch die Streuphase wird die Elektronenenergie in eine dimensionslose Größe überführt, die vom System unabhängig ist. Bei einer ganzzahligen Streuphase tritt konstruktive Interferenz auf und man spricht von einer In-Phase. Während bei einer halbzahligen Streuphase

destruktive Interferenz auftritt und man von einer Out-Phase spricht. Die Interferenz tritt hierbei bei der Beugung an Terrassenstufen oder an verschiedenen atomaren Lagen auf. In Abb. 2.4 ist die Beugung an einer Stufenkante dargestellt. Aus Abblidung 2.4 kann

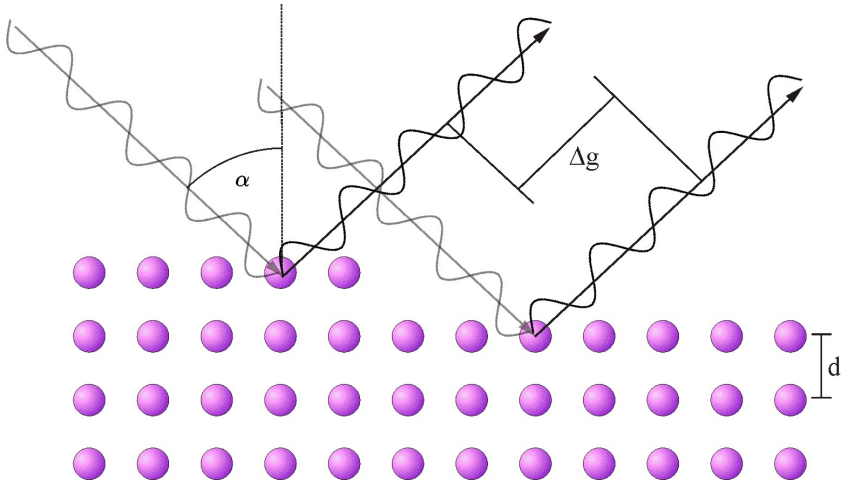

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Beugung von zwei Elektronenwellen an einer Stufenkante, der Gitterabstand beträgt d und der Einfallswinkel α.

unter Zuhilfenahme der Bragg-Bedingung ein Ausdruck zum Gangunterschied bei konstruktiver Interferenz gefunden werden. Es gilt

$$\Delta g = S \cdot \lambda = 2d \cdot cos(\alpha), \tag{2.11}$$

wobei d der Lagenabstand und λ die Wellenlänge der einfallenden Elektronenwelle ist. Aus Gleichung 2.11 erhält man einen Ausdruck für die Elektronenenergie in Abhängigkeit der Streuphase [5]

$$S = \frac{2d \cdot cos(\alpha)\sqrt{2m_e E}}{\pi\hbar} \tag{2.12}$$

$$E = 37,6 \cdot eV \cdot \mathring{A}^2 \left(\frac{S}{dcos(\alpha)}\right)^2. \tag{2.13}$$

Es ist also möglich für jedes System die gewünschte Streuphase über die Elektronenenergie einzustellen, wenn der Lagenabstand d bekannt ist.

2.2.4 H(S)-Analyse

Unter der H(S)-Analyse versteht man die Analyse der Halbwertsbreite des zentralen Reflexes als Funktion der Streuphase. Bisher wurde von perfekten Oberflächen ausgegangen, die keine Versetzungen, atomare Stufen oder andere Defekte haben. Diese Annahme ist für einen realen Kristall nicht zutreffend. Bei realen Oberflächen führen Defekte zu kleineren kristallinen Bereichen und damit zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe.
Häufig auftretende Defekte sind atomare Stufen. Hierbei werden einige Einheitszellen um

ein Vielfaches des atomaren Lagenabstands in vertikaler Richtung verschoben, wobei sich diese aber weiterhin auf Gitterplätzen befinden.
Beträgt die Stufenhöhe nur eine Monolage, ist es möglich ein System auf ein Zwei-Schicht-System zu projizieren, man spricht von der Gegenphasenprojektion (vgl. Abb. 2.5). Das

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Projektion einer Oberfläche auf ein Zwei-Schicht-System.

Reflexprofil besteht aus einem Delta-Profil in der In-Phase und einer diffusen Schulter in der Out-Phase. Die scharfen Reflexe der In-Phase ergeben sich durch konstruktive Interferenz an der lateralen Periodizität des Kristallgitters. Die diffuse Schulter der Out-Phase hingegen ergibt sich durch die geänderte Interferenzbedingung durch die gestufte Oberfläche. Zwischen den In- und Out-Phasen sind Mischzustände zu finden (vgl. Abb. 2.6).

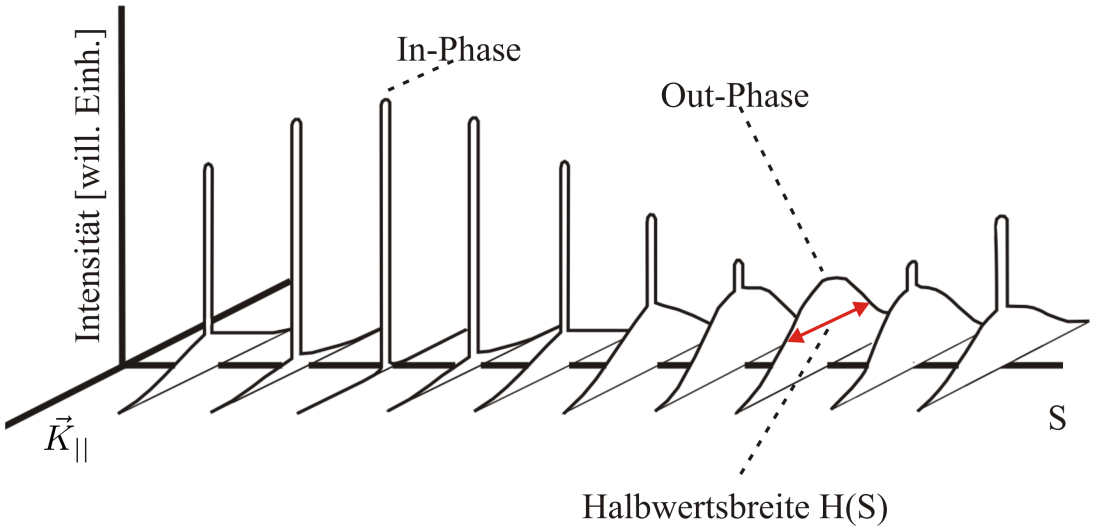

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Reflexprofils in Abhängigkeit der Streuphase. Die Grafik wurde aus [5] entnommen.

Die Wahrscheinlichkeit eine Terrasse mit der Länge Γ zu finden ist, nach der geometrischen Verteilung, mit

$$P(\Gamma) = Ne^{\frac{-\Gamma}{\langle\Gamma\rangle}} \tag{2.14}$$

gegeben, wobei N die Normierungskonstante ist. Nach Referenz [8] erfolgt eine Reflexverbreiterung in der Form, dass ein Schulterprofil mit der Lorentz-Funktion

$$\Phi_{Schulter} \propto \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{||})^2} \text{ mit } \kappa = \frac{2}{\langle\Gamma\rangle} \tag{2.15}$$

beschrieben werden kann. Γ bezeichnen hierbei die Terassenlängen der Schicht. Unter der Annahme einer isotropen Verteilung der Terrassen erweitert sich die Gleichung für zwei Dimensionen zu

$$\Phi_{Schulter} \propto \left(\frac{1}{\kappa^2 + (aK_{||})^2} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{2.16}$$

außerdem ist dann nach Referenz [8] die Halbwertsbreite durch

$$a\Delta K_{||} = \sqrt{2^{\frac{2}{3}-1}} \cdot \frac{4}{\langle \Gamma \rangle} \tag{2.17}$$

gegeben, wobei a der Reihenabstand ist. Hierbei fällt auf, dass die Halbwertsbreite von der Streuphase unabhängig ist.
Berücksichtigt man neben der geometrischen Terrassenverteilung eine Stufenhöhenverteilung $P_{Stufe}(h)$, ergibt sich der Grenzfall einer rauen Oberfläche. Dies wird mathematisch durch $\Delta \to \infty$ beschrieben, wobei Δ hierbei die quadratische Rauheit (eng. RMS root-mean-squared) ist. Nach Referenz [8] ergibt sich dann

$$\Delta\tilde{K}_{||} = \sqrt{2^{2/3} - 1} \cdot \frac{100\%BZ}{\pi} \cdot \frac{1 - cos(2\pi S)}{\Gamma} \tag{2.18}$$

wobei auf die erste Brioullin-Zone normiert wurde. Der idealisierte Verlauf ist in Abbildung 2.7 abgebildet.

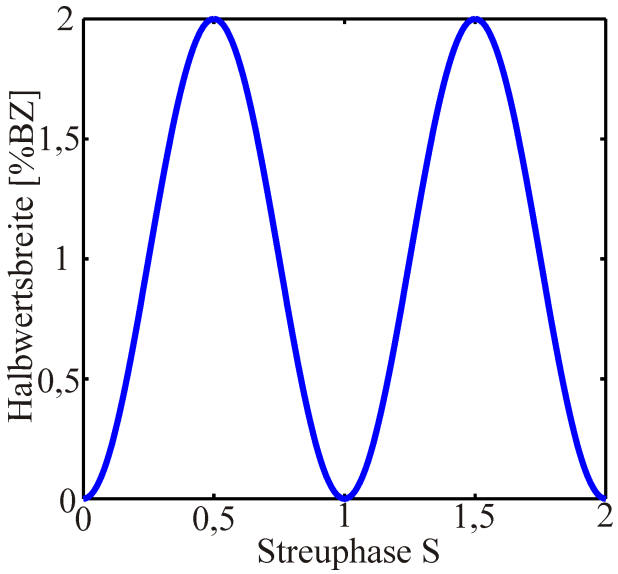

Abbildung 2.7: Halbwertsbreite als Funktion der Streuphase für eine Multilevel-Oberfläche

Treten zusätzlich noch Mosaike, z.B durch Verspannungen auf, ergibt sich eine zusätzliche Verbreiterung der Reflexe. Weisen die Mosaike keine Vorzugsrichtung auf, erweitert sich Gleichung 2.2.4 zu

$$\Delta\tilde{K}_{||} = 100\%BZ \cdot \left[\frac{\sqrt{2^{2/3} - 1}}{\pi} \cdot \frac{1 - cos(2\pi S)}{\Gamma} + \frac{3}{\sqrt{2}} \Delta\upsilon \cdot S + \frac{1}{D} \right], \tag{2.19}$$

wobei v dem Mosaikwinkel entspricht. Die im Realfall auftretende Korngröße D ist durch den Term $1/D$ berücksichtigt und führt zu einem konstanten Anstieg der Halbwertsbreite. Ein nach Formel 2.19 zu erwartender Verlauf ist in Abb. 2.8 skizziert.

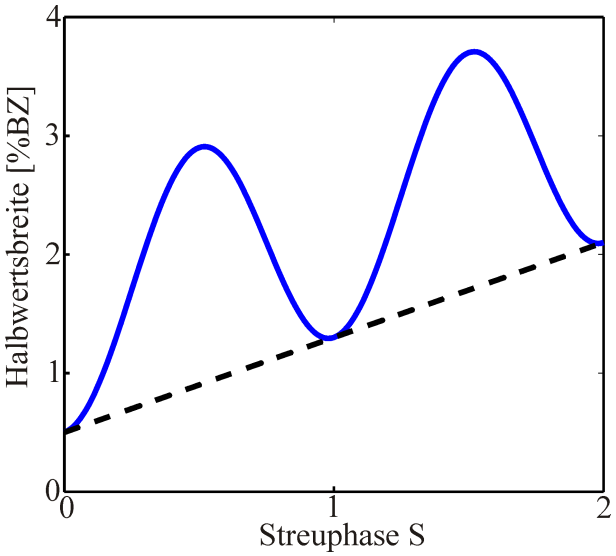

Abbildung 2.8: Halbwertsbreite als Funktion der Streuphase für eine raue Oberfläche mit zusätzlichen Mosaiken ohne Vorzugsrichtung.

3 Materialsystem

Bei dem verwendeten Materialsystem dient Silizium(111) als Substrat, hexagonales Praseodymsesquioxid als Zwischenschicht und kubisches Cerdioxid als abschließende Schicht. Durch Erhitzen der Probe reduziert das Cerdioxid zu Cersesquioxid.

3.1 Silizium

Silizium besitzt die Ordnungszahl 14 und gehört damit zur vierten Hauptgruppe und kristallisiert in der Diamantstruktur, was einem fcc-Gitter mit der Basis $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ entspricht. Als Halbleiter ist Silizium ein Heißleiter, der elektrische Widerstand sinkt also mit steigender Temperatur.
Silizium hat eine Gitterkonstante von a=5,43Å und eine Schmelztemperatur von 1420°C. Die in dieser Arbeit verwendetete Oberflächenebene ist die (111)-Ebene mit der lateralen Gitterkonstante e=3,84Å. Bei der Silizium(111)-Oberfläche sind zwei Überstrukturen

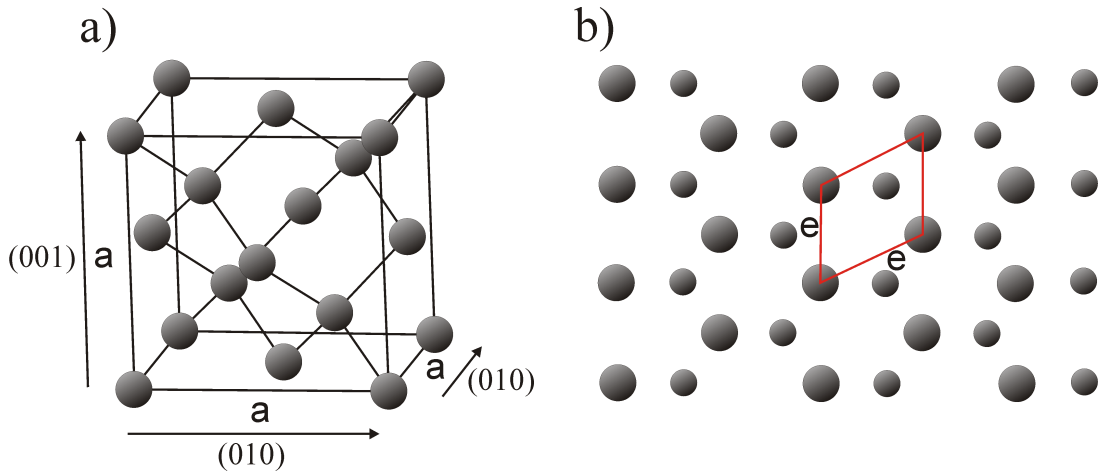

Abbildung 3.1: Einheitszelle des Silizium a) im dreidimensionalen mit eingezeichneten kristallografischen Richungen und b) für die (111)-Ebene des Silizium ohne Rekonstruktion. Die kleinen Atome liegen in der zweiten Atomlage. Die Bezeichnungen a und e sind die Gitterkonstanten. Entnommen aus [9].

bekannt. Zum einen die (2x1)-Überstruktur, welche beim Spalten innerhalb des UHVs entsteht und zum anderen die die (7x7)-Überstruktur, welche durch thermische Behandlung erzeugt wird [10]. Die laterale Gitterkonstante der (7x7)-Überstruktur beträgt 27,19Å. Eine Beschreibung dieser Überstruktur wurde erstmals 1985 mit dem DAS[1]-Modell von Takayanagi et al. möglich [10]. Es wird eine Einheitszelle mit 102 Atomen angenommen, welche aus 12 Adatomen, 9 Dimeren und einem Stapelfehler auf der linken Seite

[1] Dimer adatom stacking-fault-model.

aufgebaut ist (vgl. Abb. 3.2). In dieser Arbeit wurde ein schwach Bor-dotierter Silizi-

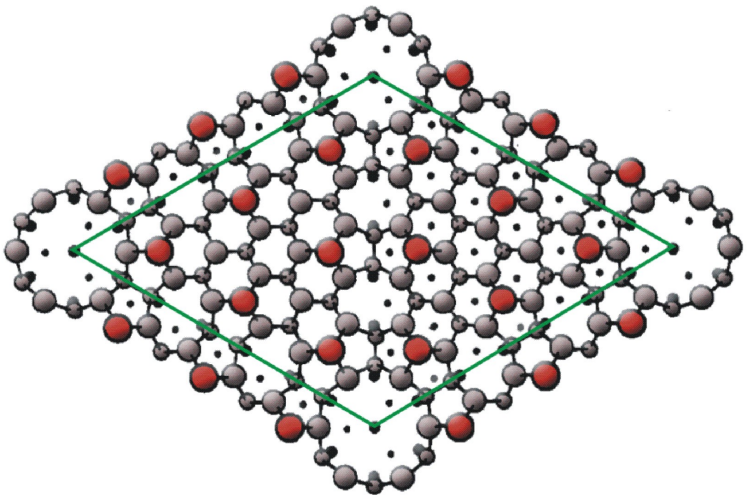

Abbildung 3.2: Aufsicht auf die (7x7)-Überstruktur des Siliziums. Die Einheitszelle ist in grün eingezeichnet, die Adatome in rot. Entnommen aus [11].

umwafer mit einer Dicke von $(525 \pm 15\mu\text{m})$ und einer Fehlneigung von $0,35° \pm 0,15°$ in Richtung $[1\bar{1}0]$ verwendet. Der spezifische Widerstand beträgt $5 - 15\Omega\text{cm}$.

3.2 Ceroxid

Cer besitzt die Ordnungszahl 58 und gehört damit zu den Lanthanoiden. Es hat eine Atommasse von 140,1u und eine Schmelztemperatur von 795°C. Es bildet eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur. Cer tritt in Verbindung mit Sauerstoff in der Oxidationsstufe Ce^{3+} und Ce^{4+} auf. Die Grenzen des Phasendiagramms bilden Cerdioxid (CeO_2) und Cersesquioxid (Ce_2O_3).
Cerdioxid CeO_2 hat die höchste Oxidationsstufe, wobei alle Kationen als Ce^{4+} vorliegen. Es kristallisiert in der Fluoritstruktur (Abb. 3.3) mit einer Gitterkonstanten von 5,41Å. Das Cersesquioxid Ce_2O_3 hingegen besitzt die geringste Oxidationstufe, wobei alle Katione als Ce^{3+} vorliegen, und kommt sowohl in hexagonaler als auch in der Bixbyite Struktur vor (Abb. 3.3). Die hexagonale Phase besitzt eine Gitterkonstante von a=3,89Å und c=6,06Å. Die kubische Phase besitzt sie eine Gitterkonstante von a=11,11Å. Zusätzlich zu den Phasen Ce_2O_3 und CeO_2 können weitere stöchiometrische und nicht stöchiometrische Phase auftreten (Abb. 3.4). Einige Phasen können der homologen Serie Ce_nO_{2n-2} mit n=4, 7, 11 zugewiesen werden. Bis zu einer Stöchiometrie von $CeO_{1,6}$ können die Zwischenphasen durch eine verzerrte Fluoritstruktur mit Sauerstofffehlstellen beschrieben werden. Bisher konnten nur die Strukturen der Zwischenphasen Ce_7O_{12} (ι) und $Ce_{11}O_{20}$ (ϵ) eindeutig mittels Neutronenstreuung bestimmt werden [12] [13]. An Luft strebt Ceroxid den höchsten Oxidationszustand CeO_2 an.

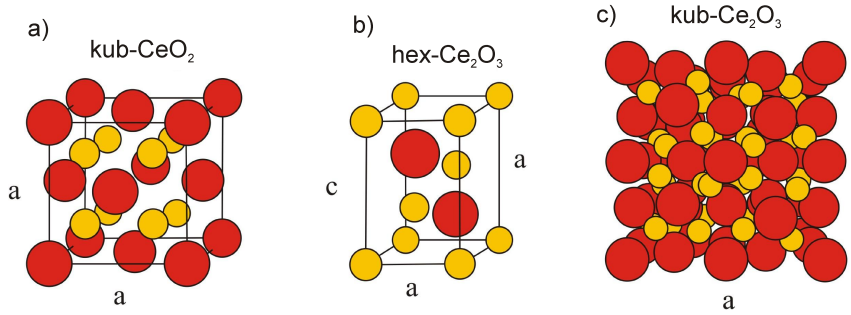

Abbildung 3.3: Einheitszelle des a) Cerdioxid und des Cersesquioxid in b) hexagonaler und c) kubischer Phase. Entnommen aus [5] und angepasst.

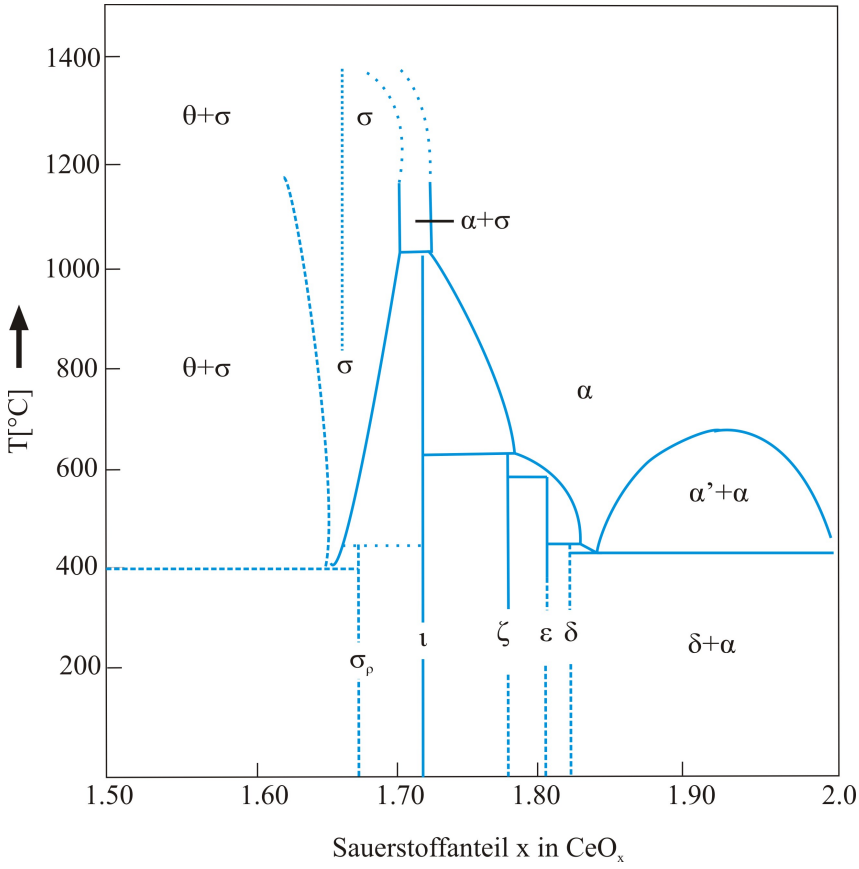

Abbildung 3.4: Partielles Phasendiagramm des Ceroxids entnommen aus [14].

3.2.1 Wachstum auf Si(111)

Kubisches $Ce_2O_3(111)$ kann durch reaktives Aufdampfen von metallischem Cer in Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden. An Luft findet eine Umwandlung in kubische Typ-B orientiertes $CeO_2(111)$ statt [15].
Bei der Abscheidung von CeO_2 bildet sich durch Oxidation der Silizium(111)-Oberfläche eine amorphe Grenzschicht. In der Vergangenheit wurde oft eine CaF_2-Zwischenschicht aufgebracht, wodurch eine gut geordnete epitaktische $CeO_2(111)$-Schicht erstellt werden konnte [16]. Da bei thermischer Behandlung des Films Fluor in die CeO_2-Schicht diffun-

diert, wurde hexagonales Pr_2O_3 als Zwischenschicht verwendet [17], wodurch die Abscheidung von Typ-B orientiertem kubischem $CeO_2(111)$ möglich ist.

3.3 Praseodymoxid

Prasoeodym besitzt die Ordnungszahl 59, gehört zu den Lanthanoiden und besitzt eine Atommasse von 140,9u. Phasen der Prasodymoxide sind mit Stöchiometrien von $PrO_{1,5}$ bis PrO_2 bekannt, hierbei tritt Praseodym in den Oxidationsstufen Pr^{4+} und Pr^{3+} auf [18].
Bei der Abscheidung von Praseodymsesquioxid (Pr_2O_3) auf Silizium(111) wächst dies bevorzugt als hexagonales Pr_2O_3 (vgl. Abb. 3.3) in [0001]-Richtung auf. Hierbei tritt eine Gitterfehlanpassung von $\epsilon = 0,5\%$ auf [19].

4 Experimentelle Grundlagen

4.1 UHV

Als Ultrahochvakuum (UHV) bezeichnet man den Druckbereich von 10^{-7} bis 10^{-12}mbar. In diesem Bereich ergeben sich freie Weglängen der Gasmoleküle von bis zu 10^5km und Moleküldichten von 10^4 bis $10^9 \frac{1}{\text{cm}^3}$. Dies ist nötig, da so die Wechselwirkung der zu untersuchenden Oberfläche mit den Restgasatomen minimiert wird. So vergehen bei einem Druck von 10^{-10}mbar mehrere Stunden, bevor sich eine geschlossene Monolage Adsorbate auf der Oberfläche bildet. Weiterhin ist das UHV nötig, damit bei Verwendung des SPA-LEED die emittierten Elektronen nicht mit Restgasmolekülen stoßen, bevor sie die Probe erreicht haben.
In der Hauptkammer der verwendeten UHV-Apparatur kann ein Druck erreicht werden der in der Größenordnung von 10^{-10}mbar liegt. Dies geschieht über eine Kombination aus Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe. Zusätzlich kann eine Titansublimationspumpe verwendet werden. Die Kombination von verschiedenen Pumpen ist nötig, da diese jeweils nur in einem bestimmten Druckbereich einsetzbar sind (Abb. 4.1). Der genaue Aufbau der UHV-Apparatur ist im nächsten Abschnitt dargestellt.

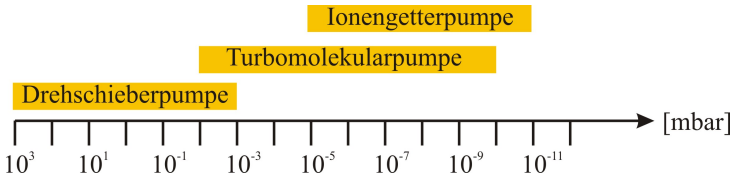

Abbildung 4.1: Mögliche Einsatzbereiche der einzelnen Pumpen.

4.2 Apparaturaufbau

In diesem Abschnitt soll der Aufbau der verwendeten UHV-Apparatur skizziert werden. Eine Schemazeichnung ist in Abb. 4.2 zu sehen. In der Hauptkammer der Apparatur befindet sich die SPA-LEED-Optik, ein möglicher Elektronenstrahl ist mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Die Probe kann über Transferstäbe und dem Manipulator in der Kammer bewegt und ausgerichtet werden. Weiterhin kann die Probe durch eine Direktstromheizung geheizt werden. Die Temperaturmessung erfolgt mit dem Pyrometer über die von der Probe abgegebene Wärmestrahlung.

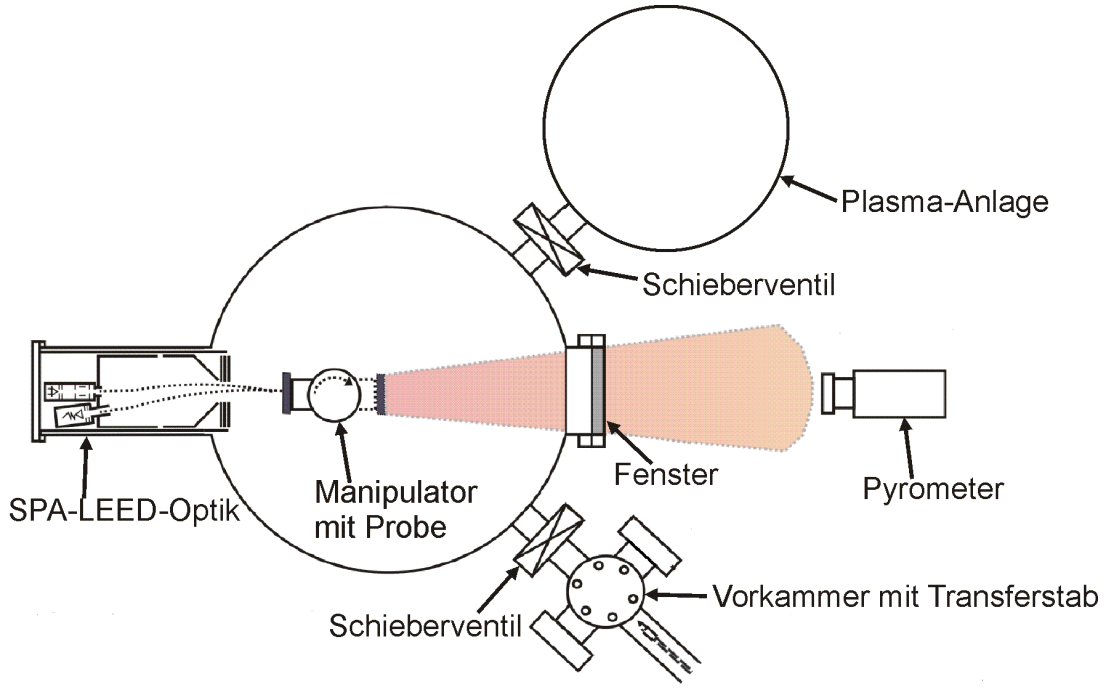

Abbildung 4.2: Schema der verwendeten Messapparatur. Die Zeichnung wurde aus [5] entnommen und angepasst.

4.2.1 SPA-LEED-Aufbau

In dieser Arbeit wird die Morphologie der Proben mit Hilfe einer SPA-LEED-Optik vermessen. SPA-LEED basiert auf der Beugung langsamer Elektronen an einem Kristallgitter, welche erstmals 1927 von Davisson und Germer nachgewiesen wurde. Eine theoretische Behandlung ist Kapitel 2.2 zu finden.

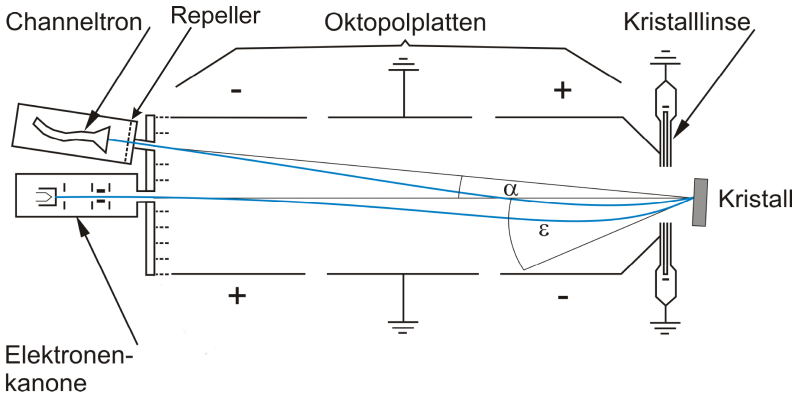

Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der verwendeten SPA-LEED-Optik. Ein möglicher Strahlengang ist blau hervorgehoben. Die Grafik wurde aus [5] entnommen.

Der Aufbau ist Abbildung 4.3 skizziert. Die interne Elektronenkanone besteht aus einer Anordnung aus Kathode, Wehnelt-Zylinder und Anode. Die aus der Wolfram-Anode

emittierten Elektronen werden durch die Kombination aus WEHNELT-Zylinder und Anode gebündelt. Durch zwei Kristalllinsen wird der Elektronenstrahl auf die Probe und die Detektorebene fokussiert.
Der Winkel zwischen Detektor und Elektronenkanone ist mit α gegeben und nicht veränderbar. Wie in Kapitel 2.2.1 gezeigt wurde, kann durch Variation des Einfallswinkels ϵ der reziproke Raum abgerastert werden. Dies geschieht durch Variation der Spannung, an den Oktopolplatten.

4.2.2 Plasma-Anlage

Bei einigen Messungen wurde die Probe vor der Messung in einem Sauerstoffplasma behandelt. Der Aufbau der verwendeten Plasma-Anlage ist in Abbildung 4.4 dargestellt, wobei der Basisdruck dieser Anlage 10^{-7}mbar beträgt. Durch diesen Aufbau kann ein

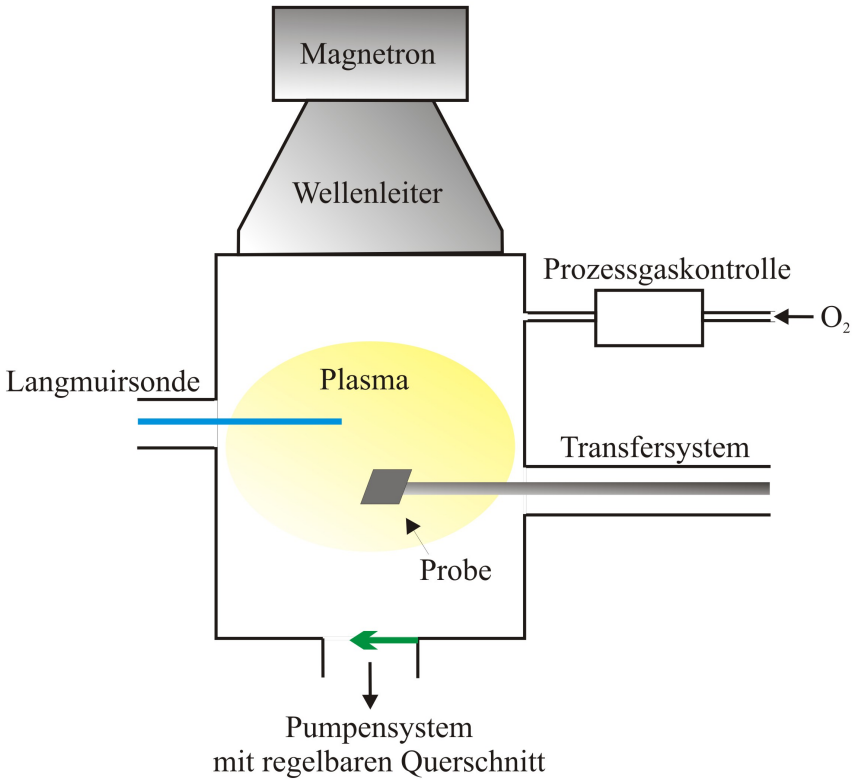

Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Plasma-Anlage. Die Mikrowellenleistung wird durch das Megnetron erzeugt und über den Wellenleiter in das System eingekoppelt. Der Gasfluss kann über ein Ventil eingestellt werden. Der Druck in der Kammer wird über ein Drosselventil eingestellt. Entnommen aus [11].

großvolumiges Plasma durch Einstrahlung von Mikrowellen erzeugt werden, wobei Frequenz der Strahlung 2,45GHz beträgt. Die variablen Paramater des Plasmas sind Druck, Gasfluss und Leistung der Mikrowelle. Die Leistung der Mikrowelle kann von 360 bis 900W variiert werden. Mit einem Feindosierventil kann der Gasfluss und über den Pumpquer-

schnitt kann der Druck eingestellt werden.
Die Auswirkung der Plasmierung wird in Abschnitt 5.2 behandelt.

4.3 Probenpräparation

Die verwendeten Proben wurden vom Leibniz-Institut für innovative mikroelektronik (IHP-Microelectronics) in Frankfurt(Oder) hergestellt. Als Substrat diente ein einkristalliner schwach Bor-dotierter Si(111)-Wafer. Dieser wurde mit dem „piranha-etch"-Verfahren geätzt [20]. Nach dem Einschleusen in das UHV wurde der Wafer bei 700°C für 5 Minuten erhitzt, so wurde die Si(111)(7x7)-Überstruktur stabilisiert. Mittels Molekularstrahlepitaxie wurde ein 3nm dicker hex-Pr_2O_3-Film als „buffer layer" bei einer Substrattemperatur von 625°C und einer Wachstumsrate von 3nm/min aufgebracht. Die Kontrolle der kristallinen Qualität während des Wachstums erfolgte mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Refexion(RHEED)[1].
Nun wurde bei gleicher Abscheidungsrate von 3nm/min das CeO_2 aufgedampft. Die Schichtdicke der verwendeten Probe beträgt 250nm. Die kristalline Qualität wurde über Röntgenbeugung (XRD)[2] kontrolliert.
Aus dem Wafer mit der Kennzeichnung m1992 wurden nun Proben mit den Maßen 2,8(2)mm x 0,8(1)mm geschnitten, so dass sie für die verwendete Probenaufnahme benutzt werden konnten. Untersucht wurde die Probenoberfläche mittels SPA-LEED unter UHV-Bedingungen. Mit der verwendeten SPA-LEED-Software *Spa* 5.6 wurden zweidimensionale Beugungsbilder und eindimensionale „Linescans" aufgenommen. Die Abstände sind hierbei in Prozent der Brillouin-Zone angegeben. Die Aufnahmen wurden mit 240% und in einigen Fällen mit 40% der Brillouin-Zone aufgenommen, die Auflösung bei zweidimensionalen Beugungsbildern beträgt 400 x 400 Messpunkte, die der eindimensionalen 2000 Punkte.
Die Proben wurden im Vakuum thermisch nachbehandelt (PDA[3]), hierbei wurden die Proben bei einer festen Temperatur 30 Minuten geheizt. Das Heizen der Probe erfolgte durch Direktstromheizung und eine Temperaturmessung mit einem IR-Pyrometer. Da es nicht möglich war die Probe ideal zu kontaktieren ist der Spannungsabfall auf der Probe nicht homogen, weshalb auf der Probe immer ein Temperaturgradient zu beobachten ist. Durch Temperaturmessungen während eines Heizvorgangs an verschiedenen Stellen der Probe konnte dieser mit ± 40°C bestimmt werden. Da die Temperatur- und

Messreihe	Plasmierung	Temperaturbereich
1	nein	RT-800°C
2	ja	500°C-930°C
3	ja	RT, 500°C-930°C
4	ja	500°C, 700°C, 750°C

Tabelle 4.1: Übersicht der Messreihen. In Reihe 3 und 4 wurde die Probe länger geheizt.

die SPA-LEED-Messung an derselben Stelle der Probe durchgeführt wurden, ist davon

[1] Reflection high energy electron diffraction [2] X-ray diffraction [3] Post deposition annealing.

auszugehen, dass der tatsächliche Temperaturfehler nur ca. ± 10°C beträgt. Weiterhin wurden einige Proben vor dem Heizvorgang einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, was die Defekt- und Sauerstoffvakanzendichte verringern und damit die Oberflächenordnung erhöhen sollte. In Tabelle 4.1 ist ein Überblick über die Messreihen gegeben. Bei der Reihe 1 ist die Probe während des Heizens mehrmals zerbrochen, sodass mehrere Proben für diese Messreihe benutzt werden mussten. Die anderen Messreihen wurden jeweils mit einer Probe durchgeführt.

5 Messergebnisse und Diskussion

5.1 Nicht-plasmierte Proben (RT-800°C)

Im Folgenden wird auf die Reihe 1 (vgl. Tabelle 4.1) eingegangen, an der keine Plasmierung vorgenommen wurde.
Die Probe wurde hierbei sukzessive für jeweils 30 Minuten bei Temperaturen im Bereich von RT bis 800°C geheizt. Nach Abkühlen der Probe wurden SPA-LEED-Messungen durchgeführt um mögliche Änderungen der Oberflächenmorphologie zu beobachten.

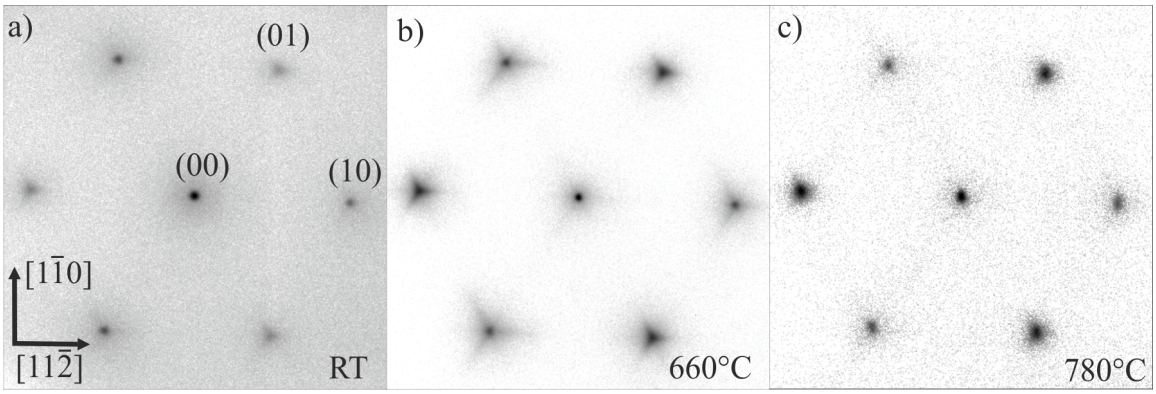

Abbildung 5.1: Zweidimensionale SPA-LEED-Beugungsbilder bei 95,3eV für a) RT, b) 660°C und c) 780°C.

Während der Messreihe konnte eine Farbänderung der Probe von violett zu grün beobachtet werden. In Abb. 5.1 ist eine Auswahl von Beugungsbildern nach vier verschiedenen Temperaturen zu sehen. Zu sehen ist eine hexagonale Struktur. An den scharfen Reflexen ist zu erkennen, dass die Schicht gut geordnet ist und eine laterale Fernordnung besitzt. Durch die Heizvorgänge hat sich die Defekt- und Adsorbatdichte an der Oberfläche verringert, was an dem geringeren Untergrund bei höheren Temperaturen zu sehen ist. Außerdem ist eine Dreizähligkeit der Intensitätsverteilung des Beugungsbildes zu erkennen, welche sich durch die Stapelfolge des kubischen CeO_2 in [111]-Richtung erklären lässt. Zusätzlich ist auch eine Dreizähligkeit der Reflexform zu sehen.

In Abb. 5.2 sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die aufgrund ihrer geringen Intensität nicht gedeutet werden können, ein Vergleich mit Kapitel 5.3.2 zeigt aber, dass es sich um Fragmente der $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Überstruktur handelt. Dass die Reflexe in Abb. 5.1 nicht zu sehen sind, könnte daran liegen, dass die Messungen an zwei verschiedenen Proben durchgeführt wurden, da die erste beim Heizen zerbrochen ist.

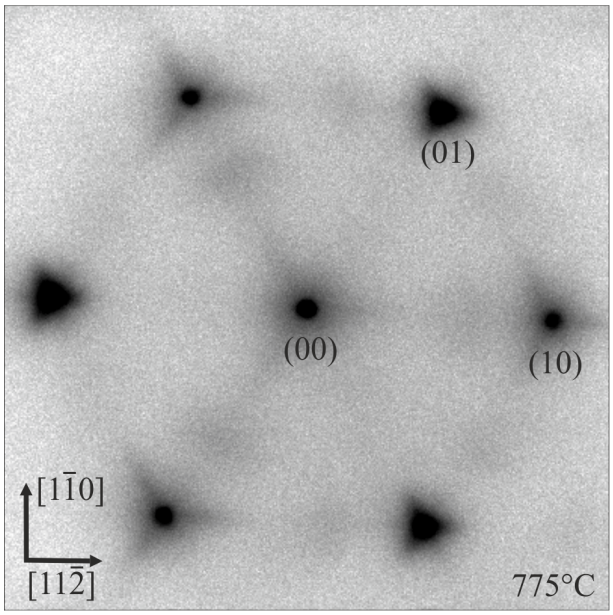

Abbildung 5.2: Beugungsbilder bei 95,3eV für 775°C. Es sind zusätzliche Reflexe einer ($\sqrt{7}$x$\sqrt{7}$)R19,1°-Überstruktur zu sehen.

5.1.1 Reflexanalyse

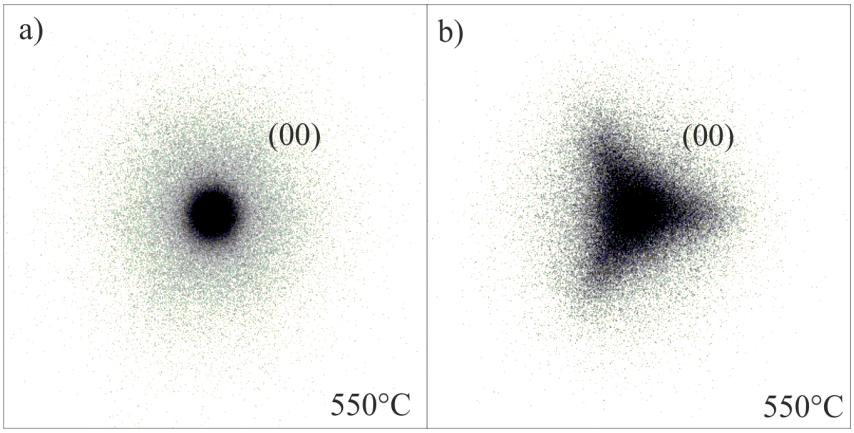

Abbildung 5.3: Zentraler Reflex nach dem Heizen bei 550°C. Die schwache Sechszähligkeit in a) (nahe der Inphase 95,6eV S≈5) geht in eine ausgeprägte Dreizähligkeit in b) (nahe der Outphase bei 115,3eV S≈5,5) über.

Messungen des zentralen Reflexes nach einer Heiztemperatur von 550°C und bei der Energie von 95,6eV (S≈5) und bei 115,3eV (S≈5,5) sind in Abb. 5.3 dargestellt. In a) ist neben dem zenteralen Reflex eine schwache sechszählige Struktur zu erkennen, während in b) eine stark ausgeprägte Dreizähligkeit zu sehen ist. Nach Referenz [9] ist bei einer facettierten Oberfläche mit Vorzugsrichtung zu erwarten, dass die Dreizähligkeit der Reflexform nahe der In-Phasenbedingung am schwächsten ausgeprägt ist, während sie bei einer Out-Phase am stärksten ausgeprägt ist. Da sich dies mit den gemessenen Daten deckt, ist davon auszugehen, dass es sich um eine facettierte Oberfläche handelt. Äquivalente Messungen

bei anderen Temperaturen, erzielten dasselbe Ergebnis.
Die mittlere Terrassenbreite $< \Gamma >$ kann aus den aufgenommenen „Linescans“ abgeschätzt werden. Hierbei wird das zentrale Reflexprofil analysiert, wobei entlang der [01]-Richtung gemessen wird. Dieses wird durch eine LORENTZ-Funktion beschrieben. Aus der Halbwertsbreite der LORENTZ-Funktion kann die mittlere Terrassenbreite abgeschätzt werden, da diese mit der Streuphase korreliert ist (vgl. 2.2.4). Es gilt

$$\Gamma_{CeO_{2-\delta}} \approx \frac{100\% \cdot a_{Reihe,CeO_2(111)}}{\Delta K_{||}} \tag{5.1}$$

für die mittlere Terrassenbreite, hierbei ist $\Delta K_{||}$ die Differenz der Halbwertsbreite in In- und Outphase und $a_{\mathrm{Reihe,CeO_2(111)}} = 3,31\text{Å}$ der atomare Reihenabstand des $CeO_2(111)$.
Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch ein Reflexprofil mit entsprechendem Fit. Der Fit wur-

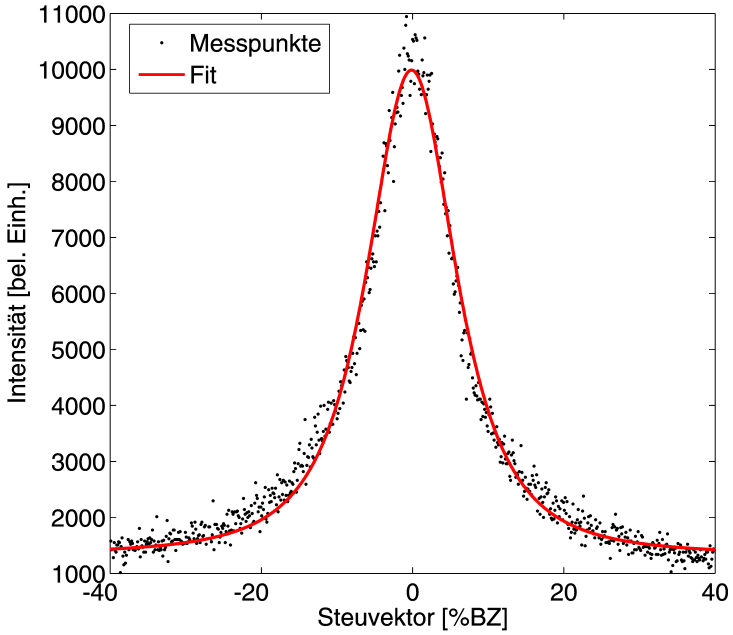

Abbildung 5.4: Profil des zentralen Reflex nach Heizen bei 500°C. Aufgenommmen bei 115,3eV (S≈5,5). Das Profil kann durch eine LORENTZ-Funktion beschrieben werden.

de mit dem von Sebastian Gevers entwickeltem Program „ReflexFit“ durchgeführt [5]. Die Abschätzung der Terrassenbreite wird über die Energien 95,6eV (S≈5) und 115,3eV (S≈5,5) durchgeführt. nach Gleichung 5.1 ergibt sich dann eine abgeschätzte mittlere Terrassenbreite, welche in Abbildung 5.5 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass eine Tendenz zu großer mittlerer Terrassenlänge bei steigender Temperatur besteht.

5.2 Auswirkung der Plasmierung

Bei den folgenden Messungen wurden die Proben nach dem Einschleusen in das UHV plasmiert.

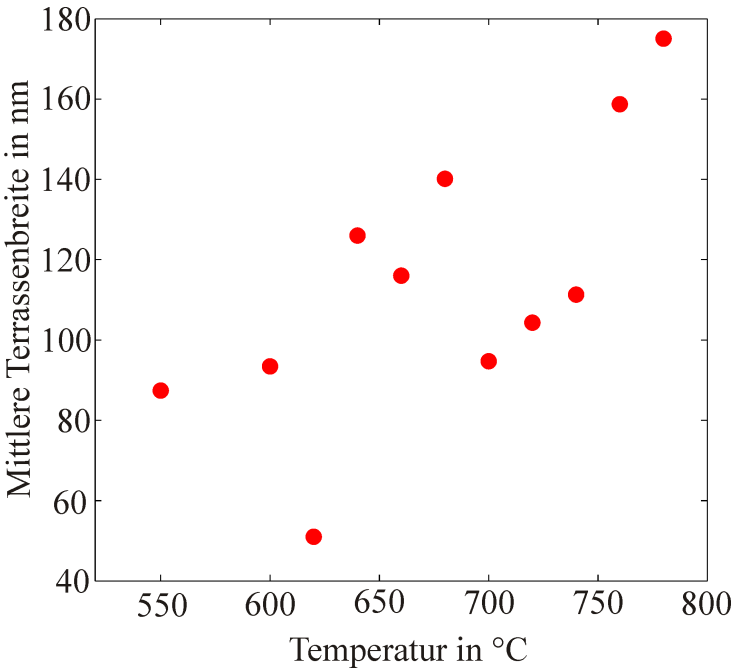

Abbildung 5.5: Mittlere Terrassenbreite als Funktion der Temperatur

Ziel der Plasmabehandlung war es die Oberflächenqualität zu erhöhen, indem Verunreinigungen, wie Adsorbate und Sauerstoffvakanzen, entfernt werden. Hierbei sind die Plasmaparameter entscheidend. In Referenz [11] wurde ihr Einfluss, für ein Sauerstoffplasma an CeO_x-Schichten, untersucht. Die Plasmaparameter, die sich in diesem Fall als optimal herausgestellt haben sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Mikrowellenleistung	360W
Druck	(0.26 ± 0.03)mbar
Gasfluss	(80 ± 5)sccm
Zeit	15 min

Tabelle 5.1: Plasmaparameter zur Behandelung der CeO_x-Schicht.

In Abb. 5.7 sind die Beugungsbilder einer unbehandelten und einer plasmierten Probe, die nicht geheizt wurden, bei identischem Kontrast gegenübergestellt. Die Dreizähligkeit der Reflexe, sowie der Reflexform ist auch nach der Plasmierung zu sehen. Die Intensität des diffusen Untergrunds ist nach der Plasmierung deutlich reduziert, was auf eine höhere Ordnung der Oberfläche hindeutet.

Bei der nicht plasmierten Probe kann eine Verzerrung des zentralen Reflex gesehen werden. Bei der Energie von 59,3eV(S≈4) kann bei der plasmierten Probe eine deutliche Verzerrung der Reflexe zu beobachtet werden. Da diese Verzerrung ein Indiz auf eine elektrische Aufladung der Probe ist, welche bei isolierenden Materialien aufritt, ist die Leitfähigkeit der vermessenen Schicht durch die Plasmierung geringer geworden. Dies kann durch eine

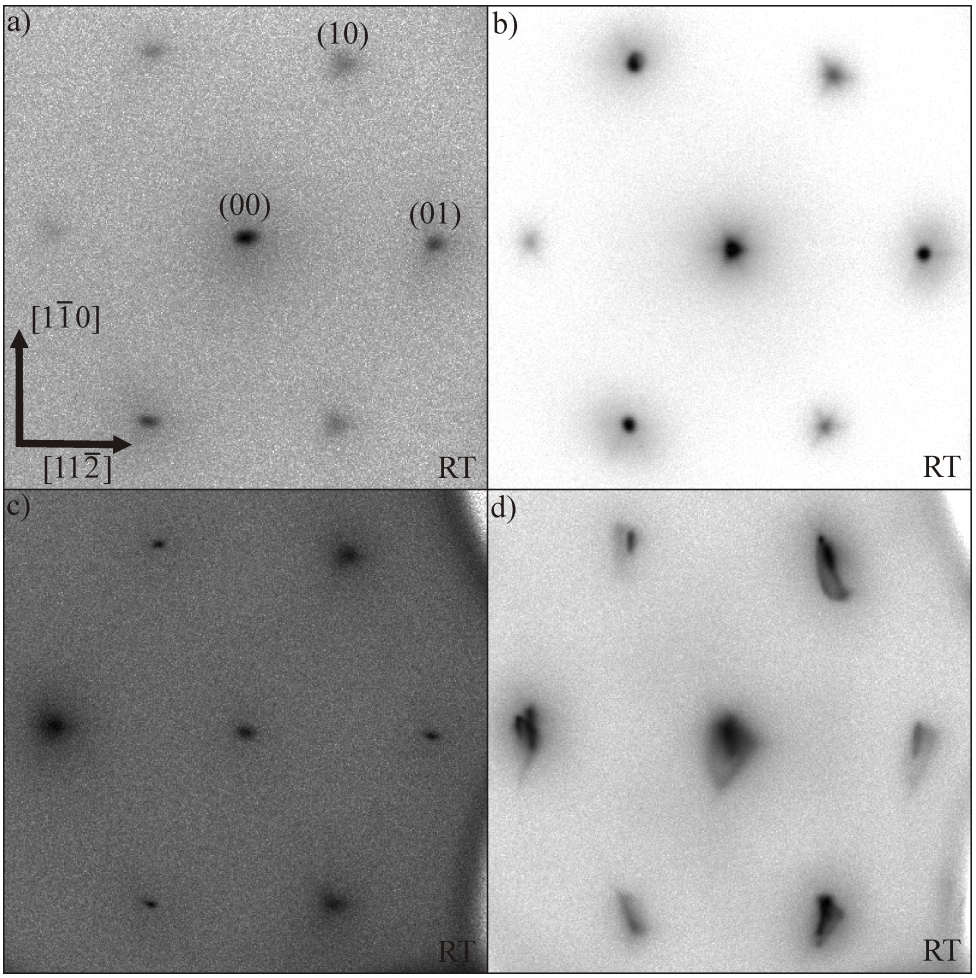

Abbildung 5.6: SPA-LEED-Bilder für 95,6eV(S≈5) für a) unplasmierter Probe und b) plasmierter Probe und bei 59,3eV(S≈4) für c) unplasmierter Probe und d) plasmierter Probe. Der Kontrast wurde gleich eingestellt. In a) und c) sind Verzerrungen des (00)-Reflexes zu sehen. In d) sind alle Reflexe stark verzerrt.

geringere Defektdichte an der Oberfläche und eine geringere Anzahl an Sauerstofffehlstellen, welche zur Leitfähigkeit der Ceroxidschicht beitragen, erklärt werden.

5.2.1 H(S)-Analyse

Um detaillierte Aussagen über die Oberflächenmorphologie treffen zu können, wird das Reflexprofil des zentralen Reflexes vor und nach der Plasmierung im Rahmen einer H(S)-Analyse untersucht. Hierfür wurden die „Linescans“ entlang der [01]-Richtung bei verschiedenen Energien mit einer Lorentz-Funktion angefittet. Und der Verlauf der Halbwertsbreite analysiert (vgl. 5.1.1).
In Abb. 5.7 sind die Messwerte und die Funktionsfits der Halbwertsbreitenanalyse bei Raumtemperatur vor und nach Plasmierung zu sehen. Der Fit erfolgt hier nach Formel 2.19 (vgl. Kapitel 2.2.4).

In beiden Fällen ist eine Oszillation der Messwerte zu erkennen. Während in b) eine gute

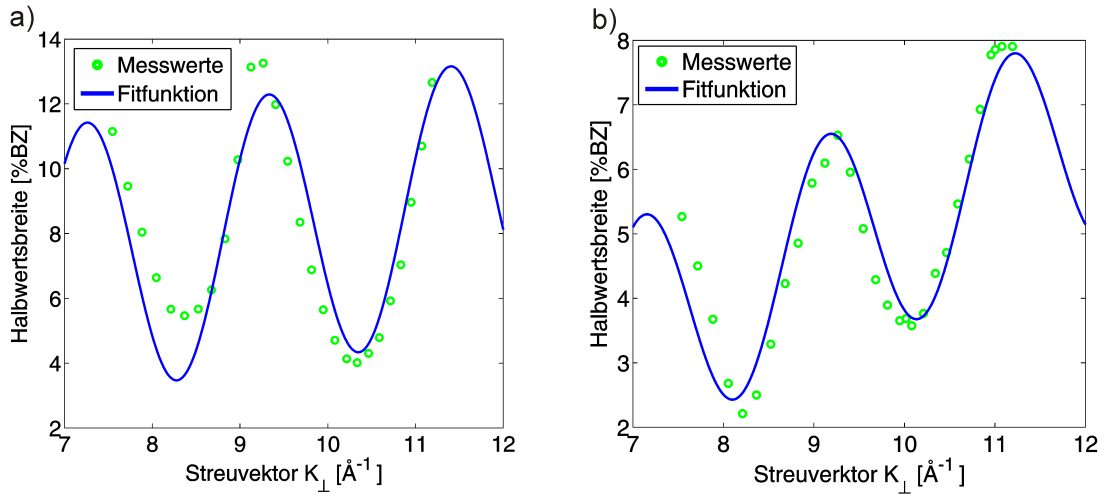

Abbildung 5.7: H(S)-Analyse für Raumtemperatur bei einer a) nicht plasmierten Proben und b) plasmierten Probe. Die Messwerte sind in grün eingezeichnet, die Fitfunktion in blau.

Übereinstimmung des Fits mit den Messwerten zu sehen ist, weichen der Fit in a) von den Messwerten stärker ab. Dies ist besonders bei einem kleine Streuvektor zu beobachten. Diese Abweichung für geringe Energien kann durch eine Verzerrung des zentralen Reflexes durch Aufladungen erklärt werden, warum dies bei der plasmierten Probe nicht auftritt, obwohl hier die Aufladungseffekte stärker sind, ist unklar. Eine Auswertung der Fits ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Probe	Lagenabstand	Terrassenbreite	Mosaikwinkel
Nicht plasmiert	3,03Å	1,9nm	0,59°
Plasmiert	3,09Å	4,6nm	0,86°

Tabelle 5.2: Ergebnisse der H(S)-Analyse bei RT für plasmierte und nicht plasmierte Probe.

Der Lagenabstand beträgt bei der nicht plasmierten Probe 3,03Å und bei der plasmierten 3,09Å, ist also um 0,06Å größer. Beide Werte sind kleiner als der Literaturwert von 3,12Å. Die mittlere Terrassenbreite beträgt bei der nicht plasmierten Probe 1,9nm und nach der Plasmierung 4,6nm. Die Ergebnisse für die Korngröße ist negativ und damit physikalisch nicht interpretierbar. Weswegen sie auch nicht angegeben sind, außerdem wird hierdurch der Mosaikwinkel verfälscht. Eine Erklärung ist, dass das SPA-LEED die Strukturen, aufgrund der Transferweite, nicht auflösen kann, was zu einer Verfälschung der Korngröße und dem Mosaikwinkel führt.

5.3 Plasmierte Proben (RT-930°C)

Bei den Reihen 2-4 wurde die Probe plasmiert, bevor sie sukzessive erhitzt wurde. Im Folgenden wird auf die Reihe 2 eingegangen. Hierbei werden Temperaturen im Bereich

von RT bis 930°C über eine Zeit von 30min gehalten. Nach jedem Heizschritt wurden SPA-LEED-Messungen an der abgekühlten Probe durchgeführt, um mögliche Änderungen der Oberflächenmorphologie zu untersuchen.
Zusätzlich zu der Farbänderung von violett zu grün, konnte bei Heiztemperaturen ab 860°C beobachtet werden, dass sich ein matt-silber-grauer Bereich auf der Probe gebildet hat, wobei dieser Bereich aufgrund des Temperaturgradienten ca. 60°C wärmer war. Bei einer Temperatur von 900°C hat sich außerdem ein silber-glänzender Bereich gebildet. Auch hier war dieser Bereich ca. 60°C wärmer. Eine Auswahl der aufgenommenen Beugungsbilder ist in Abbildung 5.8 zu sehen, wobei die verwendete Elektronenenergie 59,3eV(S≈4) beträgt.

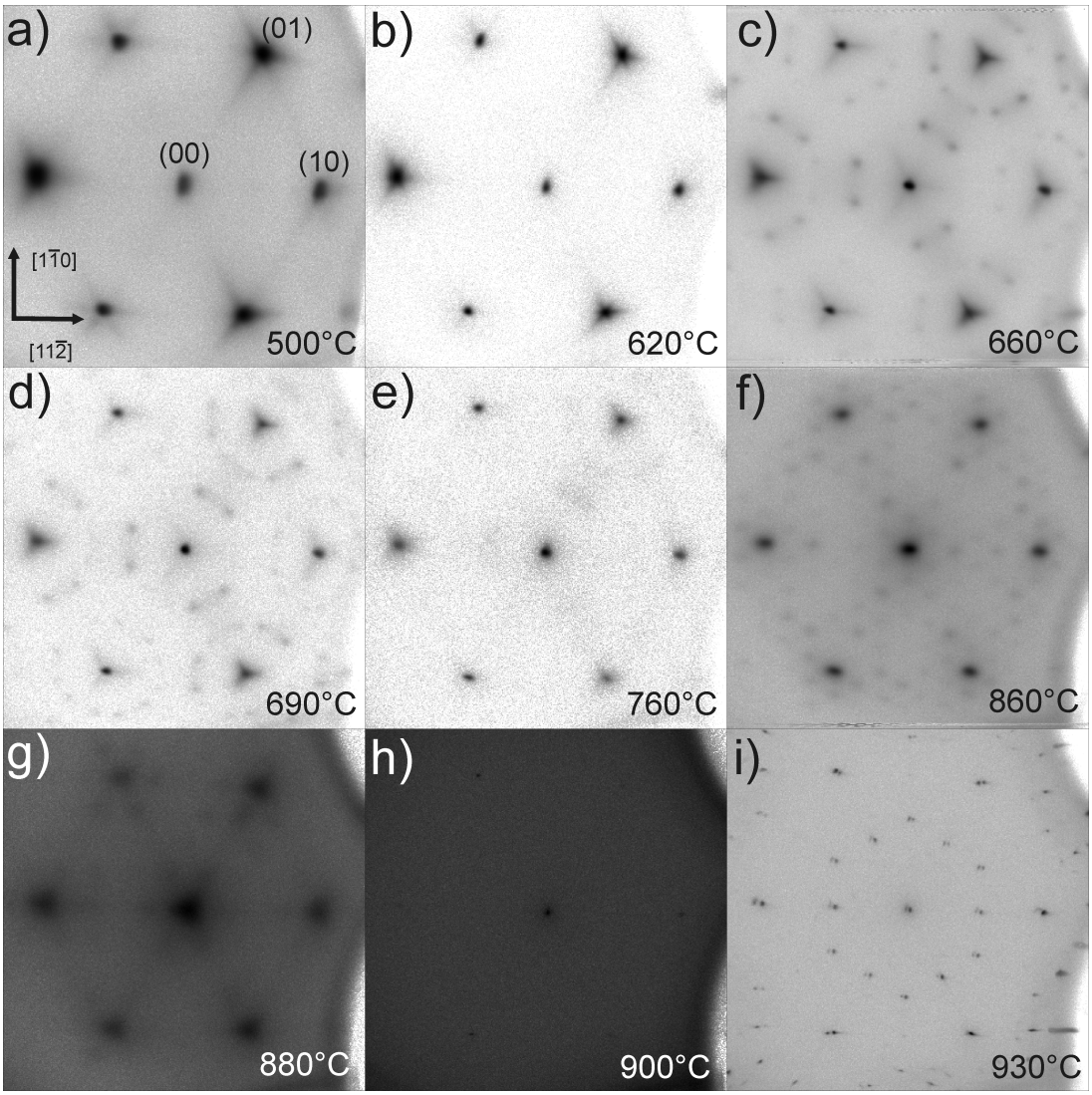

Abbildung 5.8: Alle Aufnahmen sind bei 59,3eV (S≈4) gemacht worden. Der Kontrast ist für alle Bilder identisch. In c), d) und e) kann eine $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Struktur, in f) eine $(\sqrt{27}\text{x}\sqrt{27})\text{R}30°$-Struktur, in g) eine (4x4)-Struktur und in i) eine (2x2)+$(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})$-Struktur gesehen werden.

Der Kontrast ist identsch gewählt, sodass der diffuse Untergrund verglichen werden kann.

Das Beugungsbild der plasmierten Probe weist die gleiche Reflexform und Intensitätsverteilung wie die der unplasmierten Probe auf. Der Untergrund nimmt bis zu einer Temperatur von 620°C stetig ab. Bei der Temperatur von 660°C ist ein Anstieg des Untergrunds zu erkennen. Zusätzlich bildet sich eine $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Überstruktur in zwei Domänen aus. Die Intensität der Reflexe der Überstruktur nimmt mit steigender Temperatur ab, bis sie bei 840°C vollständig verschwunden ist.
Nach dem Heizen auf 860°C ist eine $(\sqrt{27}\text{x}\sqrt{27})\text{R}30°$-Überstruktur zu erkennen. Bei dem Temperaturschritt auf 880°C ist diese Überstruktur verschwunden. Die Untergrundintensität steigt an und es bildet sich eine (4x4)-Struktur aus. Die Halbwertsbreite der zusätzlichen Reflexe der (4x4)-Struktur ist deutlich höher als die der vorangegangenen, sodass diese nur durch „Linescans“ als (4x4)-Struktur erkannt werden konnte (vgl. Kapitel 5.3.4).
Nach dem Heizen auf 900°C ist ein deutlich anderes Beugungsbild zu sehen. Die Dreizähligkeit der Reflexform ist vollständig verschwunden. Der Untergund steigt stark an und die Halbwertsbreite der Reflexe der (1x1)-Struktur ist wesentlich geringer als bei den vorherigen Temperaturen. Bei einer Temperatur von 930°C ist der Untergrund deutlich geringer und es bildet sich eine (2x2)-Überstruktur aus, welche mit einer $(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30°$-Überstruktur überlagert ist. Die Identifikation der Struktur ist nicht eindeutig, da die (2x2)-Struktur nicht von einer (2x1)-Struktur in zwei Domänen unterschieden werden kann.

5.3.1 H(S)-Analyse

Für die Reihe 3 wurden H(S)-Analysen (vgl. Kapitel 2.2.4) für Raumtemperatur, 500°C, 660°C, 800°C und 860°C durchgeführt. Die Auswertung geschah analog zu dem in 5.2.1 beschriebenen Verfahren.

Bei 500°C und 660°C ist eine Oszillation der Messwerte zu erkennen, was auf atomare Stufen zurückzuführen ist. Daher ist es möglich diese Messwerte nach Formel 2.19 anzufitten. Nach dem Heizen bei 800°C lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Streuvektor und Halbwertsbreite erkennen. Es lässt sich eine leichte Tendenz zu höheren Halbwertsbreiten mit zunehmendem Streuvektor erahnen. Eine Auswertung nach Formel 2.19 ist daher nicht möglich. Nach dem Heizen bei 860°C zeigt der Halbwertsbreiten-Verlauf einen nicht linearen Anstieg. Außerdem ist eine schwache Oszillation zu erkennen. Aufgrund des nichtlinearen Anstiegs ist auch hier keine Auswertung möglich. Da die Oszillation aber deutlich geringer ist als die, die für geringere Temperatur gemessen wurden, ist davon auszugehen, das Terrassen vorliegen, die größer sind als die bei geringeren Temperaturen. In Tabelle 5.3 ist die Auswertung der H(S)-Analyse für 500°C und 660°C zu sehen. Auch

Temperatur	Lagenabstand	Terrassenbreite	Mosaikwinkel
RT	3,09Å	4,6nm	0,86°
500°C	3,08Å	5,1nm	1,10°
660°C	3,13Å	4,5nm	0,48°

Tabelle 5.3: Ergebnisse der H(S)-Analyse für RT und nach Heizen bei 500°C und 660°C.

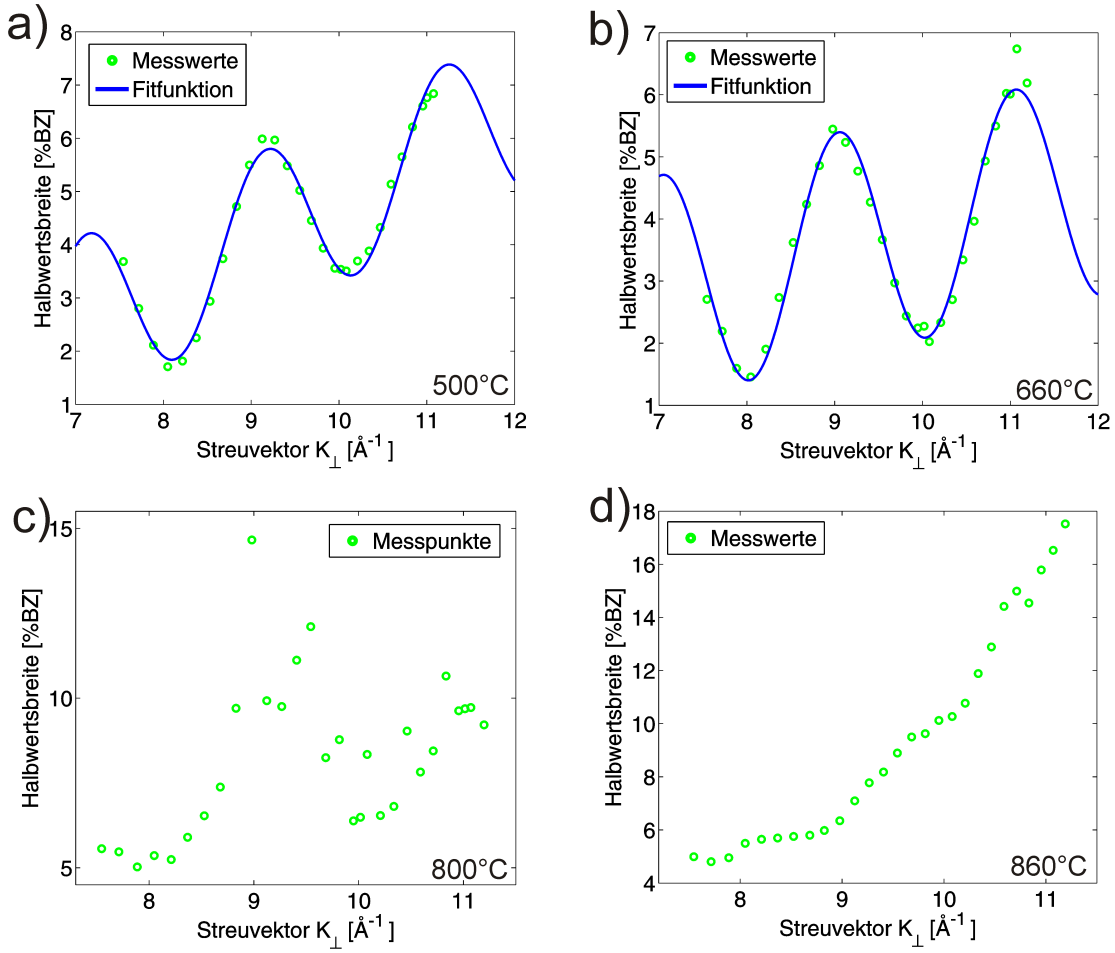

Abbildung 5.9: H(S)-Analysen. In c) und d) wurde auf den Fit verzichtet, da kein physikalisch sinnvoller gefunden wurde.

hier ist die Korngröße nicht angegeben, da sie nicht physikalisch richtig bestimmmt werden konnte. Aus diesem Grund können auch die Werte für den Mosaikwinkel mit einem größeren Fehler behaftet sein.

5.3.2 $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})$R19, 1°-Struktur

Ab 660°C bildet sich eine $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})$R19, 1°-Struktur in zwei Domänen aus, welche mit steigenden Temperaturen schwächer wird. Erst bei Temperaturen über 800°C ist diese Überstruktur vollständig verschwunden. Im Temperaturbereich von 660°C-700°C ist diese Struktur deutlich zu erkennen, während die Reflexe der Überstruktur bei höheren Temperaturen breiter und schwächer werden (Abb.5.10).
Die $\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})$R19, 1°-Überstruktur zeichnet sich durch Reflexe aus, die einen Abstand von $1/\sqrt{7}$ in Bezug auf den Abstand der (1x1)-Struktur haben. Die Reflexe sind um 19,1° zur (1x1)-Struktur verdreht. Die Überstruktur liegt in zwei, zueinander um 38,2° verkippten, Domänen vor. Es ergeben sich Kreise mit 12 Reflexen um jeden der (1x1)-Reflexe. Die Form der Reflexe der Überstruktur ist rund. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Überstruktur

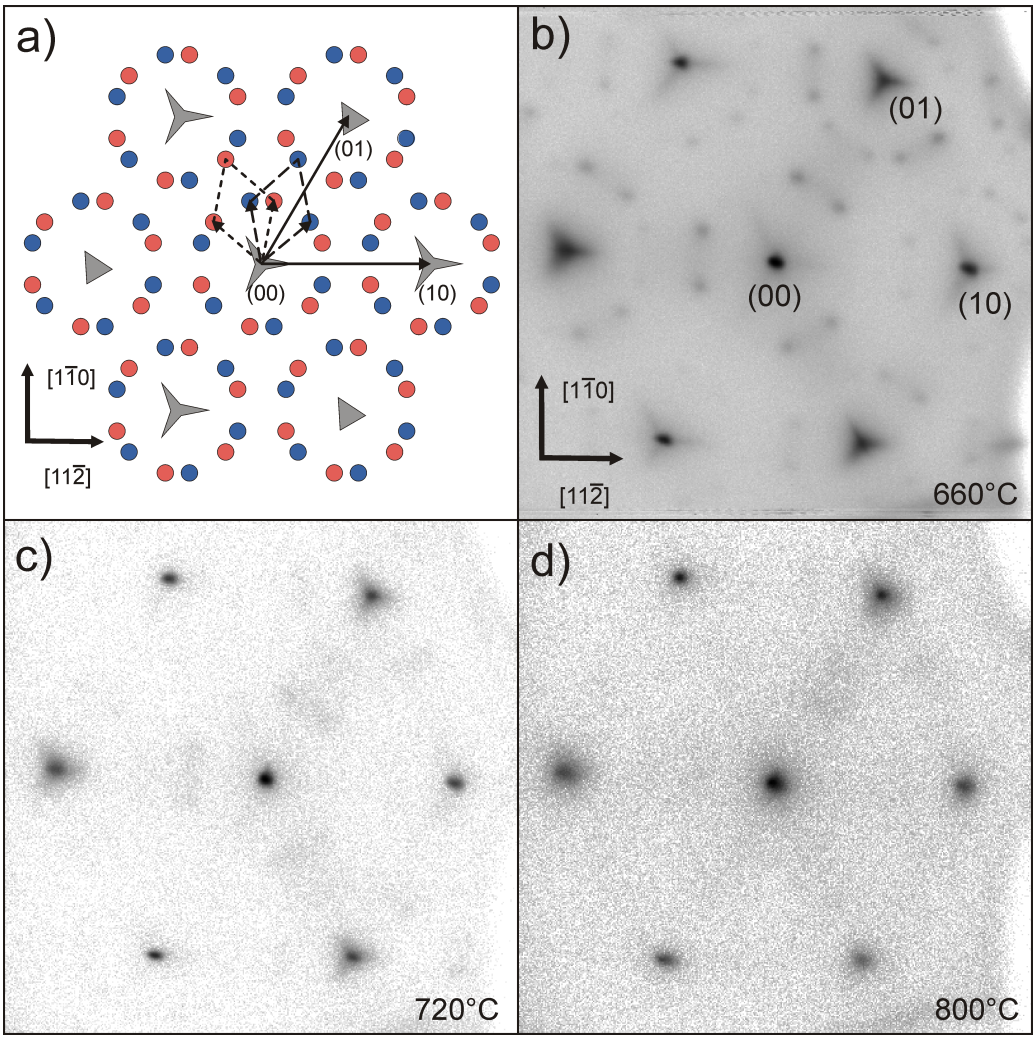

Abbildung 5.10: In a) ist das Schema einer $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Struktur in zwei Domänen zu sehen. Die Basisvektoren der Überstruktur sind mit gestrichelten, die der Hauptstruktur mit durchgezogenen Vektoren eingezeichnet. Die Beugungsbilder sind bei einer Energie von 59,3eV(S≈4) aufgenommen. In b) ist eine $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Struktur zu erkennen, in c) und d) ist diese schwach ausgeprägt.

auf einzelnen Terrassen ausgebildet ist.
In Abb. 5.10 ist der Vergleich zwischen dem Beugungsbild und der Konzeptzeichnung zu sehen. In dem Beugungsbild b) kann die $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Überstruktur eindeutig identifiziert werden. Durch längeres Heizen verringert sich die Intensität der Beugungsreflexe, was in c) zu sehen ist. Die Halbwertsbreite der Reflexe in d) wird größer und die Reflexe können nicht mehr eindeutig von einander getrennt werden[1].
Durch periodisches Entfernen von Sauerstoffatomen kann ausgehend von der (111)-Ebene der CeO_2-Fluoritstruktur eine $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Überstruktur gebildet werden. Die Einheitszelle der Überstruktur besteht aus 7 Cer-Atomen und 12 Sauerstoffatomen. Diese entspricht einer Stöchiometrie von $CeO_{1,71}$ und kann damit der Iota-Phase(Ce_7O_{12}) zugewiesen werden (vgl. 3.3). Ein Modell der Oberfläche ist in Abb. 5.11 dargestellt. In [11]

[1] Abb. 5.1 d) als Fragment der $\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7}\text{R}19,1°$-Überstruktur identifiziert werden.

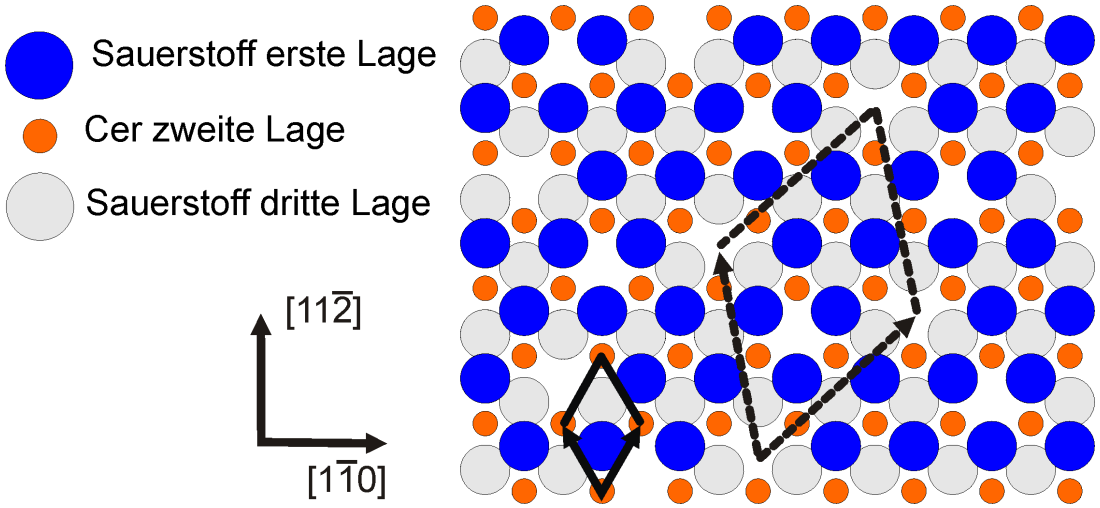

Abbildung 5.11: (111)-Oberfläche der Ce_7O_{12}-Struktur. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Einheitszelle der CeO_2(111)-Grundstruktur. Die Einheitszellen der beiden Domänen der Überstruktur ist mit der gestrichelten Linie eingezeichnet.

wurden an dieser Überstruktur XPS-Untersuchungen durchgeführt. Diese haben belegt, dass die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1°$-Struktur eine Stöchiometrie von $CeO_{1,71}$ hat. Sie kann daher eindeutig der Iota-Phase zugeordnet werden.

5.3.3 $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Struktur

Beim Heizen auf 850°C hat sich eine $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Überstruktur ausbildet die bis 870°C stabil war. Bei 880°C war die Überstruktur verschwunden und durch eine (4x4)-Struktur ersetzt (vgl. Kapitel 5.3.4).
Die Überstruktur kann als $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Strukutur identifizert werden. Ein Vergleich der Messergebnisse mit dem Konzeptbild ist in Abb. 5.12 zu sehen. Die zusätzlichen Reflexe in b) sind nur schwach ausgeprägt und können nur auf einer Seite des Beugungsbildes beobachtet werden. Die Reflexe können eindeutig dem Konzeptbild in a) zugewiesen werden. In c) ist das Beugungsbild nach dem Heizen bei einer Temperatur von 870°C dargestelllt. Hier sind im Gegensatz zu b) Reflexe auf beiden Seiten des Beugungsbildes ausgebildet, welche auch stärker ausgeprägt sind. In d) ist die Messung nach 880°C dargestellt, bei welcher die in b) und c) beobachteten Reflexe vollständig verschwunden sind. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass sich um den zentralen Reflex zusätzliche Beugungsreflexe ausgebildet haben. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesen Reflexen um Fragmente der $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Überstruktur handelt, da die Reflexe keinen Rotationswinkel im Bezug zur (1x1)-Struktur haben. Eine genauere Analyse dieser Überstuktur ist in 5.3.4 zu finden.
In den Beugungsbildern b) und c) ist zu sehen, dass die Dreizähligkeit der Reflexform, mit Ausnahme des zentralen Reflexes, sich vollständig zurückgebildet hat. In d) ist eine leichte Zunahme der Dreizähligkeit der Reflexform zu erkennen.
Die Stöchiometrie dieser Überstruktur kann mit $CeO_{2-\delta}$, mit $0,29 < \delta < 0,5$ eingegrenzt

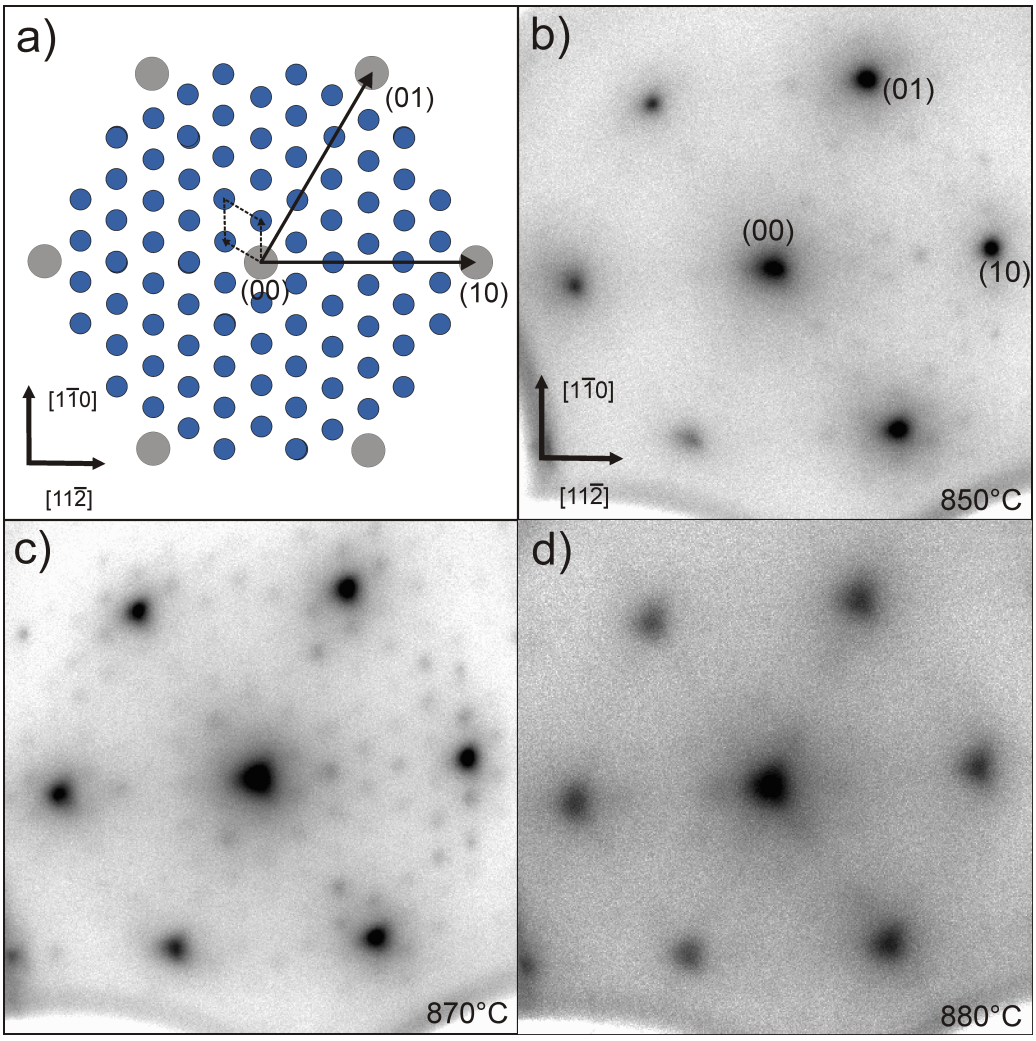

Abbildung 5.12: In a) ist das Konzeptbild der ($\sqrt{27}$x$\sqrt{27}$) R30°-Überstruktur dargestellt, die Einheitszelle der Grundstruktur ist mit durchgezogenen Linien eingezeichnet, während die der Überstruktur gestrichelt eingezeichnet ist. In b) ist das Beugungsbild nach Heizen bei 850°C und einer Energie von 59,3eV(S≈4) dargestellt, in c) nach einer Temperatur von 870°C und in d) bei 880°C. In d) ist die ($\sqrt{27}$x$\sqrt{27}$)R30°-Überstruktur verschwunden.

werden, was darin begründet ist, dass sie im Temperaturverlauf zwischen der Iota- und der Sesquioxid-Phase (vgl. Kapitel 5.3.4) auftritt.

5.3.4 (4x4)-Struktur

Beim Heizen bei 880°C verschwindet die ($\sqrt{27}$x$\sqrt{27}$)R30°-Überstruktur und es bildet sich eine (4x4)-Struktur. In Abb. 5.13 sind die gewonnenen Messdaten dargestellt. In b) und c) sind Reflexe einer Überstruktur zu sehen. In b) wurde eine Energie von 95,6eV (S≈5) verwendet, in c) eine von 115,3eV (S≈5,5). Es sind je sechs Reflexe hexagonal um die Hauptreflexe angeordnet, aufgrund der großen Halbwertsbreite und der geringen Intensität der Reflexe können in den zweidimensionalen Beugungsbildern keine weiteren Reflexe

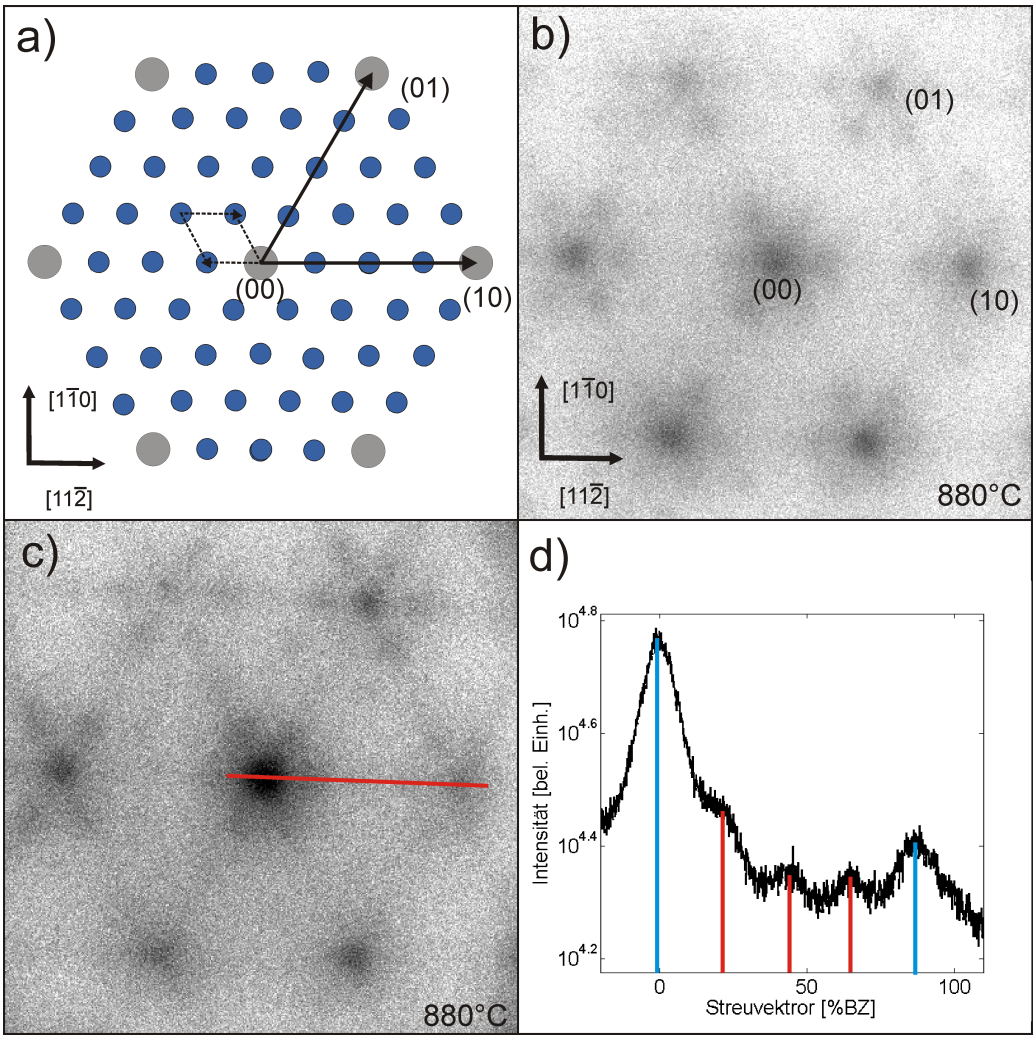

Abbildung 5.13: In a) ist das Konzeptbild der (4x4)-Überstruktur dargestellt. In b) ist das Beugungsbild bei einer Heiztemperatur von 880°C und einer Energie von 95,6eV (S≈5) dargestellt, in c) bei 115,3eV (S≈5,5). In d) ist der in c) eingezeichnete *Linescan* abgebildet.

gesehen werden, die beobachteten Reflexe haben aber keinen Rotationswinkel. Ein Ausschnitt eines *Linescans*, der bei 95,3eV (S≈5) aufgenommen wurde, zeigt, dass sich auf der Verbindungsgeraden zwischen der Reflexen (00) und (10) drei zusätzliche Reflexe befinden (zu sehen in d), die zusätzlichen Reflexe sind mit roten Linien eingezeichnet. Der mittlere der Reflexe konnte im zweidimensionalen Beugungsbild nicht aufgelöst werden. Die Überstruktur kann daher als (4x4)-Struktur identifiziert werden. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um die Bixbyite-Phase des cub-Ce_2O_3 handelt (vgl. Kapitel 3.2).

5.3.5 (2x2)+($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Struktur

Nach Heizen bei 930°C bildet sich eine Überstruktur aus. Diese kann als Überlagerung einer (2x2)-Struktur und einer ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Struktur beschrieben werden. Diese Struk-

tur trat immer im Zusammenhang einer siber-glänzenden Verfärbung der Probe auf. Eine

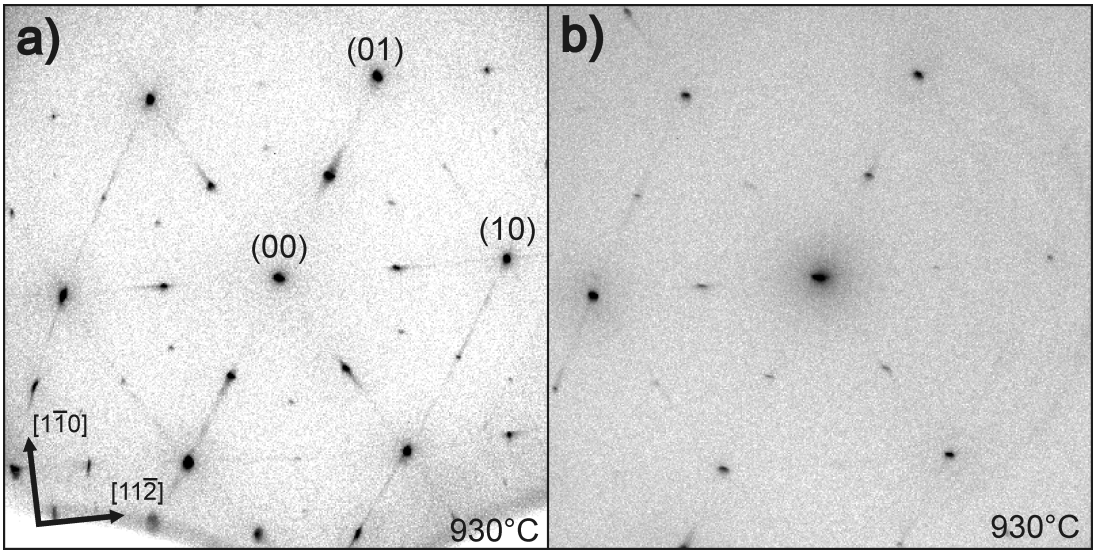

Abbildung 5.14: Beugungsbilder, aufgenommen bei a) 59,3eV(S≈4) und b) 115,3eV(S≈5,5). Zu sehen ist eine (2x2)+($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)-Struktur, in b) sind zusätzliche Ringe zu erkennen.

Auswahl der Messergebnisse ist in Abb. 5.14 dargestellt. In a) sind sehr scharfe Hauptreflexe zu sehen. Zusätzlich ist eine Überstruktur mit scharfen Reflexen zu erkennen, die Überstruktur zeigt alle Reflexe einer (2x2)+($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Struktur. Der diffuse Untergrund ist sehr gering. In b) sind scharfe Hauptreflexe zu erkennen. Die (2x2)-Reflexe sind zu erkennen, jedoch nicht die ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Struktur. Zusätzlich sind schwache Ringe im Beugungsbild zu erkennen, die aber nur auf einer Hälfte des Beugungsbildes ausgebildet sind. Eine mögliche Deutung dieser Ringe sind Pulverringe, die auf eine polykristalline Struktur hindeuten.
In Referenz [11] konnte bei einer Temperatur von 1050°C gezeigt werden, dass Silizium an die Oberfläche segrigiert. Daher ist es möglich, dass die Überstruktur keine Überstruktur des Ceroxids, sondern die Folge eines Cer-Silizium-Sauerstoff-Gemisches ist.
In Referenz [21] wurde eine (2x1)+($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Überstruktur einer $CeSi_x$-Schicht auf Si(111) beobachet. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich bei der beobachtete Struktur um diese handelt.

5.4 Einfluss der Heizdauer

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Heizdauer neben der Heiztemperatur einen Einfluss auf die Morphologie und die auftretenden Überstrukturen hat.
Um diesen Einfluss abzuschätzen wurde nun eine Probe bei den Temperaturen 550°C 14 Stunden, bei 700°C 22 Stunden und bei 750°C für 15 Stunden geheizt. Die Heizdauern wurden so gewählt, da nach dieser Zeit keine weitere Veränderung des Beugungsbildes zu erkennen war. Die Heizzyklen wurden mehrmals pausiert, um SPA-LEED-Messungen durchführen zu können.

5.4.1 550°C Heiztemperatur

Um zu prüfen, ob eine kritsche Temperatur von 660°C nötig ist um die Iota-Phase auszubilden, wie bisher angenommen wurde, wurde die Probe nach der Plasmierung bei einer Temperatur von 550°C geheizt. In Abb. 5.15 ist eine Auswahl von Messungen bei einer Energie von 95,3eV (S≈5) aufgeführt. Das Beugungsbild d) ist um einen Winkel von ca. 10° rotiert, was einem Verrutschen der Probe während des Heizens zu verschulden ist. In a) ist zu sehen, dass nach 30 Minuten Heizen eine ausgeprägte Dreizähligkeit des

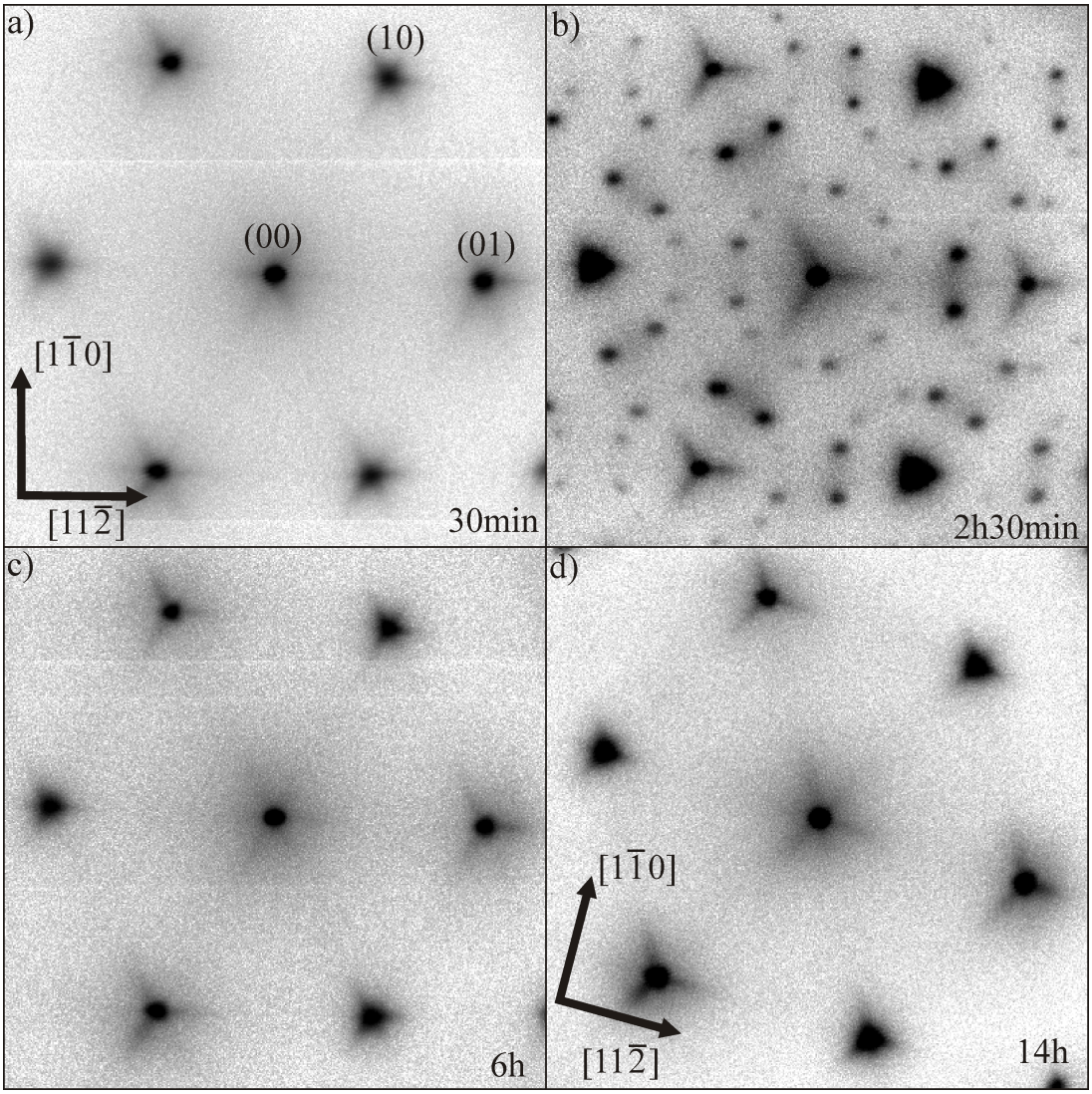

Abbildung 5.15: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Heizdauer bei einer Temperatur von 550°C. Die Bilder sind bei 95,3eV(S≈5) aufgenommen worden. Nach a) 30 Minuten, b) 2,5 Stunden, c) 6 Stunden und d) 14 Stunden des Heizens. Der Kontrast wurde identisch gewählt.

Beugungsbildes und der Reflexform vorliegt. Dies deckt sich mit Messungen aus den vorrangegangenen Reihen. Nach längerem Heizen bildet sich die $(\sqrt{7}\text{x}\sqrt{7})\text{R}19,1°$-Struktur aus, wobei die Ausprägung der Überstruktur bis zu einer Heizdauer von 2,5 Stunden zu-

nimmt (b). Längers Heizen bewirkt ein langsames Verschwinden der Überstruktur, bis sie nach 6 Stunden vollständig verschwunden ist (c). Nach dieser Heizdauer bewirkt auch längeres Heizen keine weitere Veränderung des Beugungsbildes (d).

5.4.2 700°C Heiztemperatur

Um zu testen, ob auch die ($\sqrt{27}$x$\sqrt{27}$)R30°-Struktur durch längere Heizdauer bei geringeren Temperaturen als 850°C erzeugt werden kann, wurde die Probe nun bei 700°C über einen Zeitraum von 22 Stunden erhitzt. Ein Verlauf des Beugungsbilds in Abhängigkeit der Heizdauer ist in Abb. 5.16 dargestellt. Im Vergleich zum Heizen bei 550°C ist auffällig,

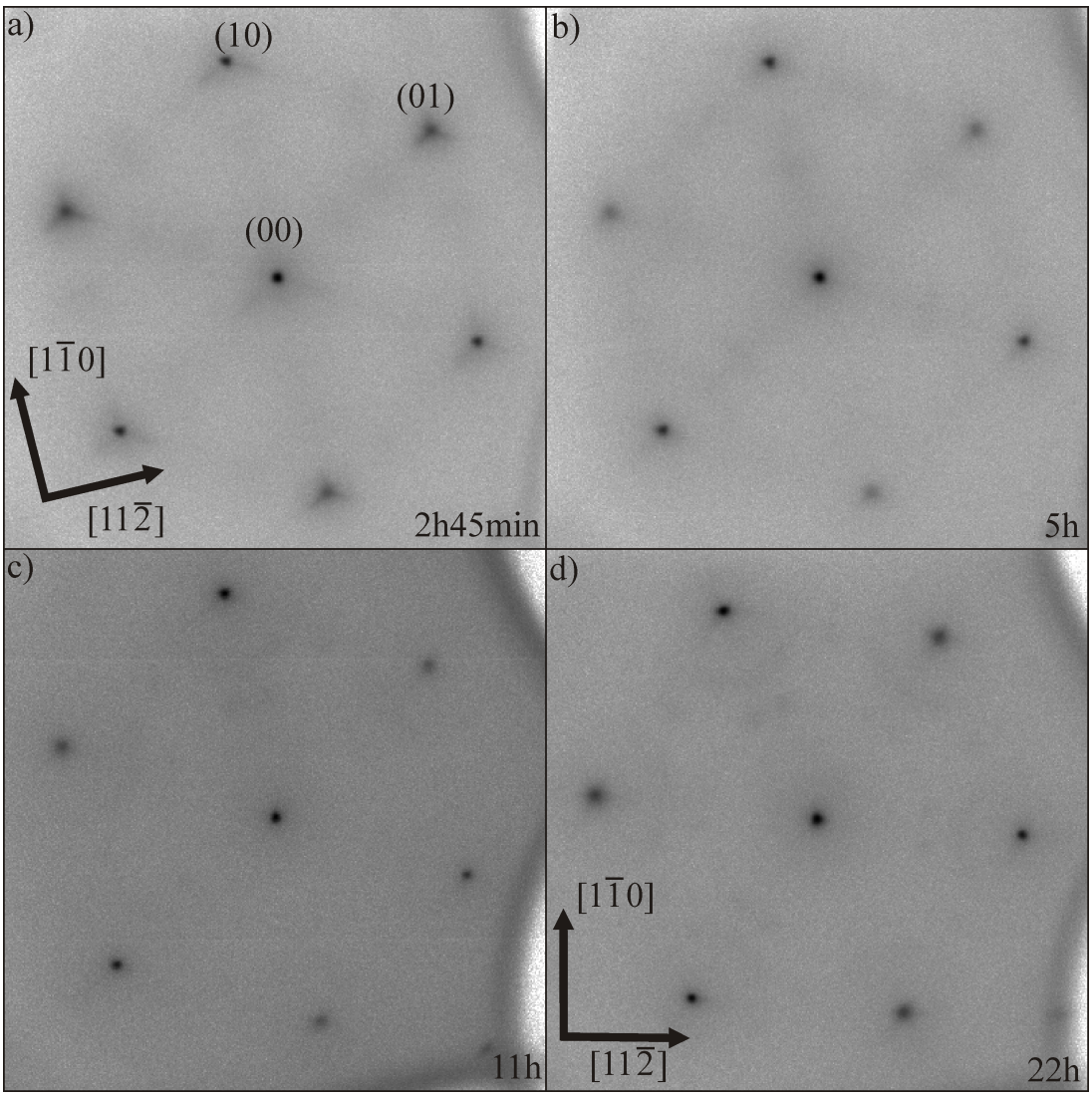

Abbildung 5.16: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Heizdauer bei einer Temperatur von 700°C, die Bilder sind bei 59,3eV aufgenommen worden. Nach a) 2 Stunden und 45 Minuten, b) 5 Stunden, c) 11 Stunden und d) 22 Stunden des Heizens. Der Kontrast wurde identisch gewählt.

dass die Dreizähligkeit der Reflexform bereits nach 2 Stunden und 45 Minuten deutlich zurückgegangen ist. Durch längeres Heizen kann diese noch weiter reduziert werden, eine geringe Dreizähligkeit der Reflexform ist aber auch nach 22 Stunden des Heizens weiterhin vorhanden. Der Untergrund verändert sich durch längers Heizen kaum, die Heizdauer hat also keinen messbaren Einfluss auf die Defektdichte. In a) sind schwache Beugungsreflexe zu erkennen, die der $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})\mathrm{R}19,1°$-Struktur zugewiesen werden können. In 5, 11 und 22 Stunden sind diese Reflexe noch schwach verhanden, ihre Intensität nimmt aber ab. Bei genauer Betrachtung fallen in b), c) und d) weitere Reflexe auf, die der $(\sqrt{27}\mathrm{x}\sqrt{27})\mathrm{R}30°$-Struktur zugewiesen werden können. Diese Reflexe liegen auf einem Kreis um den Zentrale Reflex mit dem halben Radius des Abstandes von zwei Hauptreflexen.
Es ist damit gezeigt, dass die $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})\mathrm{R}19,1°$-Struktur und die $(\sqrt{27}\mathrm{x}\sqrt{27})\mathrm{R}30°$-Struktur als koexistente Phasen auftreten können.

5.4.3 750°C Heiztemperatur

Der Einfluss einer Heizdauer von bis zu 15 Stunden bei 750°C ist in Abb. 5.17 zu sehen. Auffällig ist, dass der Untergrund mit steigender Heizdauer zunimmt. In a) sind schwache Reflexe der $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})\mathrm{R}19{,}1°$-Überstruktur und der $(\sqrt{27}\mathrm{x}\sqrt{27})\mathrm{R}30°$-Überstruktur zu sehen. Diese nehmen in b) und c) ab und sind in d) gar nicht mehr zu erkennen. Die Reflexform der Grundstruktur verändert sich während der ersten vier Stunden des Heizen nicht, nach 15 Stunden aber ist zusätzlich zu einem deutlich erhöhten Untergrund auch eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der Grundstrukturreflexe zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die laterale Ordnung reduziert ist. In vorangegangenen Messreihen wurde dies bei Temperaturen ab 870°C beobachtet.

5.5 Diskussion der Messergebnisse

Eine 250 nm dicke CeO_2(111)-Schicht (kubisch) mit Si(111) als Substrat wurde sukzessive im Bereich von 500°C bis 930°C unter UHV-Bedingungen erhitzt. Änderungen der Oberflächenmorphologie wurden mit SPA-LEED-Untersuchungen untersucht. In diesen Temperaturbereich konnte eine Dreizähligkeit der Intensitätsverteilung beobachtet werden, was auf eine kubische Kristallstruktur zurückzuführen ist.
Zusätzlich konnte eine dreieckige Reflexform beobachtet werden, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Dies lässt auf Facetten auf der Oberfläche schließen, die durch den Heizprozess verringert werden. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die mittlere Terrassenbreite $< \Gamma >$ mit steigender Temperatur größer wird.
Bei einer Temperatur von 660°C konnte eine $(\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7})\mathrm{R}19,1°$-Überstruktur in zwei Domänen stabilisiert werden. Durch periodische Anordnung von Sauerstoffvakanzen, kann ausgehend von der Fluoritstruktur eine Oberflächenstruktur der (111)-Ebene abgeleitet werden (vgl. 5.3.2), deren Beugungsbild der $\sqrt{7}\mathrm{x}\sqrt{7}\mathrm{R}19,1°$-Struktur entspricht. In [11] konnte gezeigt werden, dass diese Überstruktur, einer Stöchiometrie von $CeO_{1,71}$ entspricht. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich hierbei um die Iota-Phase handelt, die von Kümmerle et al. mit Neutronenstreuung am Einkristall nachgeweisen werden konnte [13].

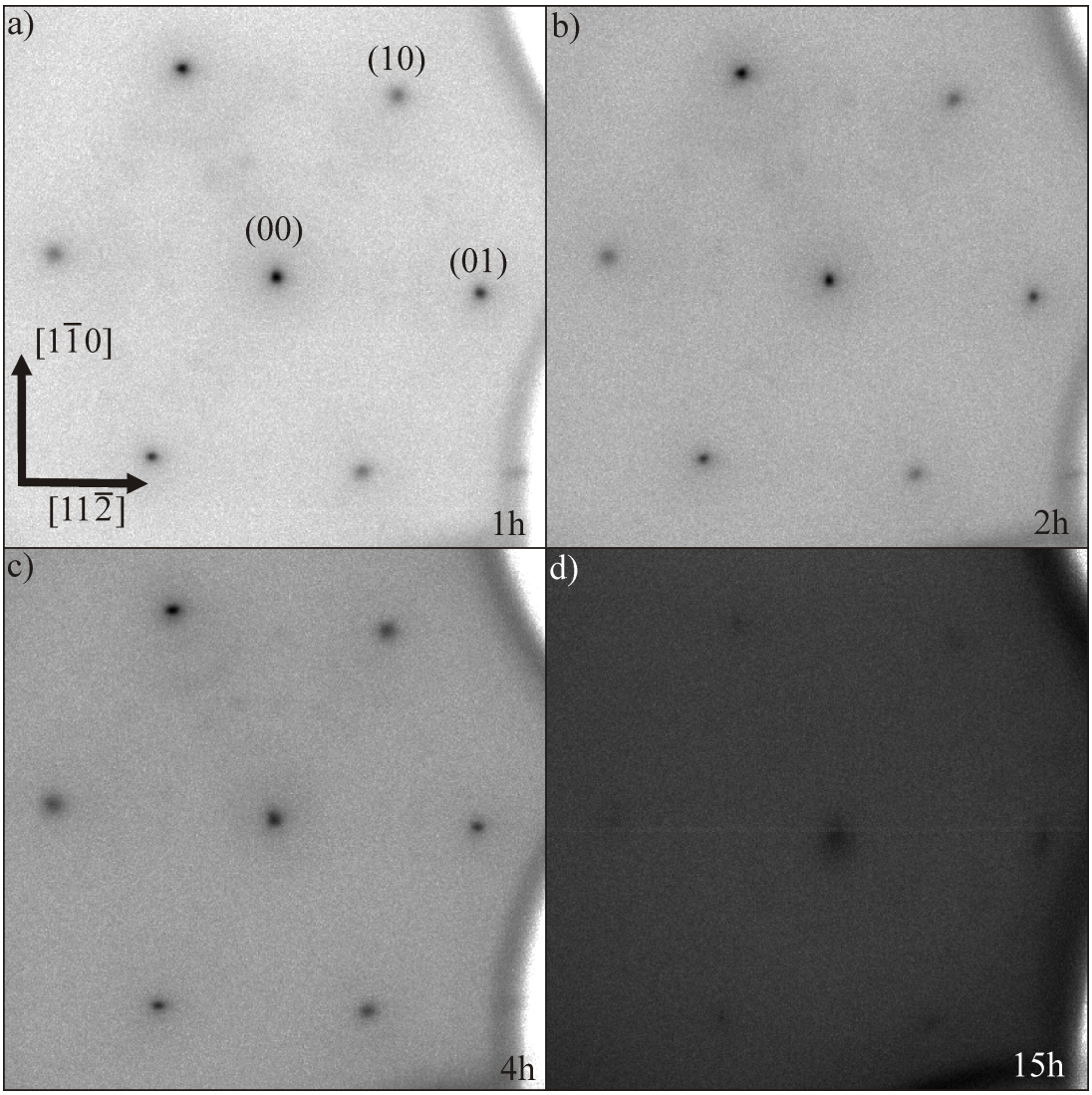

Abbildung 5.17: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Heizdauer bei einer Temperatur von 750°C, die Bilder sind bei 59,3eV aufgenommen worden. Nach a) 1 Stunde b) 2 Stunden und 30 Minuten c) 4 Stunden und d) 15 Stunden des Heizens. Der Kontrast wurde identisch gewählt.

Bei einer Temperatur von 860°C konnte eine ($\sqrt{27}$x$\sqrt{27}$)R30°-Überstruktur beobachtet werden, welche keiner Ceroxid-Phase zugeordnet werden konnte. Ihre Stöchiometrie konnte in dem Bereich von $CeO_2{-}\delta$, mit $0,29 < \delta < 0,5$ eingegrenzt werden, da sie im Heizprozess zwischen Iota-Phase und der Bixbyite-Stuktur des Ce_2O_3 beobachtet worden ist und wir eine monotone Abnahme des Sauerstoffgehalts vorliegt [11].
Weiterhin konnte bei einer Temperatur von 880°C eine (4x4)-Struktur stabilisiert werden. Diesem Beugungsbild kann eine Oberflächeneinheitszelle zugeordnet werden, die ca. 16 mal so groß ist wie die der (1x1)-Struktur des CeO_2 und ist damit die Bixbyite-Struktur des kubischen Ce_2O_3. Damit findet ein Reduktionsverlauf der Probe von kubischen CeO_2 über kubisches Ce_7O_{12} hin zu kubischen Ce_2O_3 statt.
Heizen bei 930°C führt zu einer (2x1)+($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Überstruktur, XPS-Messungen konn-

ten zeigen, dass bei diesen Temperaturen Silizium an die Oberfläche segrigiert [11]. Es ist daher zu vermuten, dass es sich hierbei nicht um eine Überstruktur des Ceroxids handelt, was auch nicht zu erwarten ist, da mit der Bixbyite-Phase bereits die geringste Oxidationsstufe des Ceroxids erreicht ist. Es ist daher zu vermuten, dass es sich hierbei um die $CeSi_x$-Struktur handelt die in [21] beobachtet wurde.
Weiterhin wurde der Einfluss der Heizdauer auf die Oberflächenmorphologie und die auftretenden Überstrukturen untersucht. Hierbei konnte die Iota-Phase bereits bei einer Temperatur von 550°C erzeugt werden und Fragmete der $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Überstruktur bei 700°C. Außerdem konnte eine Abnahme der kristallinen Ordnung bei einer Temperatur von 750°C beobachtet werden, was ca. 120°C geringer ist als in den vorherigen Reihen. Weiterhin konnte in dieser Reihe nachgewiesen werden, dass Iota-Phase und die $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Überstruktur als koexistente Phasen an der Oberfläche existieren können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenmorphologie dünner Ceroxidfilme ($CeO_2(111)$) auf Si(111) untersucht. Hierfür wurden die Proben im UHV sukzessive im Bereich von RT-930°C für jeweils 30 Minuten erhitzt und nach dem Heizen mit SPA-LEED untersucht. Hierbei konnte eine Facettierung der Oberfläche festgestellt werden, die bei steigender Temperatur abnahm. Anhand von Halbwertsbreitenanalysen konnte eine mittlere Terrassengröße abgeschätzt werden, welche zwischen 5nm und 18nm liegt und mit steigender Temperatur größer wird.
Zur Verbesserung der Oberflächenqualität, durch Verringerung der Defekt- und Sauerstoffvakanzendichte, wurden einige der Proben mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Hierbei konnte anhand der Beugungsbilder eine wesentlich geringere Untergrundintensität beobachtet werden, was zeigt, dass die Defektdichte verringert wurde.
Weiterhin wurden vier Überstukturen bei verschiedenen Heiztemperaturen gemessen. Die ab einer Heiztemperatur von 660°C auftretende $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1°$-Struktur kann der Iota-Phase(Ce_7O_{12}) zugeordnet werden. Die nach 880°C auftretende (4x4)-Struktur kann der Bixbyite-Struktur des Ce_2O_3 zugeordnet werde. Der $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Struktur, die nach Heizen bei 860°C auftritt, kann keiner aus dem Bulkphasendiagramm bekannte Phase zugeordnet werden. Durch weiteres Heizen bildet sich eine aus der Literatur bekannte Überlagerung von (2x1)-Struktur und $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$-Struktur aus [21].
Da die Änderungen der Reflexform bei verschiedenen Serien bei unterschiedlichen Temperaturen aufrat wurde der Einfluss der Heizdauer auf die Oberflächenmorphologie und die auftretenden Überstrukturen untersucht, indem eine Probe bei deutlich verlängerter Heizdauer untersucht wurde. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1°$-Struktur bereits bei 550°C auftritt, wenn die Heizdauer auf zwei Stunden erhöht wird. Nach dem Heizen bei 700°C konnte ebenfalls die $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Struktur nach zwei Stunde des Heizens stabilisiert werden. Außerdem konnte bei dieser Temperatur eine deutliche Verringerung der Dreizähligkeit der Reflexform beobachtet werden, für die bei den vorangegangenen Messreihen deutlich höhere Temperaturen benötigt wurden. Die Heizdauer ist daher ein wichtiger Parameter für die Oberflächenmorphologie und die auftretenden Überstrukturen und muss daher in zukünftigen Messungen berücksichtigt werden.
Für weitere Untersuchungen wäre eine Stöchiometriebestimmung der $(\sqrt{27}x\sqrt{27})R30°$-Struktur durch XPS vielversprechend. Außerdem wäre die Untersuchung von geringeren Schichtdicken sinnvoll, da so der Einfluss der Heizdauer vernachlässigbar wird, da das thermodynamische Gleichgewicht schneller erreicht wird.

Literaturverzeichnis

[1] Frangoul, A. G., K. B. Sundaram und P.F. Wahid: *The fabrication of metal-oxide-semiconductor transistors using cerium dioxide as a gate oxide material.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 15:52–56, 1991.

[2] Kwo j., m. Hong, B. Busch, D. A. Muller, Y. J. Chabal, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, B. Yang, P. Ye, H. Gossmann, A. M. Sergent, K. K. Ng, J. Bude, W. H. Schulte, E. Garfunkel und T. Gustafsson: *Advances in high k gate dielectrics for Si and III− V semiconductors.* Journal of Crystal Growth, 251:645–650, 2003.

[3] Maricle, D.L., T.E. Swarr und S. Karavolis: *Enhanced ceria - a low-temperature SOFC electrolyte.* Solid State Ionics, 52:173, 1992.

[4] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler: *A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis.* Surface Science, 1986.

[5] Gevers, S.: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten.* Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.

[6] Bruns, D.: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Prasodymoxidschichten auf Si(111).* Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.

[7] Hove, M. A. Von, W. H. Weinberg und C. M. Chan: *Low−Energy Electron Diffraction*, Band 6. Springer, 1986.

[8] Wollschläger, J.: *Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochinduzierten Metallflächen.* Dissertation, Universität Hannover, 1990.

[9] Gevers, S.: *Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces.* Dissertation, Universität Osnabrück, 2010.

[10] Takayanagi, K., Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi: *Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy.* Journal of Vacuum Science & Technology A, 1985.

[11] Schuckmann, O.: *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten.* Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2012.

[12] Ray, S.P., A.S. Nowick und D.E. Cox: *X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide.* Journal of Solid State Chemistry, 15:344, 1975.

[13] Kümmerle, E.A und G. Heger: *The Structures of* $C - Ce_2O_{3+\delta}, Ce_7O_{12}$, *and* $Ce_{11}O_{20}$. Journal of Solid State Chemistry, 147:485–500, 1999.

[14] Adachi, G. und N. Imanaka: *The Binary Rare Earth Oxide.* Chemical Reviews, 98:1479, 1998.

[15] Flege, J.I., B. Kaemena, S. Gevers, F. Bertram, T. Wilkens, D. Bruns, J. Bätjer, T. Schmidt, J. Wollschläger und J. Falta: *Silicate-free growth of high-quality ultrathin cerium oxide films on Si(111).* Physical Review B, 84:235418, 2011.

[16] Zarraga-Colina, J., R. M. Nix und H.Weiss: *Growth, Structure, and Stability of Ceria Films on Si(111) and the Application of CaF2 Buffer Layers.* The Journal of Physical Chemistry B, 109:10978, 2005.

[17] Zoellner, M. H., J. Dabrowski, P. Zaumseil, A. Giussani, M. A. Schubert, G. Lupina, H. Wilkens, J. Wollschläger, M. Reichling und M. Bäumer: *Stacking behavior of twin-free type-B oriented CeO_2(111) films on hexagonal Pr_2O_3(0001)/Si(111) systems.* Physical Review B, 85:035302, 2012.

[18] Gschneidner, K.A., G.R. Choppin L. Eyring und G.H. Lander: *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, Band 18. North-Holland, 1994.

[19] Schroeder, T., L. Lee, L. Libralesso, I. Joumard und J. Zegenhagen: *Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial Pr_2O_3 films on Si(111).* Applied Physics, 97:074906, 2005.

[20] Schaefer, A., T. Schroeder, G. Lupina, Y. Borchert, J. Dabrowski, Ch. Wenger und M. Bäumer: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxid films on Si(1 1 1): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts.* Surface Science, 601:1473–1480, 2007.

[21] Manke, I., h. j. Wen, A. Bauer und M. DähnePrietsch: *Formation of the CeSix/Si(111) interface.* Journal of Vacuum Science and Technology B, 1995.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei alle bedanken, die mich beim Erstellen dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich hierbei bei **Prof. Dr. Wollschläger** bedanken, der mir diese Arbeit ermöglicht hat und bei aufkommenden Fragen immer eine Hilfe war.

Henrik Wilkens möchte ich für die hervorragenden Betreuung dieser Arbeit, für die Geduld und Hilfsbereitschaft meine fachlichen und experimentellen Fragen zu beantworten und für die Korrektur dieser Arbeit danken.

Weiterhin möchte ich der ganzen Arbeitsgruppe 'Dünne Schichten und Grenzflächen' für die Aufnahme in die AG und die freundliche Arbeitsatmosphäre danken. Hierbei seinen besonders **Olga Schuckmann**, **Henrik Wilkens** und **Gregor Steinhoff** erwähnt, mit denen ich während dieser Zeit ein Büro geteilt habe. **Daniel Bruns** und **Sören Lindemann** danke ich für die Korrektur dieser Arbeit.

Ein herzlicher Danke gilt natürlich auch meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Bachelorarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen sind kenntlich gemacht.

Osnabrück, 13. März 2013

Robert Oelke