
Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen

Diplomarbeit

**Alexander Knobeler
Fachbereich Physik**

Universität  Osnabrück

17. November 2010

Hiermit versichere ich, diese Diplomarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Osnabrück, den 17. November 2010

(Alexander Knobeler)

*When everything seems to be going against you,
remember that the airplane takes off against the wind, not with it.*

HENRY FORD (1863 - 1947)
Founder of the Ford Motor Company

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Kristallgitter und Oberflächen	3
2.2. Der reziproke Raum	5
2.3. Beugung - Grundlagen	6
2.4. Röntgenbeugung	9
2.4.1. kinematische Beugungstheorie	9
2.4.2. Streuung an einem Elektron	10
2.4.3. Streuung an einem Atom	10
2.4.4. Streuung an einer Einheitszelle	10
2.4.5. Beugung am Einkristall	11
2.4.6. Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall	13
2.4.7. Beugung am halbumendlichen Kristall	13
2.5. Elektronenbeugung an Oberflächen	14
2.5.1. kinematische Elektronenbeugung	14
2.5.2. Streuphase	16
2.6. Der Auger-Effekt	16
2.7. Röntgenreflektometrie	18
3. Materialsystem	23
3.1. Das Substrat: Si(111)	23
3.2. Das Adsorbat: Praseodymoxid	24
3.2.1. Oberflächenstruktur beim Wachstum auf Si(111)	26
3.3. Bor-Passivierung	27
4. Experimentelle Grundlagen und Messdurchführung	31
4.1. Aufbau der UHV-Kammer	31
4.1.1. Erzeugung des Ultrahochvakuums	32
4.1.1.1. Funktionsweise einer Ionengetterpumpe	33
4.2. Probenpräparation	34
4.2.1. Präparation des Substrats	34
4.2.2. Funktionsweise des Molekularstrahlverdampfers	36
4.2.3. Bor-Passivierung	37
4.2.4. Vortempern des Praseodymoxids	37
4.2.5. Aufdampfen der Praseodymoxidschicht	40
4.2.6. Aufdampfen der amorphen Silizium-Schutzschicht	41
4.3. Charakterisierung mit SPA-LEED und AES	41
4.3.1. Das SPA-LEED-Instrument	41
4.3.2. Das Auger-Elektronen-Spektroskop	44
4.4. Messaufbau am HASYLAB	45
4.4.1. Erzeugung von Synchrotronstrahlung	45
4.4.2. Die Beamlines BW2 und W1 am HASYLAB	46

5. Messergebnisse und Diskussion	49
5.1. Variation der Substrattemperatur	49
5.1.1. SPA-LEED-Beugungsbilder	49
5.1.2. AES-Spektren	51
5.1.3. Verschmutzungen der Oxidschicht	54
5.1.4. XRR-Messungen	55
5.1.4.1. Manueller Fit der Mythen-Zeile bei XRR-Messungen	57
5.1.5. XRD-Messungen	59
5.1.6. Fazit der Temperaturvariation	62
5.2. Variation der Schichtdicke	63
5.2.1. SPA-LEED-Beugungsbilder	63
5.2.2. AES-Spektren	65
5.2.3. XRR-Messungen	66
5.2.4. XRD- und GIXRD-Messungen	69
5.2.5. Fazit der Schichtdickenvariation	77
6. Zusammenfassung und Ausblick	79
A. Anhang - Umbau- und Instandsetzungsarbeiten	81
A.1. Manipulatorumbau	81
A.2. Instandsetzung der Ionengetterpumpe	81
A.3. Instandsetzung der SPA-LEED-Apparatur	84
Literatur	95
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	99

1. Einleitung und Motivation

Seltene Erdoxide stehen seit einiger Zeit verstärkt im Blickpunkt der Forschung. Es werden Anwendungen unter anderem in der Mikroelektronik und der heterogenen Katalyse diskutiert [1, 2].

In der Mikroelektronik sind insbesondere ultradünne Schichten aus seltenen Erdoxiden als Zwischenschicht bei der Integration von alternativen Halbleitermaterialien wie Germanium (**Germanium On Insulator, GOI**) oder Galliumarsenid auf Silizium interessant. Diese Materialien sind dem in der Halbleiterindustrie dominierenden Silizium in einigen elektrischen Eigenschaften wie beispielsweise der Elektronenmobilität überlegen [3], sind jedoch vergleichsweise teuer herzustellen. Das Ziel der Forschung ist es, die Integration verschiedener alternativer Halbleitermaterialien in die bestehende Silizium-Plattform und damit die Konstruktion eines „System On Chip“ (SOC) zu ermöglichen. Für zukünftige Entwicklungen in diesem Bereich ist besonders Praseodymoxid interessant, da es auf Silizium(111) mit einer sehr geringen Gitterfehlanpassung kristallin aufwächst. Darüber hinaus weist es gute elektrische Isolationseigenschaften und eine große dielektrische Konstante auf, die beispielsweise für die Verwendung als Gate-Material in Feldeffekttransistoren nötig ist [4].

Aufgrund ihrer hohen Sauerstoffmobilität und der Selektivität für C₂-Verbindungen sind seltene Erdoxide außerdem im Bereich der heterogenen Katalyse einsetzbar. So kann beispielsweise Ethen, welches in der Kunststoffherstellung verwendet wird, statt aus Erdöl durch Katalyse aus Methan an einer Natrium-dotierten Praseodymoxidoberfläche gewonnen werden [5]. Für das Verständnis der Katalyseprozesse ist ein vereinfachtes 2D-Modellsystem in Form einer dünnen Praseodymoxidschicht auf Silizium (111) hilfreich [6].

Die Untersuchung der Grenzfläche zwischen Oxid und Silizium und eventueller Zwischenschichten („Interfaces“) ist für jede dieser Anwendungen von großer Bedeutung, da sich die Eigenschaften dieser Grenzfläche direkt auf das Schichtwachstum auswirken. Ein amorphes Interface verändert insbesondere die dielektrischen Eigenschaften der Schicht [7]. In dieser Arbeit soll die Epitaxie von Praseodymoxid auf zuvor mit Bor passivierten Si(111)-Substraten untersucht werden. Ziel der Passivierung ist die Vermeidung einer Interfacebildung. Es werden Oxidschichten unterschiedlicher Dicke bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Zur Charakterisierung der hergestellten Schichten kommt niederenergetische Elektronenbeugung (**Low Energy Electron Diffraction, LEED**), AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES), Röntgenbeugung (**X-Ray Diffraction, XRD**) und Röntgenreflektometrie (**X-Ray Reflectometry, XRR**) zum Einsatz.

In Kapitel 2 werden zu Beginn zunächst die für das Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen vorgestellt. Darauf folgt ein kurzer Überblick über das Materialsystem in Kapitel 3 und eine Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten und Präparationsmethoden in Kapitel 4. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und diskutiert. Eine kurze Zusammenfassung der Resultate und ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen schließen die Arbeit ab.

2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Konzepte vorgestellt.

2.1. Kristallgitter und Oberflächen

Ein Volumenkristall wird in der Festkörperphysik durch ein Gitter und eine Basis beschrieben. Das Gitter eines dreidimensionalen Kristalls wird dabei durch drei Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 definiert, so dass eine Verschiebung des Gitters vom Punkt \vec{R} nach \vec{R}' der Form

$$\vec{R}' = \vec{R} + n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + k\vec{a}_3 \text{ mit } n, m, k \in \mathbb{Z}_0 \quad (2.1)$$

wieder das exakt gleiche Gitter ergibt. Die Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 bezeichnet man als primitive Gittervektoren. Das Gitter ist also eine Menge von Punkten, die sich durch Beziehung 2.1 aufeinander abbilden lassen. Die physikalische Kristallstruktur wird gebildet, indem jeder Gitterpunkt mit einer Basis verknüpft wird. Die Basis besteht aus einer bestimmten Anzahl Atomen und ist für jeden Gitterpunkt identisch in Zusammensetzung und Orientierung (im einfachsten Fall ein einziges Atom direkt am Gitterpunkt, einatomige Basis). Das von den primitiven Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 aufgespannte Volumen wird auch Einheitszelle genannt. Die Einheitszelle mit dem kleinsten möglichen Volumen heißt primitive Einheitszelle.

Analog zum dreidimensionalen Kristallgitter lässt sich das zweidimensionale Oberflächengitter durch zwei Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschreiben. Es gilt die Beziehung

$$\vec{R}' = \vec{R} + n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \text{ mit } n, m \in \mathbb{Z}_0. \quad (2.2)$$

Um die Struktur einer Kristalloberfläche zu beschreiben, wird analog zum Volumen ein zweidimensionales Gitter und eine Basis verwendet. Die von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Fläche ist die Oberflächeneinheitszelle.

Entsprechend dieser Definition des Kristallgitters gibt es eine begrenzte Anzahl unterschiedlicher Gittertypen, welche nach ihrem Entdecker BRAVAIS-Gitter genannt werden. Für den dreidimensionalen Raum existieren vierzehn BRAVAIS-Gitter, während für den zweidimensionalen Fall nur fünf verschiedene BRAVAIS-Gitter möglich sind (Abbildung 2.1).

Durch Rekonstruktion kann die Struktur der Oberfläche in einen energetisch günstigeren Zustand geändert werden. Sie weist dann eine andere Ordnung auf, als ein reiner Schnitt durch den dreidimensionalen Kristall erzeugen würde. Eine solche Oberflächenstruktur nennt man auch Überstruktur. Dabei ist zwischen der Rekonstruktion der Oberfläche und solchen Oberflächenänderungen zu unterscheiden, die durch aufgebrachtes Material (wie bei der Heteroepitaxie) zustandekommen. Da es sich um ein anderes Material handelt, stellt der letzte Fall streng genommen keine Überstruktur dar, lässt sich aber mit denselben Mitteln beschreiben.

Für die Beschreibung von Überstrukturen auf Oberflächen haben sich zwei äquivalente Nomenklaturen etabliert, die Matrixnotation und die WOOD-Notation. Dies

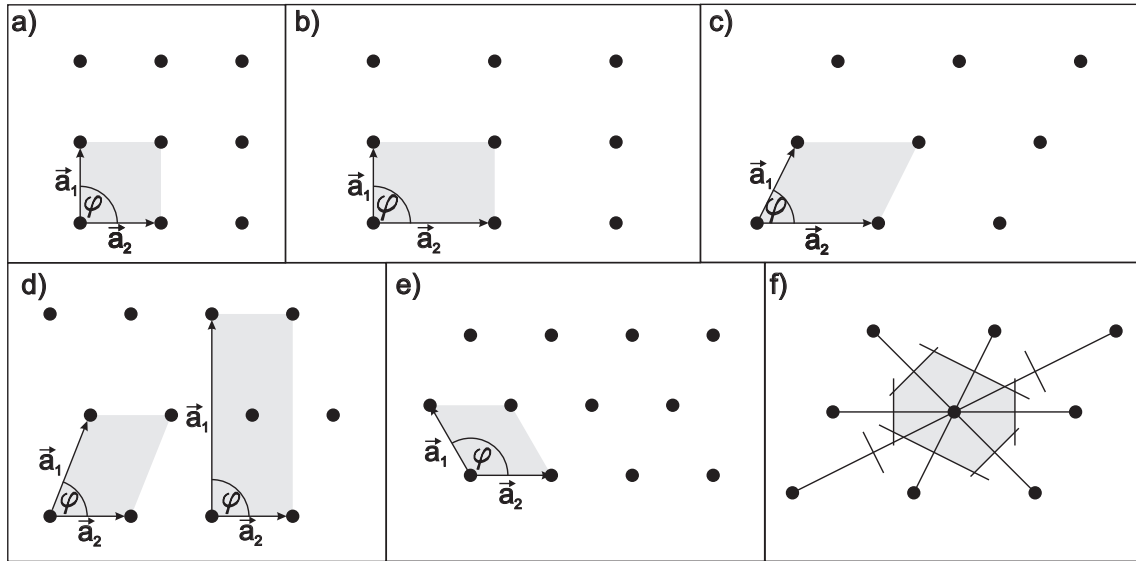


Abbildung 2.1: Die fünf 2D-BRAVAIS-Gitter und die WIGNER-SEITZ-Zelle. a) quadratisch ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$), b) rechtwinklig-primitiv ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$), c) schiefwinklig ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi \neq 90^\circ$), d) rechtwinklig-zentriert (primitive und rechtwinklige Einheitszelle gezeigt), ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$), e) hexagonal ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 120^\circ$), f) Konstruktion der WIGNER-SEITZ-Zelle.

soll exemplarisch an der Struktur der Bor-passivierten Si(111)-Oberfläche gezeigt werden (Abbildung 2.2).

1. Matrixnotation:

Die Gittervektoren der Überstruktur \vec{a}_{1s} , \vec{a}_{2s} und der unrekonstruierten Oberfläche \vec{a}_1 , \vec{a}_2 lassen sich durch die Beziehungen

$$\vec{a}_{1s} = G_{11}\vec{a}_1 + G_{12}\vec{a}_2 \quad (2.3)$$

$$\vec{a}_{2s} = G_{21}\vec{a}_1 + G_{22}\vec{a}_2 \quad (2.4)$$

miteinander verbinden. Die Überstruktur ist dann durch die Matrix

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

vollständig beschrieben. Sind die Matrixelemente rational, ist die Überstruktur in Bezug auf die unrekonstruierte Oberfläche kommensurabel [8]. Für das Beispiel der Bor-passivierten Si(111)-Oberfläche erhalten wir die Matrix

$$G = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

2. WOOD-Notation:

In der WOOD-Notation wird zunächst die prinzipielle Orientierung der Oberfläche mit MILLER-Indizes angegeben, gefolgt von dem Verhältnis der Längen

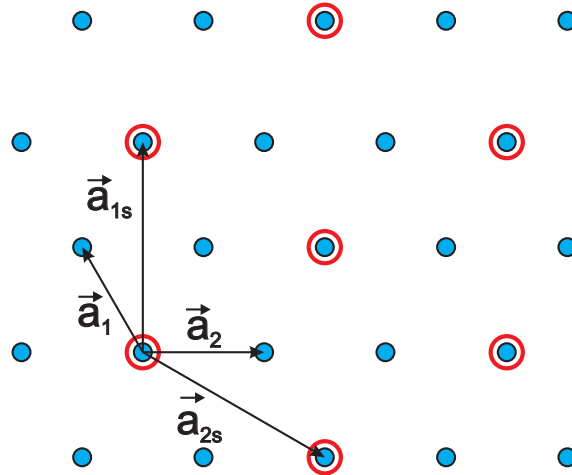


Abbildung 2.2: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Überstruktur auf einem hexagonalen Gitter. Ein-gezeichnet sind die Gittervektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 des Substrats und $\vec{a}_{1s}, \vec{a}_{2s}$ der Überstruktur.

der primitiven Gittervektoren der unrekonstruierten Oberfläche und der Überstruktur und einer eventuellen Rotation der Gittervektoren in Grad. Wird die Oberflächenstruktur von einem Adsorbat hervorgerufen, wird dies zusätzlich durch das Elementsymbol kenntlich gemacht. Allgemein schreibt man also

$$X(hkl) \left(\frac{|\vec{a}_{1s}|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{a}_{2s}|}{|\vec{a}_2|} \right) - R\alpha - Y. \quad (2.7)$$

Dabei sind X das Elementsymbol des Kristalls, (hkl) die Miller-Indizes der Kristalloberfläche, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_{1s}, \vec{a}_{2s}$ die primitiven Gittervektoren der unrekonstruierten Oberfläche bzw. der Überstruktur, α der Drehwinkel der Überstruktureinheitszelle und Y das Elementsymbol des Adsorbats.

Für das Beispiel der Bor-passivierten Siliziumoberfläche erhalten wir folglich

$$\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R30}^\circ\text{-B.}$$

2.2. Der reziproke Raum

Für den Umgang mit Beugungsexperimenten ist es nützlich analog zum realen Kristallgitter ein reziprokes Gitter im reziproken Raum (auch FOURIER-Raum oder k -Raum genannt) einzuführen, denn die Messung eines Beugungsbildes gibt immer einen Ausschnitt dieses reziproken Raumes wieder. Das dreidimensionale reziproke Gitter ist wiederum eine Menge von Punkten, die der Bedingung

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \text{ mit } h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

genügen. Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters sind mit denen des realen Gitters verknüpft über

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3}. \quad (2.9)$$

Für Beugung an Oberflächen reduziert sich das reziproke Gitter auf zwei Dimensionen und es gilt

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* \text{ mit } h, k \in \mathbb{Z}_0 \quad (2.10)$$

und

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}, \quad (2.11)$$

wobei \vec{n} ein Einheitsvektor ist, der senkrecht auf der Oberfläche steht.

Das Skalarprodukt zweier Vektoren aus dem Realraum und dem reziproken Raum ergibt

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Das bedeutet im zweidimensionalen Fall:

- Die Vektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* liegen in derselben Ebene wie die Realraumvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .
- Der Winkel zwischen den reziproken Vektoren ergibt sich aus den Realraumvektoren gemäß

$$\angle(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*) = 180^\circ - \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$$

- Die fünf BRAVAIS-Gitter des Realraums gehen im reziproken Raum in BRAVAIS-Gitter des gleichen Typs über.
- Der Vektor \vec{a}_1^* steht senkrecht auf \vec{a}_2 und \vec{a}_2^* senkrecht auf \vec{a}_1 .
- Ein Realraumvektor der Länge a wird im reziproken Raum auf einen Vektor der Länge $a^* = \frac{2\pi}{a}$ abgebildet und umgekehrt.

Die WIGNER-SEITZ-Zelle beschreibt eine spezielle primitive Einheitszelle (Abbildung 2.1 f)). Ihre Entsprechung im reziproken Raum heißt BRILLOUIN-Zone.

2.3. Beugung - Grundlagen

Beugungseffekte treten immer dann auf, wenn Strahlung auf eine periodische Struktur von Streuzentren trifft und die Wellenlänge der verwendeten Strahlung von der Größenordnung des Abstands der Streuzentren ist. Da sich der interatomare Abstand in Kristallen und Molekülen im Bereich von 1,5 Å bis 4 Å bewegt [9], kommen zur Strukturuntersuchung unter anderem langsame Elektronen (**Low Energy Electron Diffraction, LEED**) mit Energien von 20 eV bis 500 eV (entsprechend 2,7 Å bis 0,5 Å) und Röntgenstrahlen (**X-Ray-Diffraction, XRD**) mit Energien von 3 keV bis 11 keV (entsprechend 4,1 Å bis 1,1 Å) zum Einsatz. Sowohl die Elektronen als auch die Röntgenphotonen wechselwirken dabei mit der Elektronenhülle der Kristallatome. In beiden Fällen wird nur die elastische Streuung ausgenutzt.

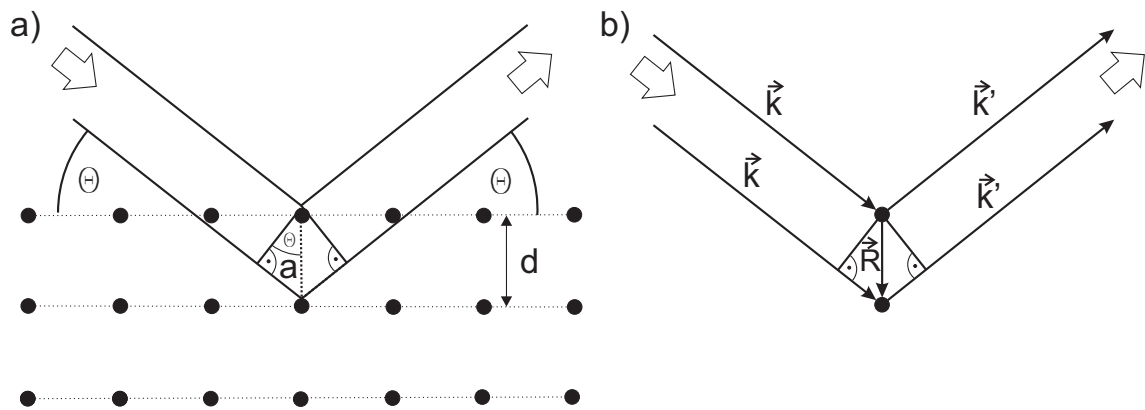


Abbildung 2.3: Skizzen zur BRAGG-Bedingung (a) bzw. LAUE-Bedingung (b) für konstruktive Interferenz bei Beugung an einem Kristall.

In diesem Kapitel wird zunächst allgemein die Streuung einer Welle an einem Kristallgitter betrachtet. Auf die Unterschiede der verwendeten Beugungsmethoden wird anschließend eingegangen.

Für das Auftreten von Interferenzen müssen bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt sein, die man äquivalent durch die Reflexionsbedingung nach BRAGG oder durch die LAUE-Gleichungen ausdrücken kann.

Die Theorie nach BRAGG betrachtet die Reflexion einer ebenen Welle an benachbarten Netzebenen des Kristallgitters mit Abstand d (Abbildung 2.3 a)). Für den Sinus des Einfallswinkels Θ gilt dann

$$\sin \Theta = \frac{a}{d}. \quad (2.13)$$

Für konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied Δx ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Es gilt

$$\Delta x = 2a = n \cdot \lambda \text{ mit } n \in \mathbb{Z}. \quad (2.14)$$

Durch Gleichsetzen von 2.14 und 2.13 erhält man sofort die BRAGG-Bedingung für konstruktive Interferenz

$$2d \sin(\Theta) = n \cdot \lambda \text{ mit } n \in \mathbb{Z}. \quad (2.15)$$

Im Gegensatz dazu betrachtet LAUE die Änderung des Wellenvektors bei der Streuung an zwei benachbarten Streuzentren mit dem realen Gittervektor \vec{R} (Abbildung 2.3 b)). Der Gangunterschied Δx ist dann gegeben durch die Projektionen des Gittervektors auf die Richtung des einfallenden Wellenvektors \vec{k} und des ausfallenden Wellenvektors \vec{k}' . Damit gilt

$$\Delta x = \vec{R} \cdot \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \vec{R} \cdot \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|}. \quad (2.16)$$

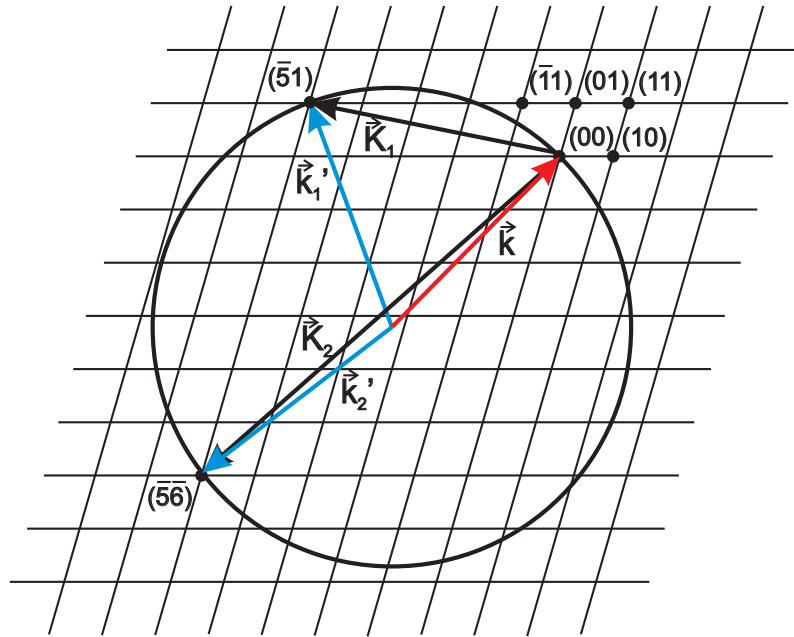


Abbildung 2.4: EWALD-Konstruktion. \vec{k} ist der einfallende Wellenvektor, \vec{k}'_1 sowie \vec{k}'_2 sind gestreute Wellenvektoren. Konstruktive Interferenz tritt ein, wenn die LAUE-Bedingung $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$ erfüllt ist, also anschaulich an den Stellen, an denen die EWALD-Kugel einen Gitterpunkt des reziproken Gitters schneidet.

Auch hier muss für konstruktive Interferenz $\Delta x = n \cdot \lambda$ gelten. Da sich der Betrag der Wellenvektoren aufgrund der Energieerhaltung bei elastischer Streuung nicht ändert, kann er als $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ geschrieben werden. So ergibt sich die Bedingung

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n \Leftrightarrow e^{i\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}')} = 1. \quad (2.17)$$

Der reziproke Vektor $\vec{K} = (\vec{k} - \vec{k}')$ wird auch Streuvektor genannt. Nach LAUE tritt konstruktive Interferenz also immer dann auf, wenn der Streuvektor \vec{K} einem reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} entspricht. Folglich muss gelten

$$(\vec{k} - \vec{k}') = \vec{K} = \vec{G}_{hkl}. \quad (2.18)$$

Bildet man das Skalarprodukt des Streuvektors mit den primitiven Ortsvektoren und berücksichtigt Gleichung 2.12, so erhält man die drei LAUE-Gleichungen

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{K} = 2\pi h \quad (2.19)$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{K} = 2\pi k \quad (2.20)$$

$$\vec{a}_3 \cdot \vec{K} = 2\pi l. \quad (2.21)$$

Eine anschauliche Darstellung der LAUE-Gleichungen liefert die EWALD-Kugel. Zu ihrer Konstruktion betrachten wir der Einfachheit halber die Projektion auf eine zweidimensionale Ebene (Abbildung 2.4). Zunächst wird der Wellenvektor der einfallenden Welle \vec{k} so in das reziproke Gitter eingezeichnet, dass er am Gitterpunkt

(00) endet. Um den Anfangspunkt von \vec{k} , welcher im Allgemeinen nicht mit einem Gitterpunkt zusammenfällt, wird nun ein Kreis mit dem Radius $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ gezeichnet, da bei elastischer Streuung die Energieerhaltung gilt. Die Schnittpunkte der EWALD-Kugel mit den Gitterpunkten geben die Richtungen an, in denen konstruktive Interferenz beobachtet werden kann, da gerade hier Gleichung 2.18 erfüllt ist.

Bis zu dieser Stelle wurden einzelne, punktförmige Streuzentren an den Gitterpunkten angenommen, die Kristallbasis bestand also aus einem einzelnen Elektron. Die Basis eines realen Kristalls besteht jedoch aus mindestens einem Atom (Streuung an mehreren Elektronen) oder sogar mehreren Atomen. Dies wird in den folgenden Kapiteln 2.4 und 2.5 für Röntgenstrahlen und langsame Elektronen diskutiert.

2.4. Röntgenbeugung

Röntgenbeugung (XRD, X-Ray-Diffraction) ist wegen des vergleichsweise geringen Streuquerschnitts und der damit verbundenen hohen Eindringtiefe der Röntgenphotonen eine Methode, die für Untersuchungen an Volumenkristallen geeignet ist. Um die Oberflächensensitivität der Röntgenbeugung zu erhöhen, kann aber zusätzlich bei streifendem Einfall (GIXRD, Grazing Incidence XRD) gemessen werden.

2.4.1. kinematische Beugungstheorie

Um eine möglichst effektive theoretische Beschreibung der Röntgenbeugung und eine effiziente numerische Auswertung zu erreichen, werden drei vereinfachende Annahmen gemacht, die unter dem Begriff der kinematischen Näherung zusammengefasst werden:

- Mehrfach-Streuung wird nicht betrachtet. Das heißt Streuprozesse, bei denen ein Photon an mehr als einem Potenzial gestreut wird, werden vernachlässigt.
- Absorption wird vernachlässigt. Dies bedeutet, dass der einfallende Röntgenstrahl das gesamte Schichtsystem mit der gleichen Intensität beleuchtet. Diese Näherung ist problematisch für größere Schichtdicken und kleine Einfallswinkel und kann daher insbesondere nicht für Betrachtungen des Substrats gelten.
- Brechungseffekte beim Übergang zwischen unterschiedlichen Schichten werden vernachlässigt. Diese Näherung ist für hinreichend große Einfallswinkel $\Theta > 3\Theta_c$ erfüllt, da die Brechung für Röntgenstrahlen verhältnismäßig schwach ist [10]. Nahe des kritischen Winkels der Totalreflexion Θ_c ist diese Näherung jedoch nicht mehr gültig.

Für weitere Erläuterungen zur kinematischen Beugungstheorie siehe auch [10, 11].

Im Folgenden wird nun die Intensität der am Kristallgitter gestreuten Röntgenstrahlung schrittweise hergeleitet.

2.4.2. Streuung an einem Elektron

Die Streuung einer ebenen Welle an einem einzelnen Elektron lässt sich durch die THOMPSON-Formel

$$A(\vec{K}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{R_0} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_e} \quad (2.22)$$

beschreiben. Dabei bezeichnen $A(\vec{K})$ die Amplitude der gestreuten Welle, A_0 die Amplitude der einfallenden Welle, \vec{K} den Streuvektor, \vec{r}_e den Ortsvektor des Elektrons, R_0 den Abstand vom Elektron zum Detektor, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, sowie c die Lichtgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass R_0 im Folgenden immer sehr viel größer ist, als der Abstand der einzelnen Elektronen, kann R_0 als konstant angenommen werden und die Konstanten lassen sich zu einer neuen Konstante C zusammenfassen. Es ergibt sich

$$A(\vec{K}) = A_0 C e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_e}. \quad (2.23)$$

2.4.3. Streuung an einem Atom

Um die Streuung an einem Atom zu berechnen, muss Gleichung 2.23 über die Elektronenverteilung $\rho(\vec{r})$ integriert werden. Man erhält also

$$A(\vec{K}) = A_0 C \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_a + \vec{r})} \quad (2.24)$$

$$= A_0 C f(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_a} \quad (2.25)$$

mit dem Ortsvektor des Atoms \vec{r}_a . Der sogenannte **atomare Formfaktor**

$$f(\vec{K}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad (2.26)$$

die FOURIER-Transformierte der atomaren Elektronenverteilung, lässt sich durch quantenmechanische Näherungsverfahren wie beispielsweise das HARTREE-FOCK-Verfahren bestimmen. Unter der weiteren Annahme einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung hängt der Formfaktor nur noch vom Betrag $K = |\vec{K}|$ des Streuvektors ab und kann näherungsweise durch vier Gaußfunktionen beschrieben werden als

$$f(K) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i (\frac{K}{4\pi})^2} + c. \quad (2.27)$$

Sowohl die Konstanten a_i , b_i und c als auch der Formfaktor selbst sind für verschiedene Atome und Ionen in der Literatur zu finden [12].

2.4.4. Streuung an einer Einheitszelle

Um die Streuamplitude für die Streuung an einer Einheitszelle zu berechnen, wird die Streuamplitude der einzelnen Atome summiert, wobei aufgrund der unterschiedlichen Atompositionen Phasenfaktoren berücksichtigt werden müssen.

So ergibt sich für die Gesamtstreuamplitude einer Einheitszelle aus N Atomen

$$A(\vec{K}) = A_0 C \sum_{j=1}^N f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_n + \vec{r}_j)} \quad (2.28)$$

$$= A_0 C F(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}, \quad (2.29)$$

mit dem **Strukturfaktor**

$$F(\vec{K}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}. \quad (2.30)$$

Die einzelnen Atompositionen $(\vec{r}_n + \vec{r}_j)$ setzen sich dabei zusammen aus der Position der Einheitszelle \vec{r}_n und der relativ dazu gemessenen Atomposition \vec{r}_j .

Die Streuamplitude einer Einheitszelle hängt also im Gegensatz zu der Streuamplitude eines Atoms auch von der Richtung des Streuvektors ab, da für die Einheitszelle keine kugelsymmetrische Anordnung angenommen wird.

2.4.5. Beugung am Einkristall

Die Streuamplitude eines Einkristalls erhält man nun durch die phasenrichtige Überlagerung der Amplituden aller Einheitszellen, wobei für alle Einheitszellen ein einheitlicher Strukturfaktor angenommen wird. Dazu summiert man die N Einheitszellen an den Orten \vec{r}_n und erhält

$$A(\vec{K}) = A_0 C \sum_{n=1}^N F(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.31)$$

Der Faktor

$$g(\vec{K}) = \sum_{n=1}^N e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \quad (2.32)$$

enthält die Information über die Periodizität des Gitters und wird daher **Gitterfaktor** genannt.

Nimmt man zur Vereinfachung an, dass der Kristall quaderförmig ist und sich jeweils um N_1 , N_2 bzw. N_3 Einheitszellen in Richtung der primitiven Einheitsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 erstreckt, so lässt sich Gleichung 2.31 umschreiben zu

$$A(\vec{K}) = A_0 C \frac{1}{N_1 N_2 N_3} F(\vec{K}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{K} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)} \quad (2.33)$$

$$= A_0 C \frac{1}{N_1 N_2 N_3} F(\vec{K}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1 \vec{K} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2 \vec{K} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3 \vec{K} \cdot \vec{a}_3}. \quad (2.34)$$

Die Summen über die Einheitszellen entsprechen der geometrischen Reihe. Der Summenwert einer geometrischen Reihe der Form

$$s_n = \sum_{i=0}^n a_i \text{ mit } \frac{a_{i+1}}{a_i} = q = \text{const. bzw. } a_i = a_0 q^i \quad (2.35)$$

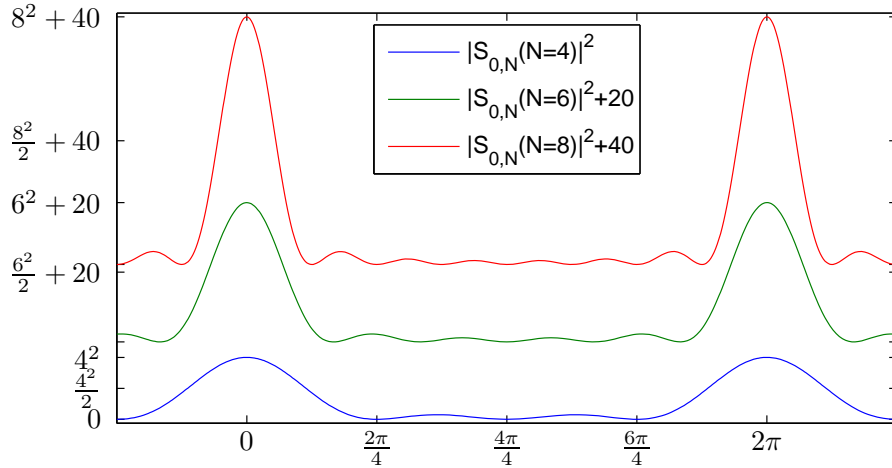


Abbildung 2.5: Die N-Spalt-Funktion 2.38 für $N = 4$, $N = 6$ und $N = 8$. Die Hauptmaxima bei $x = 0$ und $x = 2\pi$ besitzen eine Halbwertsbreite von $\frac{2\pi}{N}$, sowie eine Intensität von N^2 . Der Abstand der $(N - 2)$ Nebenmaxima beträgt ebenfalls $\frac{2\pi}{N}$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Graphen für $N = 6$ und $N = 8$ jeweils um 20 abgesetzt.

lässt sich nach [13] schreiben als

$$s_n = a_0 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}. \quad (2.36)$$

Setzt man $a_0 = 1$, $n = N - 1$ und $q = e^{ix}$ und benutzt die Abkürzung $x = \vec{K} \cdot \vec{a}_i$, gilt damit für die Summen aus Gleichung 2.33

$$S_{0,N}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} = \frac{1 - e^{iNx}}{1 - e^{ix}}. \quad (2.37)$$

Man erhält so eine vereinfachte Formel für die Streuamplitude eines eindimensionalen Kristalls aus N Atomen. Die Intensitätsverteilung ergibt sich dann wie gewohnt durch Bildung des Betragsquadrats zu

$$|S_{0,N}|^2 = \frac{\sin^2(N\frac{x}{2})}{\sin^2(\frac{x}{2})}. \quad (2.38)$$

Diese auch N-Spalt-Funktion genannte Verteilung zeigt ausgeprägte Hauptmaxima der Intensität N^2 bei Vielfachen von 2π , sowie $N - 2$ Nebenmaxima (auch LAUE-Oszillationen oder „Fringes“ genannt) im Abstand $\frac{2\pi}{N}$ zwischen den Hauptmaxima. Die Intensität der LAUE-Oszillationen ist von der Rauigkeit der Schicht abhängig, welche zu einer Dämpfung führt. Abbildung 2.5 zeigt die Funktion exemplarisch für $N = 4$, $N = 6$ und $N = 8$.

Die Breite eines Hauptmaximums von Minimum zu Minimum entspricht genau dem

doppelten Abstand der Nebenmaxima, also $\frac{4\pi}{N}$. Unter der Annahme, dass die Halbwertsbreite Δx des Reflexes genau der Hälfte der Gesamtbreite entspricht, erhält man

$$\Delta x = \Delta K \cdot a = \frac{2\pi}{N} \quad (2.39)$$

und damit einen Ausdruck für die vertikale Kristallitgröße D einer Schicht

$$D = Na = \frac{2\pi}{\Delta K}. \quad (2.40)$$

Die vertikale Kristallitgröße kann also wahlweise aus dem Abstand der LAUE-Oszillationen oder aus der Halbwertsbreite der Hauptreflexe bestimmt werden. Bei der Bestimmung über die Halbwertsbreite muss die Gleichung noch um den sogenannten SCHERRER-Faktor $\varsigma = 0,89$ korrigiert werden, da die Halbwertsbreite nicht genau der halben Reflexbreite entspricht. Es gilt also

$$D = Na = \varsigma \frac{2\pi}{\Delta K}. \quad (2.41)$$

2.4.6. Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall

Für einen unendlich ausgedehnten Kristall geht die N-Spalt-Funktion offensichtlich in eine periodische Anordnung von δ -Peaks über und man kann Gleichung 2.33 schreiben als

$$A(\vec{K}) = A_0 CF(\vec{K}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_1 - 2\pi\vec{h}) \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_2 - 2\pi\vec{k}) \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - 2\pi\vec{l}). \quad (2.42)$$

Dies entspricht offensichtlich den LAUE-Gleichungen (2.19 - 2.21), die Intensitätsverteilung wurde aber zusätzlich um den Strukturfaktor $F(\vec{K})$ modifiziert.

2.4.7. Beugung am halboneendlichen Kristall

Das Modell des unendlich ausgedehnten Kristalls ist ungeeignet für die Beschreibung realer Proben. Der ausschlaggebende Grund hierfür ist weniger die endliche Größe des Kristalls, als die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Die Absorption führt dazu, dass tiefer im Kristall liegende Atomlagen weniger zur gestreuten Gesamtintensität beitragen als oberflächennahe Atomlagen. Aus diesem Grund betrachtet man große kristalline Strukturen wie z.B. das Substrat eines Schichtsystems als unendlich in Richtung der zweidimensionalen Oberfläche, aber halboneendlich senkrecht zur Oberfläche.

Dies hat Auswirkungen auf das reziproke Beugungsbild. Für einen unendlichen Kristall ergeben sich, wie zuvor gezeigt, diskrete BRAGG-Punkte (Abbildung 2.6 a)). Bei einer zweidimensionalen Anordnung von Streuzentren geht ein realer Gittervektor gegen unendlich ($\vec{a}_3 \rightarrow \infty$). So ergeben sich im reziproken Raum Beugungsstangen in Richtung der Flächennormale, da der entsprechende reziproke Gittervektor null wird ($\vec{a}_3^* \rightarrow 0$, Abbildung 2.6 b)). Ein unendlicher Kristall mit einer Oberfläche erzeugt

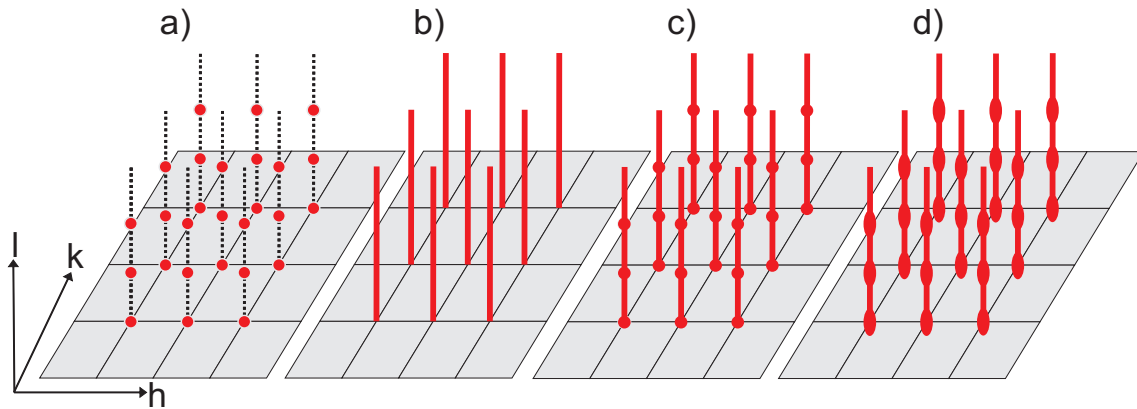


Abbildung 2.6: Intensitätsverteilung im reziproken Raum. a) Für einen unendlich ausgedehnten Volumenkristall erhält man diskrete BRAGG-Reflexe. b) Eine zweidimensionale Anordnung von Streuzentren ergibt Beugungsstangen. c) Ein unendlicher Kristall mit Oberfläche erzeugt eine Kombination von a) und b). d) Wird zusätzlich die endliche Eindringtiefe der Strahlung berücksichtigt, entstehen spezielle Beugungsstangen, die sogenannten CTRs (crystal truncation rods).

eine Kombination aus BRAGG-Punkten und Beugungsstangen (Abbildung 2.6 c)). Berücksichtigt man zusätzlich die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlung (halbunendlicher Kristall), so ergeben sich BRAGG-Reflexe, die senkrecht zur Oberfläche verbreitert sind (Abbildung 2.6 d)) und üblicherweise CTRs (crystal truncation rods) genannt werden.

2.5. Elektronenbeugung an Oberflächen

Im Folgenden wird die grundlegende Theorie für die Beugung langsamer Elektronen an Kristalloberflächen (LEED) diskutiert. Da es sich hierbei wie bei der Röntgenbeugung um ein Beugungsexperiment handelt, kann dabei auf die Grundlagen des vorangegangenen Kapitels zurückgegriffen werden.

2.5.1. kinematische Elektronenbeugung

Gleichung 2.28 gilt analog für die Beugung von Elektronen:

$$A(\vec{K}) = A_0 C \sum_{j=1}^N f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_n + \vec{r}_j)}. \quad (2.43)$$

Dabei ist wie zuvor \vec{r}_n der Ortsvektor zur Einheitszelle und \vec{r}_j die relativ dazu gemessene Atomposition.

Der atomare Formfaktor $f(\vec{K})$ enthält auch hier Informationen über die Elektronenverteilung des Atoms und bestimmt so das Streuverhalten an einem einzelnen Atom. Der wesentliche Unterschied zur Röntgenbeugung besteht nun aber darin, dass ein wichtiger Aspekt der kinematischen Näherung nicht mehr gegeben ist. Die Mehrfachstreuung ist hier, aufgrund des hohen Streuquerschnitts der Elektronen nicht mehr

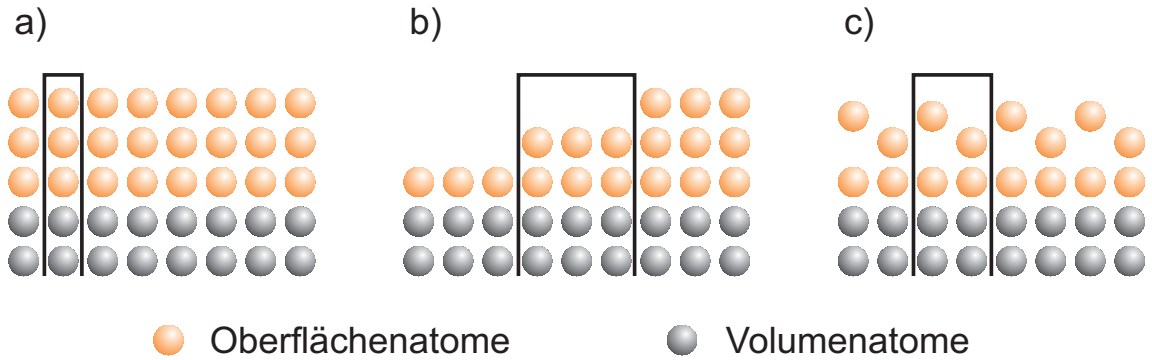


Abbildung 2.7: Säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Elektronenbeugung für a) eine ideale Oberfläche, b) eine Oberfläche mit Stufen, c) eine Oberfläche mit Überstruktur.

zu vernachlässigen. Da eine explizite Behandlung der Mehrfachstreuung enorm kompliziert und rechenaufwendig wäre, wird die kinematische Näherung modifiziert. Die Einheitszellen werden als säulenförmig angenommen und reichen beliebig weit in das Material hinein (Abbildung 2.7). Auf diese Weise wird die Mehrfachstreuung durch Summation in der „Kristalltiefe“ [14, 15] näherungsweise berücksichtigt.

In der Literatur zur Elektronenbeugung ist es üblich an dieser Stelle statt der komplexen Streuamplitude das Betragsquadrat, also die Intensität zu betrachten. Sie lässt sich wie die Streuamplitude in zwei Faktoren zerlegen zu

$$I = I_0 \left| \sum_{n,j} f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_n + \vec{r}_j)} \right|^2 = I_0 \underbrace{\left| \sum_j f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \right|^2}_{F(\vec{K})} \cdot \underbrace{\left| \sum_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2}_{G(\vec{K})}. \quad (2.44)$$

Der Gitterfaktor $G(\vec{K})$ beschreibt die im Gegensatz zur Röntgenbeugung *zweidimensionale*, periodische Anordnung der nun säulenförmigen Einheitszellen. Er bestimmt somit die laterale Position und den Abstand der Beugungsreflexe und hat Einfluss auf das Reflexprofil. Der zweite Faktor $F(\vec{K})$ wird auch dynamischer Formfaktor genannt. Er enthält Informationen über die Lage der Atome innerhalb der säulenförmigen Einheitszelle und berücksichtigt dynamische Prozesse. Er bestimmt die Intensität der einzelnen Beugungsreflexe.

Die Elektronenbeugung findet also aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen an einer (nahezu) zweidimensionalen Anordnung von Streuzentren, nämlich den obersten zwei bis drei Atomlagen statt [16]. Somit ergeben sich im reziproken Raum, wie bereits diskutiert, Beugungsstangen (Abbildung 2.6). Für Elektronen, welche tiefer in das Material eindringen, steigt die Wahrscheinlichkeit inelastisch gestreut zu werden. Solche Elektronen werden beim LEED durch ein Gegenfeld herausgefiltert, so dass nur elastisch gestreute Elektronen untersucht werden. Dies macht LEED zu einer besonders oberflächensensitiven Untersuchungsmethode.

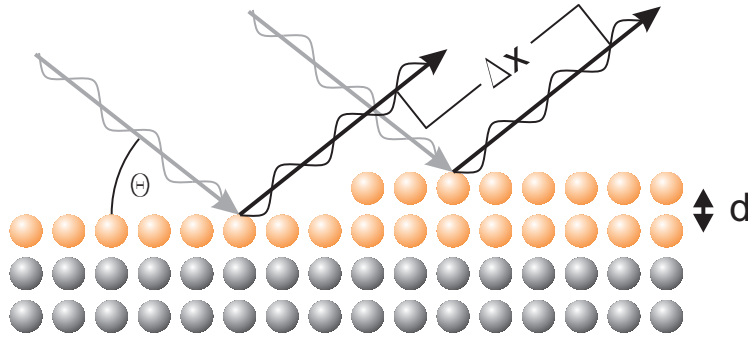


Abbildung 2.8: Gangunterschied bei Elektronenbeugung an einer Stufenkante.

2.5.2. Streuphase

Die Streuphase S ist eine Größe, die zur einfacheren Beschreibung der Interferenz von an Stufenkanten gestreuten Elektronenwellen genutzt wird. Sie überführt die Elektronenenergie E in eine systemunabhängige, dimensionslose Größe. Bei der Streuung an Stufenkanten tritt zwischen zwei Wellen, die auf benachbarten Terrassen gestreut werden, ein Gangunterschied Δx auf (Abbildung 2.8). Die Bedingung für konstruktive Interferenz der beiden Wellen entspricht der BRAGG-Bedingung 2.15, wobei d nun die Höhe der Terrassenstufe angibt. Diese kann gegebenenfalls vom Atomabstand im Volumen abweichen, wenn eine Relaxation der Oberflächenatome stattfindet.

Aus der BRAGG-Bedingung folgt durch Einsetzen von $S := n$, $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$ und $|\vec{k}_\perp| = |\vec{k}| \cdot \sin \Theta$ die Definition der Streuphase

$$S = \frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{|\vec{k}_\perp| d}{2\pi}. \quad (2.45)$$

Somit ergibt sich konstruktive Interferenz bei ganzzahligen und destruktive Interferenz bei halbzahligen Streuphasen.

Unter Einbeziehung der DE BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2.46)$$

erhält man eine Beziehung zwischen Elektronenenergie und Streuphase. Sie lautet

$$E[\text{eV}] = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{S}{\sin \Theta}\right)^2 \approx 37,64 \left(\frac{S}{d[\text{\AA}] \sin(\Theta)}\right)^2. \quad (2.47)$$

So kann für ein bestimmtes Material die Elektronenenergie für konstruktive bzw. destruktive Interferenz berechnet werden, sofern die Stufenhöhe d bekannt ist. Umgekehrt kann die Stufenhöhe d bestimmt werden, wenn die nötigen Energien für konstruktive und destruktive Interferenz experimentell ermittelt wurden.

2.6. Der Auger-Effekt

Der 1925 von PIERRE VICTOR AUGER (*1899, †1933) entdeckte AUGER-Effekt ist ein strahlungsloser Übergang eines kernnahen Elektrons in der Elektronenhülle eines

Atoms und tritt in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz auf. Die auf diesem Effekt basierende AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist heute eine der meistgenutzten Methoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen.

Der prinzipielle Ablauf ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Ein Atom wird durch eine externe Anregung, dies kann ein Röntgenphoton oder ein schnelles Elektron sein, ionisiert und dabei ein Elektron aus einer kernnahen Schale entfernt. Um aus dem angeregten Zustand wieder in den Grundzustand zu gelangen, rückt ein Elektron von einem höheren Energieniveau nach. Die dabei überschüssige Energie kann nun entweder durch Emission eines Röntgenphotons abgegeben werden (Röntgenfluoreszenz), oder es findet ein strahlungsloser Übergang statt, wobei ein drittes Elektron aus einem noch höheren Niveau als AUGER-Elektron emittiert wird. Der Prozess wird auch als „innerer Photoeffekt“ bezeichnet, was mit der Vorstellung einhergeht, dass zunächst ein strahlender Übergang stattfindet, das Röntgenphoton aber innerhalb des Atoms eine erneute Ionisation hervorruft, und so das AUGER-Elektron frei wird. Dass diese Vorstellung nicht korrekt ist, wird durch die Tatsache belegt, dass die am AUGER-Prozess beteiligten Übergänge nicht mit den Auswahlregeln für optische Übergänge in Einklang zu bringen sind [17].

Die Energie des AUGER-Elektrons ergibt sich zu

$$E_{KLM} = (E_K - E_L) - E_M - \Phi \quad (2.48)$$

entsprechend dem in Abbildung 2.9 gezeigten Übergang. Dabei bezeichnet E_{KLM} die Energie des AUGER-Elektrons. In der verwendeten Nomenklatur werden die Übergänge nach der Herkunft der beteiligten Elektronen benannt, hier liegt ein KLM-Übergang vor. Wird statt eines freien Atoms ein Festkörper betrachtet, muss wie in 2.6 die Austrittsarbeit $\Phi = E_V - E_F$ berücksichtigt werden, wobei E_F das FERMI-Niveau und E_V das Vakuumniveau bezeichnen.

Da die Energieniveaus charakteristisch für das jeweilige Atom sind, ist die Energie des AUGER-Elektrons materialspezifisch. Sie ist außerdem unabhängig von der Energie der primären Anregung und ermöglicht so die Identifikation des am AUGER-Effekt beteiligten Elements.

Da am AUGER-Effekt immer drei Elektronen beteiligt sind, tritt er bei allen Elementen außer Wasserstoff und Helium auf. Die Wahrscheinlichkeit für den AUGER-Effekt ist ordnungszahlabhängig. Während der Effekt bei leichten Elementen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auftritt, dominiert bei schweren Elementen die Röntgenfluoreszenz. Auch die einzelnen Elektronenübergänge eines Atoms sind unterschiedlich wahrscheinlich. Dies führt dazu, dass bei einer quantitativen Analyse von AUGER-Spektren element- und übergangsspezifische Sensitivitätsfaktoren berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 2.10 zeigt die Abhängigkeit der inelastischen, mittleren freien Weglänge für Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie für verschiedene Materialien. Dies ist die mittlere Strecke, welche ein Elektron entsprechender Energie in einem Materi-

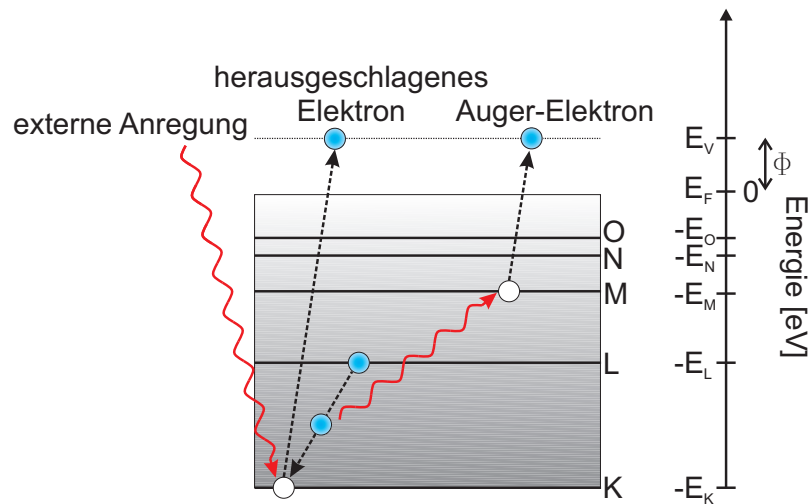


Abbildung 2.9: Energiebandschema zum AUGER-Effekt. Durch eine externe Anregung wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen und ein Elektron aus einer höheren Schale rückt nach. Die überschüssige Energie kann durch Emission eines Röntgenphotons (Röntgenfluoreszenz) oder durch Ausstoß eines weiteren (AUGER-)Elektrons abgegeben werden. Eingezeichnet sind die Energieniveaus der K-, L-, M-, N-, und O-Schale, sowie das FERMI-Niveau E_F , das Vakuumniveau E_V und die Austrittsarbeit $\Phi = E_V - E_F$.

al zurücklegen kann, bevor es inelastisch gestreut wird und damit Energie verliert. Die inelastische, freie Weglänge für typische AUGER-Elektronenenergien von etwa 50 eV bis einigen 100 eV liegt demnach im Bereich von 5 Å bis 10 Å, was etwa zwei bis drei Atomlagen entspricht. Damit ist AUGER-Elektronen-Spektroskopie eine sehr oberflächensensitive Methode.

2.7. Röntgenreflektometrie

Die in den 1980er Jahren entwickelte Methode der Röntgenreflektometrie (X-Ray-Reflectometry XRR) ermöglicht die Bestimmung einiger für Dünnschichtsysteme zentraler Parameter. So lassen sich sowohl die Schichtdicke, als auch die Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten zerstörungsfrei bestimmen [19].

Ein großer Vorteil der Methode ist, dass sich auch amorphe Schichten untersuchen lassen, die einer Analyse mit XRD nicht zugänglich sind. Notwendig ist lediglich ein signifikanter Unterschied im komplexen Brechungsindex n , hervorgerufen durch unterschiedliche Elektronendichten. Der komplexe Brechungsindex ergibt sich als

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (2.49)$$

mit der Dispersion $\delta(\sigma)$ und der Absorption $\beta(\sigma)$, die jeweils von der Elektronendichte σ des Materials abhängen [10]. Der Betrag des komplexen Brechungsindex für Röntgenstrahlung in Materie ist mit $|n| \approx 1 - 10^{-6}$ immer kleiner als eins. Dies bedeutet, dass der Röntgenstrahl anders als sichtbares Licht beim Übergang von Vakuum oder Luft zu Materie vom Lot *weg* gebrochen wird (Abbildung 2.12).

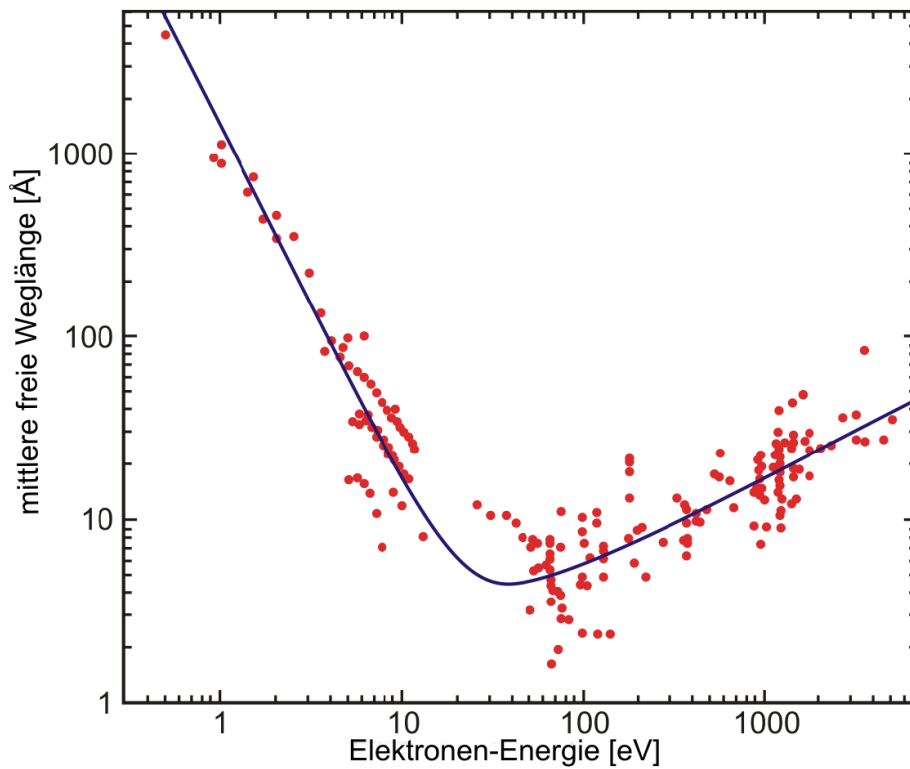


Abbildung 2.10: Experimentelle Daten der inelastischen, mittleren freien Weglänge für Elektronen als Funktion ihrer Energie für verschiedene Materialien. Blau eingezeichnet ist eine RMS-Funktion. Grafik entnommen aus [18].

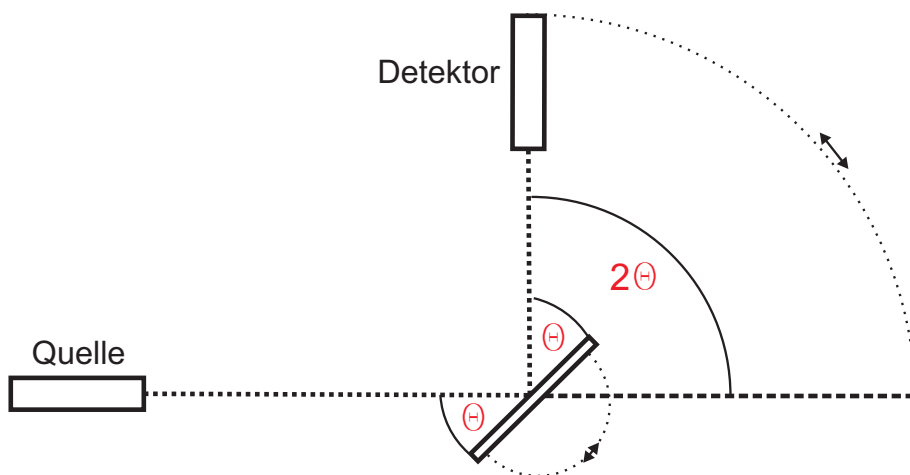


Abbildung 2.11: Messgeometrie für XRR- und spekulare XRD-Messungen. Es gilt Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, der Drehwinkel der Probe beträgt Θ , der Detektorwinkel 2Θ .

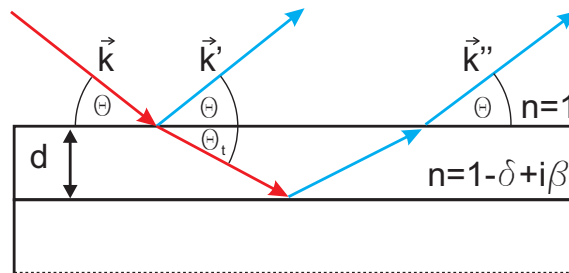


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Reflexion an einer Schicht.

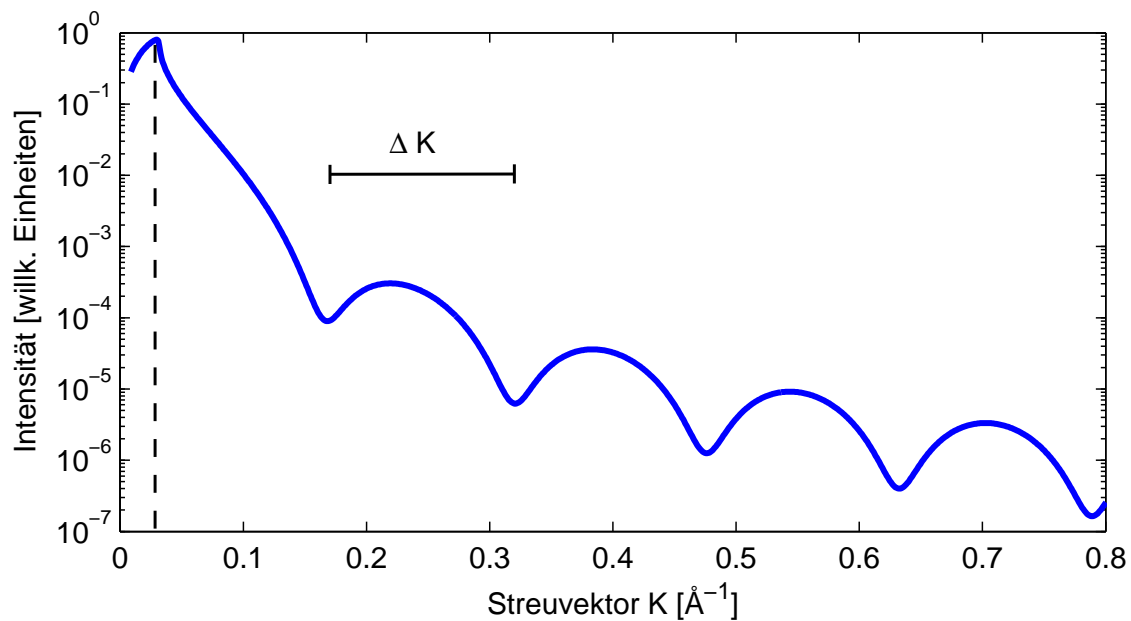


Abbildung 2.13: Simulierte XRR-Kurve für eine 40 \AA dicke Pr_2O_3 -Schicht auf einem Siliziumsubstrat. Die unterbrochene Linie kennzeichnet den kritischen Streuvektor K_c bzw. kritischen Einfallswinkel Θ_c der Totalreflexion. Die Intensität steigt bis zu diesem Punkt an, da die Probe sich während der Messung ganz in den Röntgenstrahl dreht („footprint“). Für Streuvektoren größer K_c setzen die Reflektometrieoszillationen ein, aus deren Periode ΔK sich die Schichtdicke d der Oxidschicht berechnen lässt.

XRR-Messungen werden in spekulärer Beugungsgeometrie durchgeführt (Abbildung 2.11), das heißt, es gilt Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel und der Streuvektor \vec{K} steht senkrecht auf der Oberfläche.

Betrachtet man ein einfaches System aus nur einer Schicht auf einem Substrat, wird das Prinzip deutlich. Abbildung 2.12 zeigt eine Schemazeichnung des Strahlengangs bei der Reflexion an einer Schicht und Abbildung 2.13 die entsprechende Simulation einer XRR-Kurve für eine 40 Å dicke Pr_2O_3 -Schicht auf einem Siliziumsubstrat. Für Winkel kleiner dem kritischen Winkel der Totalreflexion Θ_c wird der Röntgenstrahl am Übergang von Vakuum zur Schicht totalreflektiert.

Für die Brechung gilt das SNELLIUS-Gesetz

$$\cos \Theta = (1 - \delta) \cos \Theta_t, \quad (2.50)$$

dabei ist Θ der Winkel des einfallenden Röntgenstrahls zur Oberfläche und Θ_t der Winkel des transmittierten, gebrochenen Strahls zur Oberfläche.

Im Falle der Totalreflexion gilt $\Theta_t = 0$ und der kritische Winkel berechnet sich nach

$$\Theta_c = \cos^{-1}(1 - \delta). \quad (2.51)$$

Da δ für Röntgenstrahlung in der Größenordnung von 10^{-6} liegt, lässt sich dies gut durch eine TAYLOR-Entwicklung annähern zu

$$\Theta_c = \sqrt{2\delta} + \frac{x^{\frac{3}{2}}}{6\sqrt{2}} + \dots \approx \sqrt{2\delta}. \quad (2.52)$$

Im Bereich der Totalreflexion müsste die gemessene Intensität konstant sein, in der Praxis steigt sie an, da für sehr kleine Winkel noch nicht der gesamte Strahl auf die Probe trifft und die Probe sich langsam in den Strahl dreht.

Für $\Theta > \Theta_c$ wird ein Teil des Strahls unter dem Winkel Θ_t in die Schicht transmittiert, während der andere Teil \vec{k}' reflektiert wird. Der transmittierte Strahl wird an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat (teilweise) erneut reflektiert und als \vec{k}'' wieder unter dem Winkel Θ zurück ins Vakuum transmittiert, wenn auch an der Grenzfläche Schicht/Vakuum der kritische Winkel überschritten wird. Zwischen den Strahlen \vec{k}' und \vec{k}'' besteht ein Gangunterschied, der analog zum BRAGG-Gesetz (Gleichung 2.15) von dem Einfallswinkel Θ der Röntgenstrahlung, sowie der Schichtdicke d abhängt. Durch die Interferenz dieser Strahlen entstehen Oszillationen der gemessenen Intensität. Aus der BRAGG-Bedingung folgt für die Schichtdicke

$$D = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta}. \quad (2.53)$$

Mit dem Betrag des Streuvektors $K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$ und $n = 1$ lässt sich aus dem Abstand zweier benachbarter Oszillationen ΔK die Schichtdicke D bestimmen zu

$$D = \frac{2\pi}{\Delta K}. \quad (2.54)$$

Für Mehrschichtsysteme wird die gemessene Intensitätskurve entsprechend komplizierter, die Reflektivität des Schichtsystems lässt sich jedoch rekursiv durch den

PARRATT-Algorithmus berechnen [20]. Dabei wird die Reflektivität R ausgehend vom Substrat für alle darüber liegenden Schichten über die Rekursionsformel

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1}e^{id_jK_j}}{1 + r_{j-1,j}R_{j,j+1}e^{id_jK_j}} \quad (2.55)$$

bestimmt. Dabei ist d_j die Dicke der j -ten Schicht, K_j der entsprechende Betrag des Streuvektors und $r_{j-1,j}$ der FRESNEL-Reflexionskoeffizient der Grenzfläche zwischen den Schichten $(j-1)$ und j , wobei das Vakuum den Index null besitzt. Die Intensität der reflektierten Welle ergibt sich dann als

$$\frac{I_r}{I_0} = |R_{0,1}| \Rightarrow I_r = |R_{0,1}| \cdot I_0. \quad (2.56)$$

Das Programm iXRR, mit dem die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen XRR-Kurven ausgewertet wurden, arbeitet nach eben diesem Prinzip. Zusätzlich wird die Grenzflächenrauigkeit mit einbezogen, indem statt eines konstanten Brechungsindex n , der sich an der Grenzfläche sprunghaft ändert, eine Brechungsindexverteilung angenommen wird. Eine genauere Beschreibung des Simulationsverfahrens ist in [21] nachzulesen.

3. Materialsystem

Im folgenden Kapitel werden das verwendete Substrat und die darauf aufgebrachtene Adsorbate genauer beschrieben.

3.1. Das Substrat: Si(111)

Silizium ist ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems mit Ordnungszahl 14 und besitzt die Eigenschaften eines Halbmetalls.

Obwohl andere Halbleiter wie beispielsweise Germanium bessere Leitungseigenschaften besitzen, ist Silizium das am häufigsten verwendete Material in der Halbleitertechnik.

Gründe hierfür sind der günstige Preis aufgrund des häufigen Vorkommens von Silizium (etwa 25 % der Erdkruste) und die gute Verarbeitbarkeit. Hinzu kommt, dass das natürliche Oxid SiO_2 sowohl als Isolator zwischen Leiterbahnen, als auch als Dielektrikum in Transistoren eingesetzt werden kann.

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur (Abbildung 3.1a)), besitzt eine Gitterkonstante von $5,43 \text{ \AA}$ [22] und einen Schmelzpunkt von $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

Für die im Laufe dieser Arbeit hergestellten Proben werden schwach Bor-dotierte Siliziumwafer der Firma Siltronic verwendet. Die Oberfläche der Wafer besitzt eine (111)-Orientierung mit einer Fehlneigung von $(0,35 \pm 0,15)^\circ$, sie sind $525 \pm 15 \mu\text{m}$ dick und besitzen einen spezifischen Widerstand von $(5 - 15) \Omega\text{cm}$.

Die unrekonstruierte (111)-Oberfläche wird durch eine rhomboedrische Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $e = 3,84 \text{ \AA}$ gebildet (siehe Abbildung 3.1b). Um die Oberflächenenergie zu minimieren, bilden sich unter bestimmten Bedingungen Rekonstruktionen aus, wobei die Anzahl der freien Bindungsstellen („dangling bonds“) an der Oberfläche verringert wird. Beispielsweise tritt beim Spalten im UHV eine 2×1 -Überstruktur auf [6]. Eine andere Rekonstruktion mit (7×7) -Überstruktur entsteht durch Erhitzen der Kristalloberfläche auf $380 \text{ }^\circ\text{C}$ - $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [24, 6]. Diese Rekonstruktion wurde 1985 von Takayanagi strukturell untersucht [25]. Er beschreibt

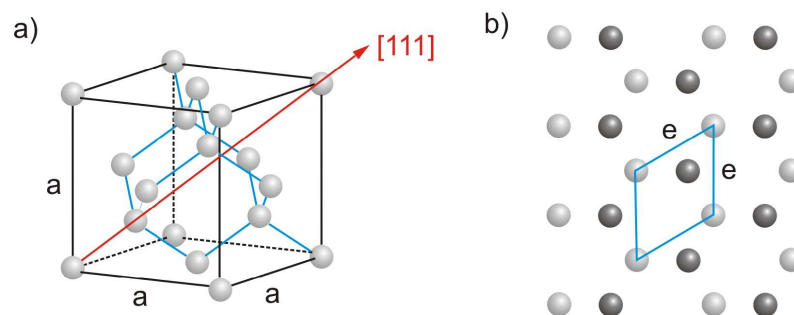


Abbildung 3.1: a) Einheitszelle des Siliziums (Diamantstruktur) mit eingezeichneter (111)-Richtung; b) unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche mit eingezeichneter, zwei-dimensionaler Einheitszelle. Die Oberflächenatome sind grau, die darunterliegenden Atome der zweiten Schicht sind dunkel eingefärbt (Entnommen aus [15]).

die Einheitszelle durch das DAS-Modell (**D**imer **A**datom **S**tacking **F**ault **M**odell), wonach sich die (7×7) -Einheitszelle aus neun Dimeren und zwölf beweglichen Adatomen zusammensetzt und weiterhin in einer Hälfte einen Stapelfehler der Form AaC/AaB aufweist (Abbildung 3.2b)). Desweiteren ist die Einheitszelle rhomboedrisch und besitzt eine Gitterkonstante von $27,19 \text{ \AA}$ [26], sie ist damit 7 mal größer als die unrekonstruierte Einheitszelle (Abbildung 3.2b)). Die (7×7) -Rekonstruktion reduziert die Anzahl der freien Bindungsstellen bezogen auf die Fläche der unrekonstruierten Einheitszelle von 49 auf 19 [24] und ist damit sehr stabil.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurde das Substrat so präpariert, dass eine (7×7) -Rekonstruktion entstand.

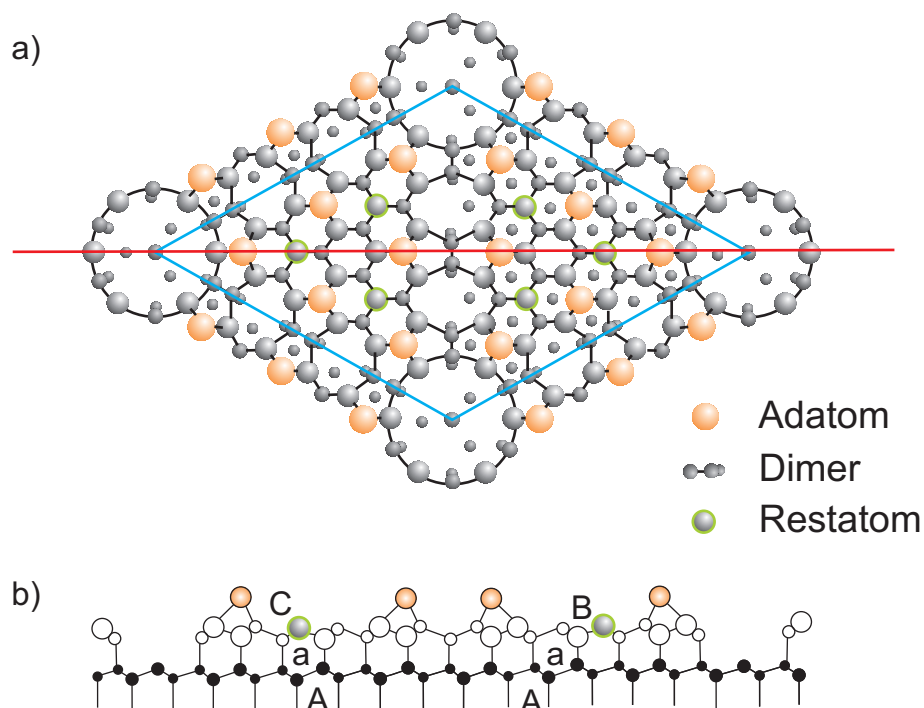


Abbildung 3.2: Si(111)-7x7-Rekonstruktion: a) Aufsicht auf die Einheitszelle der (7×7) -Rekonstruktion (blau eingezeichnet). b) Schnitt senkrecht zur Oberfläche entlang der roten Linie in a).

3.2. Das Adsorbat: Praseodymoxid

Das seltene Erdelement Praseodym mit Ordnungszahl 59 besitzt eine Atommasse von $140,9 \text{ u}$ und einen Schmelzpunkt von $931 \text{ }^\circ\text{C}$. Es bildet vielfältige Oxide mit Stöchiometrien von $\text{PrO}_{1,5}$ bis PrO_2 , da es sowohl dreifach (Pr^{3+}) als auch vierfach (Pr^{4+}) oxidiert sein kann [27]. Die Praseodymoxide sind stark hygroskopisch und bilden an Atmosphäre rasch Hydroxidverbindungen aus [28]. Die Übergänge zwischen den einzelnen Oxidphasen sind abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck [29] (Abbildung 3.3). Es lassen sich jedoch drei Basisstrukturen, das kubische PrO_2 , das hexagonale Pr_2O_3 und das kubische Pr_2O_3 unterscheiden [30].

Das kubische PrO_2 kristallisiert als Fluorit-Gitter mit einer Einheitszelle aus vier

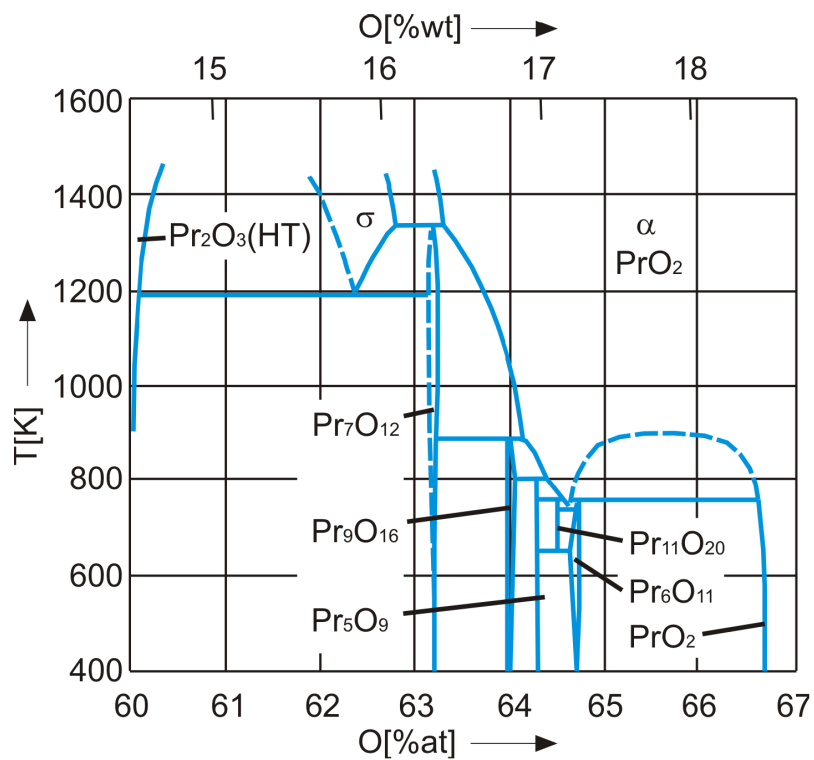


Abbildung 3.3: Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids. Dargestellt sind die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur T und des Sauerstoffgehalts O (%wt - Gewichtsanteil, %at atomarer Anteil). Grafik entnommen aus [15].

Praseodym- und acht Sauerstoffatomen und einer Gitterkonstanten von $a = 5,43 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.4a)). Für die Oxide mit der Stöchiometrie Pr_2O_3 sind prinzipiell drei Unterklassen, eine hexagonale, eine monokline und eine kubische Phase möglich. Diese drei Phasen werden auch als A-, B- und C-Typ bezeichnet. Während bei anderen seltenen Erdoxiden alle drei Phasen vorkommen können, kommen beim Praseodymoxid in der Natur nur A- und C-Typ vor.

Das hexagonale Pr_2O_3 besitzt eine Einheitszelle aus zwei Praseodym- und drei Sau-

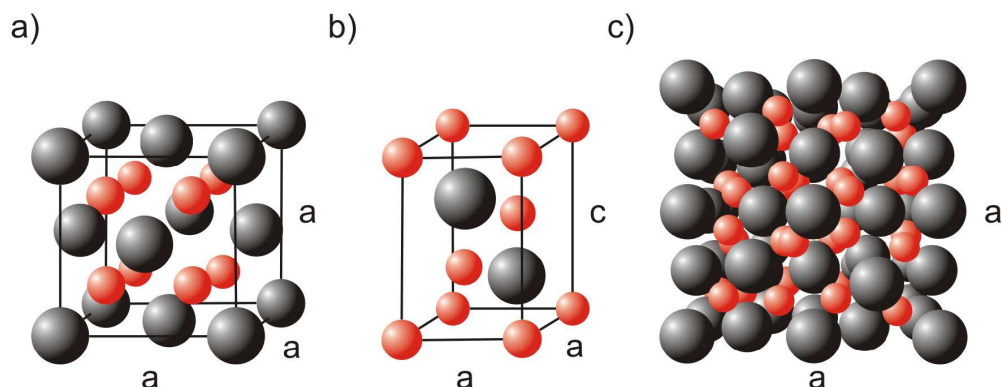


Abbildung 3.4: Die drei Basisstrukturen des Praseodymoxids und ihre Einheitszellen: a) kubisches PrO_2 , b) hexagonales Pr_2O_3 , c) kubisches Pr_2O_3 (Entnommen aus [15]).

erstoffatomen mit den Gitterkonstanten $a = 3,86 \text{ \AA}$ und $c = 6,01 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.4b). Das kubische Pr_2O_3 basiert wie das kubische PrO_2 auf der Fluoritstruktur, in der aber ein Viertel der Sauerstoffatome entfernt wurden. Dabei verschieben sich auch die Positionen der Praseodymatome leicht, dies führt zu einer Verringerung der Symmetrie und damit zu einer vergrößerten Einheitszelle mit 32 Praseodym- und 48 Sauerstoffatomen und einer Gitterkonstanten von $a = 11,15 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.4c). Da das Pr-Gitter dabei jedoch nur leicht verzerrt wird, ist ein Wachstum auf Silizium dennoch möglich.

Für PrO_2 ist bekannt, dass es sich bereits bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 60 mbar und einer Temperatur von 270 °C komplett zu Pr_6O_{11} umwandelt [31]. Dieser Prozess setzt sich bei noch niedrigeren Sauerstoff-Partialdrücken und höheren Temperaturen fort, bis Pr_2O_3 erreicht ist. Die in der Literatur vorhandenen Informationen über die Umwandlung der einzelnen Phasen ineinander basieren fast immer auf Pulvermessungen und sind daher nur bedingt auf die in dieser Arbeit unter UHV-Bedingungen untersuchten dünnen Oxid-Schichten übertragbar. Die Tendenz zu niedrigeren Stöchiometrien bei höherer Temperatur bzw. niedrigerem Sauerstoffdruck bleibt dabei jedoch unverändert.

3.2.1. Oberflächenstruktur beim Wachstum auf Si(111)

Beim Aufdampfen von Praseodymoxid auf Si(111) bildet sich bevorzugt hexagonales Pr_2O_3 , da die Gitterfehlpassung für hexagonales Pr_2O_3 bezogen auf das unrekonstruierte Substrat nur 0,5% beträgt im Vergleich zu 2,7% bei kubischem

Pr_2O_3 . Das Wachstum findet bis zu einer kritischen Schichtdicke von 3 nm zunächst pseudomorph in (0001)-Richtung statt [32]. Wird die Schicht dicker, lässt der Stabilisierungseffekt des Substrates nach und der Film beginnt allmählich in Richtung der Gitterkonstante von hexagonalem Pr_2O_3 zu relaxieren. Ab 4,2 nm Schichtdicke kommt es dann zu einem Phasenübergang zu kubischem Pr_2O_3 . Unterhalb dieser Schichtdicke lässt sich der Film durch eine Folge von abwechselnden Lagen aus PrO^+ und PrO_2^- mit einem Lagenabstand von 3,01 Å beschreiben (Abbildung 3.5a)).

Hexagonale Pr_2O_3 -Filme können durch tempern in Stickstoffatmosphäre (1 bar) oder dünner Sauerstoffatmosphäre ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar) in kubisches Pr_2O_3 umgewandelt werden [33, 34]. Dabei entsteht zunächst eine amorphe Zwischenschicht aus Silikat, wodurch das Adsorbat vom Substrat entkoppelt wird und sich dann in kubisches Pr_2O_3 mit verhältnismäßig wenig Stapelfehlern und einer weit reichenden Ordnung umwandelt [33, 34]. Abbildung 3.5b zeigt die Oberflächeneinheit für kubisches Pr_2O_3 , die mit einer Gitterkonstanten von $e = 15,77$ Å viermal so groß wie die un-rekonstruierte Si-Einheit ist.

Das kubische PrO_2 kann ebenfalls durch tempern, allerdings in dichter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) erzeugt werden [35]. Die Oberflächeneinheit ist in Abbildung 3.5c) dargestellt.

3.3. Bor-Passivierung

Bor ist ein dreiwertiges, seltenes Halbmetall der dritten Hauptgruppe des Periodensystems mit Ordnungszahl fünf. Es kommt sowohl in amorpher als auch in kristalliner Struktur vor. Amorphes Bor ist ein braun-schwarzes Pulver, kristallines Bor hat eine rhomboedrische Kristallstruktur und kommt in verschiedenen strukturellen Modifikationen vor. Die thermodynamisch stabilste und gleichzeitig komplizierteste Form davon ist die β -rhomboedrische mit 105 Boratomen pro Einheitszelle, wogegen die α -rhomboedrische als einfachste Modifikation nur 12 Boratome pro Einheitszelle enthält.

Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration ($1s^2 2s^2 2p^1$) ist Bor ein Elektronen-Akzeptor und wird traditionell zur Herstellung von p-dotierten Halbleitermaterialien, insbesondere bei Silizium eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Bor jedoch zusätzlich zur Passivierung der rekonstruierten (7×7)-Silizium-(111)-Oberfläche eingesetzt, um die Bildung einer Übergangsschicht zwischen Substrat und Oxidschicht („Interface“) beim späteren Aufdampfen von Praseodymoxid zu minimieren. Ohne die Passivierung bildet sich ein Interface aus Siliziden¹, Silikaten² und Siliziumdioxid (SiO_2) aus. Dies bedeutet auch, dass eine Diffusion von Sauerstoff aus dem Film in das Substrat stattfindet, was die Stöchiometrie des Films verändert. Durch die Passivierung mit Bor wird versucht, diese Sauerstoffdiffusion und damit die Interfacebildung zu vermindern.

Dabei wird wegen seiner hohen Verdampfungstemperatur von 1300 °C-2000 °C [36] nicht elementares Bor, sondern Borsäure mit der Summenformel $\text{B}(\text{OH}_3)$ verwendet.

¹Als Silizide werden im Allgemeinen Verbindungen aus Silizium und einem weiteren Metall bezeichnet. In diesem Fall also Silizium und Praseodym.

²Silikate bezeichnen Verbindungen aus Silizium, Sauerstoff und einem Metall. Der Sauerstoff bindet dabei an das Silizium und es wird ein SiO_4 -Tetraeder gebildet.

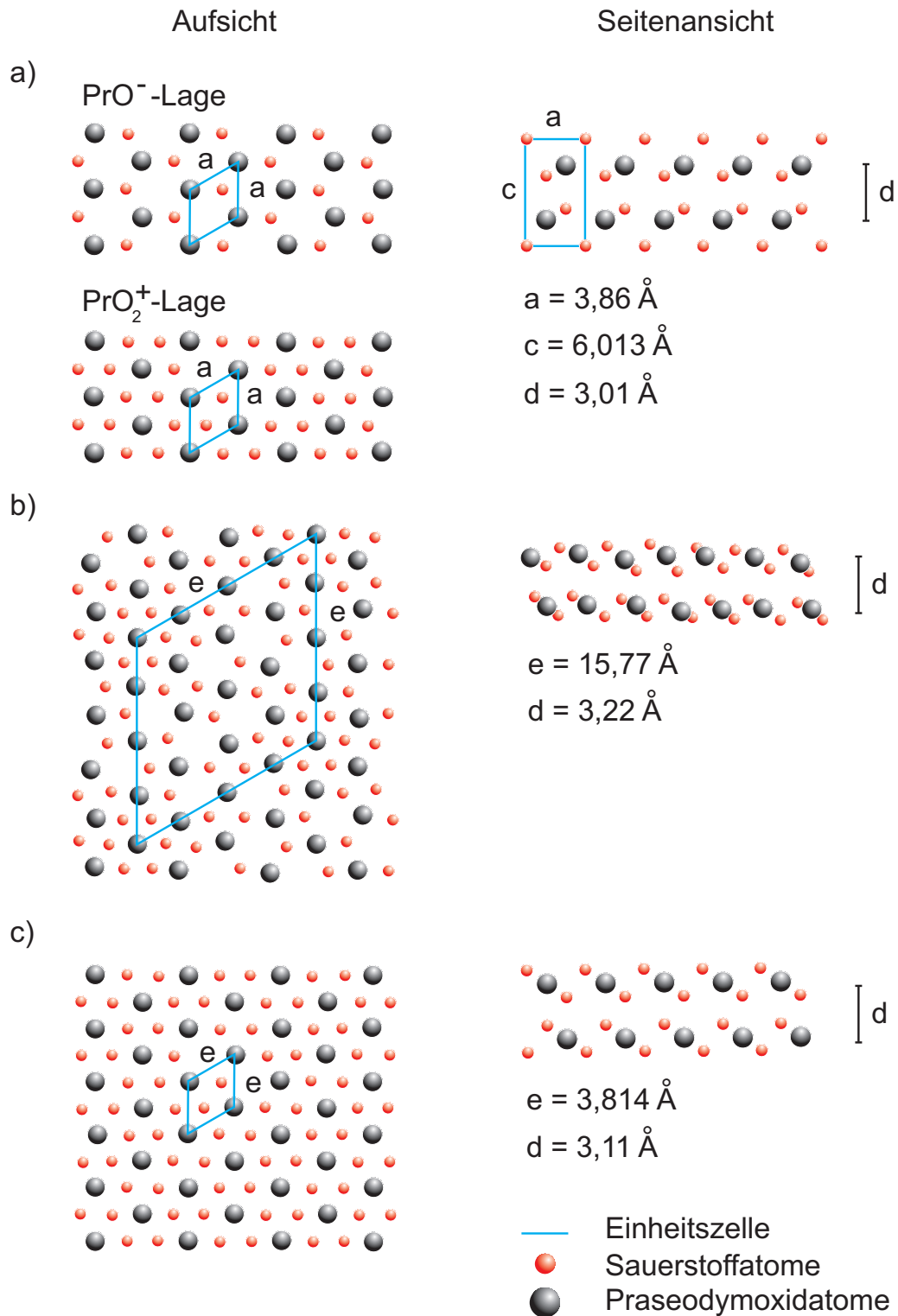


Abbildung 3.5: Die drei Basisstrukturen des Praseodymoxids: Aufsicht und Seitenansicht. a) hexagonales Pr₂O₃, b) kubisches Pr₂O₃, c) kubisches PrO₂ (Entnommen aus [15]).

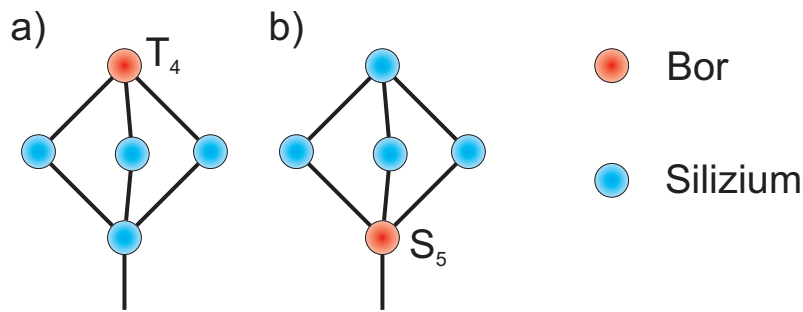


Abbildung 3.6: Modell der Boradsorption auf der Siliziumoberfläche. Die Boratome adsorbieren zunächst an den T_4 -Plätzen (a) und diffundieren bei späterem Heizen auf die S_5 - (Subsurface-)Plätze (b).

Die im Folgenden vorgestellte Methode zur Bor-Passivierung der Oberfläche mittels eines Molekularstrahlverdampfers wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [37] erarbeitet.

Die Borsäure wird im Verdampfertiegel zunächst durch langsames Erhitzen in zwei Schritten zu B_2O_3 umgewandelt [38]:



Die Borsäure wandelt sich dabei zunächst in Metaborsäure und dann in Bortrioxid um, wobei Wasser frei wird. Da die Umwandlung im Vakuum stattfindet, ist davon auszugehen, dass sie bereits bei niedrigeren Temperaturen als den in der Literatur zu findenden Werten von $90^\circ C$ und $500^\circ C$ abläuft. Das Material wird solange im Tiegel erhitzt, bis die Umwandlung vollständig abgeschlossen ist und kein Wasser mehr entweicht (Kontrolle durch Massenspektrometer). Dann wird bei einer Tiegeltemperatur von ca. $750^\circ C$ aufgedampft.

In [37] konnte nicht genau geklärt werden, ob HBO_2 oder B_2O_3 verdampft wird. Andere Quellen [39, 40] gehen davon aus, dass bei Tiegeltemperaturen von mehr als $700^\circ C$ HBO_2 verdampft wird, da in diesem Temperaturbereich der Dampfdruck von HBO_2 um Größenordnungen über dem von B_2O_3 liegt [36]. Dies widerspricht der Annahme, dass bei Tiegeltemperaturen oberhalb von $500^\circ C$ die Umwandlung zu B_2O_3 abgeschlossen ist. Die Beobachtung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - $R30^\circ$ -Rekonstruktion nach dem Aufdampfprozess spricht jedoch dafür, dass das Resultat mit dem in [39] beschriebenen identisch ist.

Die Boratome substituieren die Silizium-Resatome an den sogenannten T_4 -Plätzen der (7×7) -Rekonstruktion (Abbildungen 3.2 und 3.6a)). Dabei werden freie Bindungsstellen abgesättigt. Die Sauerstoffatome adsorbieren an den Adatomen und desorbieren mit ihnen in Form von SiO bei einer Substrattemperatur von $750^\circ C$ von der Oberfläche. Durch anschließendes, erneutes, kurzes Erhitzen der Probe auf $900^\circ C$ diffundieren die Boratome nach innen und besetzen dann die S_5 -Plätze (Abbildung 3.6b)). Diese Anordnung zeigt ebenfalls eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - $R30^\circ$ -Struktur. Insgesamt

reicht es, $\frac{1}{3}$ Monolage Bor aufzudampfen, da überschüssig aufgedampftes Material entweder nicht adsorbiert oder aber beim späteren Tempern wieder desorbiert.

4. Experimentelle Grundlagen und Messdurchführung

Im Folgenden werden die experimentellen Grundlagen der Probenpräparation sowie der Probencharakterisierung vorgestellt, wie sie für diese Arbeit verwendet werden. Die zu untersuchenden Proben werden in Osnabrück in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer hergestellt und dort zunächst mit dem SPA-LEED-Instrument sowie dem AUGER-Elektronen-Spektroskop untersucht. Anschließend werden die Proben mit einer Schutzschicht aus amorphem Silizium versehen („capping“), aus der UHV-Kammer ausgeschleust und bis zur nächsten Messzeit am HASYLAB in einem Exikator unter Grobvakuum (10^{-3} mbar) gelagert. Am HASYLAB werden die Proben dann mit Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) untersucht.

4.1. Aufbau der UHV-Kammer

Die verwendete UHV-Kammer besteht aus nichtmagnetischem Edelstahl und ist in Vor- und Hauptkammer unterteilt. Ein System von Pumpen stellt UHV-Bedingungen her (Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Hauptkammer), dies wird in Abschnitt 4.1.1 näher erläutert. Das Arbeiten unter UHV-Bedingungen ist einerseits erforderlich, um eine Verschmutzung der Probenoberfläche mit Restgasmolekülen zu vermeiden und um andererseits eine hinreichend große freie Weglänge der von den Instrumenten eingesetzten Elektronenstrahlen zu gewährleisten. Betrachtet man die Zeit, die bei verschiedenen Drücken nötig ist, um eine Monolage auf der Probe zu adsorbieren (Monolagenzeit, Tabelle 4.1), so wird die Notwendigkeit eines niedrigen Basisdrucks deutlich.

Die Hauptkammer enthält die Messinstrumente (SPA-LEED, AUGER-Elektronen-

Druck [mbar]	t_{ML}
$1 \cdot 10^{-3}$	2 ms
$1 \cdot 10^{-6}$	2,4 s
$1 \cdot 10^{-9}$	40 min
$1 \cdot 10^{-10}$	6,75 h

Tabelle 4.1: Monolagenzeit für Stickstoff (N_2) bei verschiedenen Drücken, Haftkoeffizient=1.

-Spektroskop, Massenspektrometer) sowie den Borverdampfer zur Passivierung der Oberfläche und den Praseodymoxidverdampfer zum Aufdampfen der Oxidschichten. Die durch ein Ventil von der Hauptkammer getrennte Vorkammer ermöglicht das ein- und ausschleusen der Proben ohne Belüftung der Hauptkammer. Durch ein Transfersystem werden die Proben in die Hauptkammer gebracht, sobald der Druck in der Vorkammer nach dem Einschleusen einen Schwellenwert von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht hat. Außerdem ist hier der Siliziumverdampfer zur Herstellung der amorphen Silizium-Schutzschicht untergebracht.

Es ist jeweils eine Druckmessröhre in der Haupt- und Vorkammer sowie zwischen Turbomolekular- und Drehschieberpumpe installiert. So lassen sich die Drücke in

Haupt- und Vorkammer einzeln überprüfen, was insbesondere beim Ein- und Ausschleusen der Proben wichtig ist.

Die Probe kann durch zwei am Manipulator angebrachte Leitungen mit Direktstrom geheizt werden. Die Probentemperatur kann durch ein Pyrometer mit variabel einstellbarem Transmissionsgrad ϵ oder über einen Thermofühler überwacht werden. Das Pyrometer arbeitet dabei erst ab einer Temperatur von 300°C . Da der Thermofühler durch die thermische Ankopplung an den Probenhalter nur sehr langsam auf Temperaturänderungen reagiert, wird beim Tempern der Probe über 300°C das Pyrometer verwendet.

Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Für eine nähere Beschreibung des Manipulators, der während dieser Arbeit umgebaut wurde, siehe Anhang A.1.

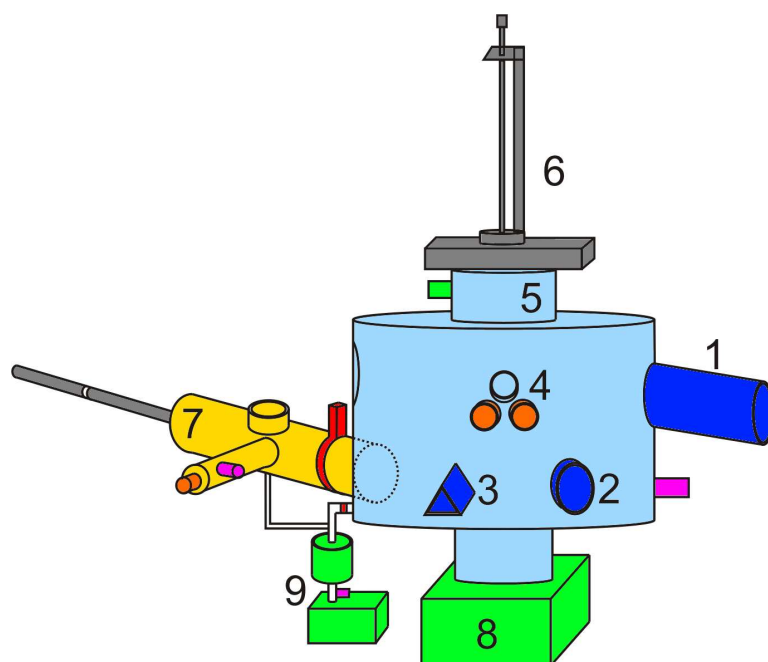


Abbildung 4.1: Skizze der UHV-Kammer mit Hauptkammer, Vorkammer, Instrumenten, Pumpen, Manipulator- & Transfersystem, Ventilen, Druckmessröhren. 1 SPA-LEED, 2 AUGER-Elektronen-Spektroskop, 3 Massenspektroskop, 4 Verdampferanordnung für Bor und Praseodymoxid mit Fenster, 5 differentiell gepumpte Drehdurchführung mit kleiner Ionengerätterpumpe, 6 Manipulator mit z -Hub, x -/ y -Verschiebetisch und Kippmechanismus, 7 Vorkammer mit Schleuse, Siliziumverdampfer und Druckmessröhre, 8 große Ionengerätterpumpe, 9 Turbomolekular- und Drehschieberpumpe mit Druckmessröhre für Vordruck.

4.1.1. Erzeugung des Ultrahochvakuums

Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums ($p < 10^{-7}$ mbar) wird die gesamte Kammer zunächst durch eine Drehschieberpumpe auf einen Druck von 10^{-2} mbar abgepumpt. Erst bei diesem Druck kann die Turbomolekularpumpe ihre volle Drehzahl von bis

zu 60000 min^{-1} erreichen und wirksam arbeiten, da die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen vergleichbar mit den Leitungsabmessungen ist (Knudsenströmung \equiv Übergang von viskoser zu molekularer Strömung).

Mit Hilfe der Turbomolekularpumpe wird dann ein Druck von ca. 10^{-6} mbar erreicht. Um die an den Kammerwänden adsorbierten Gasteilchen (hauptsächlich H_2O) zu entfernen, wird die gesamte Kammer durch außen angebrachte Heizbänder auf eine Temperatur von ca. 130°C erhitzt („ausheizen“). Dadurch desorbieren die Moleküle von der Kammeroberfläche und können leichter abgepumpt werden.

Typischerweise steigt der Druck während des Ausheizvorgangs zunächst bis auf 10^{-5} mbar an und fällt dann langsam ab. Erreicht der Druck einen Wert von $p < 3 \cdot 10^{-7}$ mbar, kann die Heizung ausgestellt werden. Abhängig davon, wie lange die Kammer belüftet war und ob mit Luft oder Stickstoff geflutet wurde, dauert der Ausheizvorgang 12 bis 48 Stunden. Während des Abkühlens werden alle Verdampferfilamente, die Filamente der Instrumente, sowie die Titanstäbe der Titansublimationspumpe ausgegast, um auch hier adsorbiertes Wasser zu entfernen. Die Filamente werden dazu für zwei Stunden bei verringerter Leistung betrieben (1,8 A für Verdampfer, SPA-LEED und AES sowie 20 A für den Titansublimator). Es ist sinnvoll das Ausgasen während des Abkühlens durchzuführen, da das von den Filamenten und ihrer Umgebung abgegebene Wasser so schlechter an anderer Stelle adsorbieren kann und effektiver abgepumpt wird.

Nach dem vollständigen Abkühlen der Kammer wird das Ventil zur Vorkammer geschlossen und ein Druck von 10^{-9} mbar erzielt. Unter Zuhilfenahme der Ionengetterpumpen sinkt der Druck weiter. Das Ventil zur Turbopumpe kann nun geschlossen werden, um einen Rückfluss von leichtem Wasserstoffgas zu verhindern. Die Turbomolekularpumpe bleibt in Betrieb und hält die Vorkammer auf einem Druck von einigen 10^{-8} mbar. Die Kammer wird während des weiteren Betriebs also ausschließlich von der Ionengetterpumpe gepumpt und erreicht so einen Enddruck von unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Da die zum Manipulator gehörende Drehdurchführung bauartbedingt nicht UHV-dicht ist, wird sie zusätzlich differentiell abgepumpt. Zu diesem Zweck sind dort eine Leitung zur Vorpumpe, sowie eine kleine Ionengetterpumpe angebracht.

4.1.1.1. Funktionsweise einer Ionengetterpumpe

Da im Rahmen dieser Arbeit die Ionengetterpumpe der Vakuumanlage demontiert und überholt wurde, soll an dieser Stelle kurz auf die Funktionsweise einer solchen Pumpe eingegangen werden.

Die Ionengetterpumpe, auch Ionenzerstäuberpumpe genannt, ist eine Sorptionspumpe, bei der das Restgas zunächst durch Elektronenstoß ionisiert wird. Die Restgaspartikel werden dann durch ein elektrisches Feld in Richtung der Kathodenoberfläche aus Titan beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Oberfläche werden sie chemisch gebunden bzw. in die Oberfläche implantiert und somit dem Restgas entzogen. Chemisch reaktive Restgaspartikel werden auch ohne vorherige Ionisation beim zufälligen Auftreffen auf das Gettermaterial gebunden. Beim Aufprall der ionisierten Gasteilchen

auf die Titanoberfläche werden Atome aus der Oberfläche herausgeschlagen („Kathodenzerstäubung“), wodurch sich ständig frisches Titan auf den gegenüberliegenden Elektroden ablagert und die Getter-Schicht permanent erneuert wird.

Durch ein zusätzliches Magnetfeld werden die Elektronen auf ihrem Weg im elektrischen Feld auf eine Spiralbahn gezwungen. So vergrößert sich die von den Elektronen zurückgelegte Wegstrecke und die Chance der Ionisation von weiteren Restgaspartikeln steigt.

Die Ionengetterpumpe benötigt aufgrund ihres Wirkungsprinzips einen Vordruck von $p < 1 \cdot 10^{-3}$ mbar und erreicht Enddrücke im Bereich von 10^{-11} mbar. Ein großer Vorteil dieser Art von Pumpe sind geringer Verschleiß und Wartungsaufwand, da sie keinerlei bewegliche Teile enthält. Lediglich das Getter-Material muss nach einiger Zeit erneuert werden.

Die Instandsetzung der verwendeten Pumpe wird im Anhang A.2 beschrieben.

4.2. Probenpräparation

4.2.1. Präparation des Substrats

Die Siliziumproben werden mit Hilfe eines Diamantschneiders aus einem Wafer geschnitten und die Oberfläche mit Isopropanol gereinigt. Nach dem Einschleusen in die Hauptkammer werden die frischen Siliziumproben zunächst für etwa 12 Stunden über Nacht bei einer Temperatur von ca. 350°C (etwa 3,4 W Heizleistung) ausgegast, um auf der Probe und dem Probenhalter adsorbiertes Wasser und eventuell durch die Reinigung mit Isopropanol vorhandene Kohlenstoffverbindungen zu entfernen.

Da Silizium an Luft eine natürliche Oxidschicht aus SiO_2 bildet, muss diese zunächst entfernt werden. Hierzu wird die Probe fünf mal für fünf Sekunden auf 1050°C erhitzt („Flashen“). Danach wird die Probe für eine Minute bei 830°C gehalten, da sich bei dieser Temperatur durch Rekristallisation die (7×7) -Überstruktur ausbildet. Anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beim Flashen ist darauf zu achten, dass die Probe an den Kontaktstellen nicht zu heiß wird, wodurch sie teilweise schmelzen kann und unbrauchbar wird. Um dies zu vermeiden, wird das Pyrometer zuvor bei einer mittleren Temperatur von ca. 600°C auf den heißesten Punkt der Probe eingestellt. In der Regel ist dies eine der Kontaktstellen der Halterung, da die Stromdichte hier am größten ist. Schon beim Einbau sollte darauf geachtet werden, dass die Probe möglichst gleichmäßig kontaktiert wird, um eine inhomogene Erwärmung zu vermeiden.

Anschließend wird mit dem SPA-LEED die (7×7) -Rekonstruktion der Silizium-(111)-Oberfläche kontrolliert. Abbildung 4.2 zeigt ein entsprechendes Beugungsbild. Das AES-Spektrum der Substratoberfläche (Abbildung 4.3) zeigt eine saubere Oberfläche. Neben dem Silizium-Substrat-Peak bei 92 eV ist nur ein minimaler Kohlenstoff-Peak bei 271 eV zu erkennen. Dieser tritt durch Ablagerungen auf dem Filament der AES-Optik und der näheren Umgebung auf, welche sich beim Belüften der Kammer bilden, und kann durch entsprechend langes Ausgasen des AES-Filaments vermieden werden.

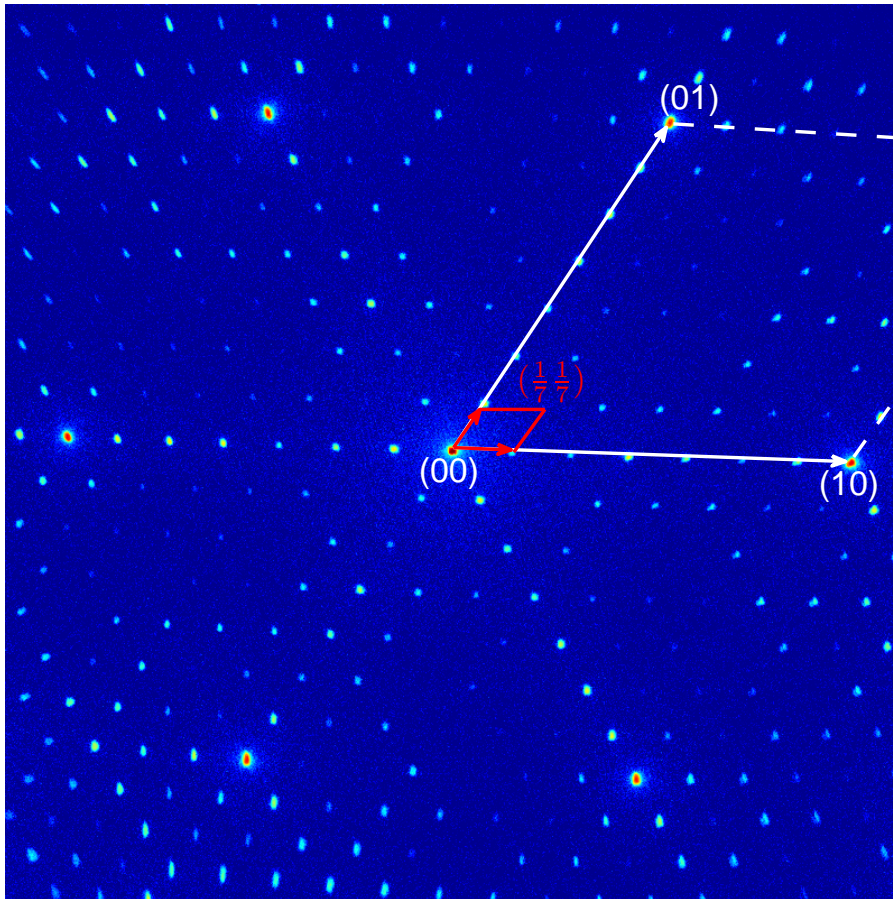


Abbildung 4.2: SPA-LEED-Beugungsbild einer frisch präparierten Si(111)-Oberfläche mit 7×7 -Rekonstruktion während einer In-Phase bei $E = 95,4 \text{ eV}$. Ein-gezeichnet sind die reziproken Einheitsvektoren und Einheitszellen.

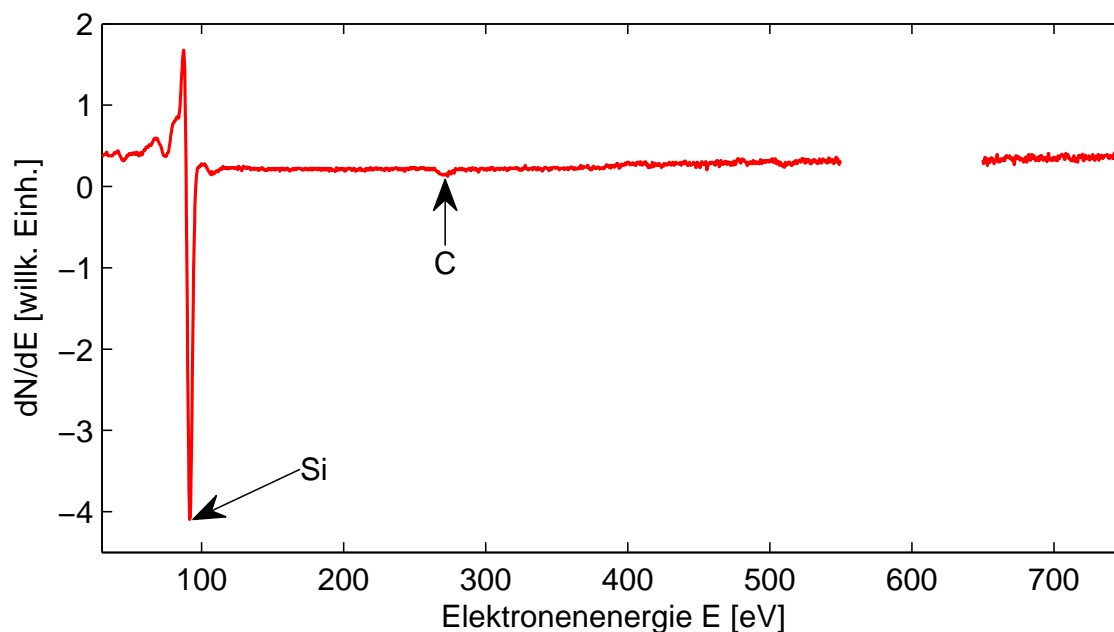


Abbildung 4.3: AES-Spektrum der Si(111)-(7 × 7)-Substratoberfläche. Neben dem Silizium-Peak bei 92 eV ist ein kleiner Kohlenstoff-Peak bei 271 eV erkennbar.

4.2.2. Funktionsweise des Molekularstrahlverdampfers

Wenn die Sauberkeit und Ordnung der Substratoberfläche sichergestellt ist, kann die Passivierung aufgebracht werden. Dies geschieht durch Molekularstrahlepitaxie mit einem Verdampfer. Die prinzipielle Funktionsweise ist für alle in dieser Arbeit verwendeten Verdampfer identisch und soll im Folgenden einmal vorgestellt werden. Das Verdampfergut wird in einen leitfähigen Tiegel gefüllt, der zum Verdampfen von Bor und Silizium aus Sigradur[®], einem speziellen, hitzebeständigen und UHV-tauglichen Glaskohlenstoff und zum Verdampfen von Praseodymoxid aus Tantal besteht. Beim Praseodymoxidverdampfer muss das teurere Tantal als Tiegelmateriale verwendet werden, da der Kohlenstoff des Sigradur[®]-Tiegels oxidieren und ausgasen würde.

Um den Verdampfertiegel herum befindet sich ein spiralförmiges Filament aus mit Thoriumoxid dotiertem Wolframdraht, welches durch Glühemission Elektronen ausstößt (Abbildung 4.4). Wird an den Tiegel in Bezug auf das Filament eine positive Hochspannung angelegt, so werden die emittierten Elektronen in Richtung des Tiegels beschleunigt und der Tiegel auf diese Weise durch Elektronenstöße geheizt. Die Heizleistung ergibt sich als Produkt aus Tiegelpotenzial und Tiegelstrom zu $P_{Heiz} = U_T \cdot I_T$.

Das Verdampfergut wird so geheizt und bei Überschreiten der Verdampfungstemperatur durch die Tiegelöffnung ausgestoßen. Die Ausbreitung des Molekularstrahls erfolgt durch die Blende geradlinig, wobei das Strahlprofil die Form einer Gauß-Funktion aufweist. Eine vor dem Verdampfer stehende Probe kann so bedampft werden (Skizze siehe Abbildung 4.4). Wichtige Parameter dabei sind die Verdamp-

ferleistung, die Aufdampfdauer, der Abstand zur Probe und die Substrattemperatur. Des Weiteren verfügen die verwendeten Verdampfer über eine Quarzwaage zur Bestimmung der verdampften Menge, einen Shutter zum Öffnen und Schließen der Verdampferöffnung und eine Wasserkühlung zur Wärmeabfuhr.

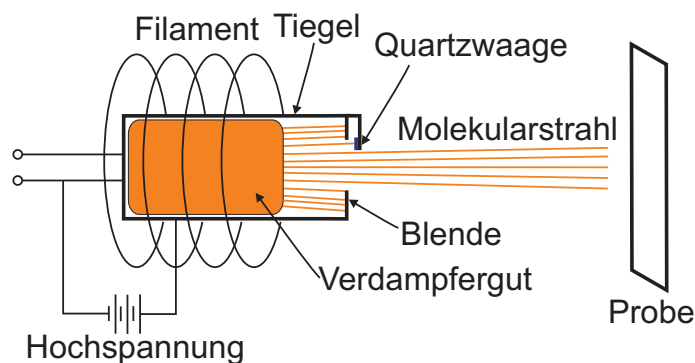


Abbildung 4.4: Funktionsweise eines Molekularstrahlverdampfers. Der Verdampfer-tiegel wird durch Elektronenstöße geheizt.

4.2.3. Bor-Passivierung

Das Aufdampfen von Bor zur Passivierung der Oberfläche erfolgt in 20 Minuten bei einer Verdampferleistung von 20 W (1000 V, 20 mA). Die Substrattemperatur wird dabei mit dem Pyrometer auf 750 °C eingestellt. Die Frequenzabnahme der Quarzwaage während des Aufdampfprozesses beträgt nur etwa 20 Hz, und wird zur Bestimmung der aufgedampften Menge nicht herangezogen, da sie stark schwankt und teilweise ganz durch thermische Effekte überlagert wird. Dies liegt am geringen Atomgewicht des Bors, was nur eine geringe Frequenzverschiebung des Schwingquarzes verursacht. Die exakt aufgebrauchte Menge ist außerdem unkritisch, da durch das anschließende Tempern nur die erforderliche Bedeckung von $\frac{1}{3}$ Monolage übrig bleibt. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur wird direkt nach dem Aufdampfen und erneut nach dreimaligem Erhitzen der Probe auf 900 °C für fünf Sekunden (siehe Kapitel 3.3) mit SPA-LEED überprüft (Abbildung 4.5 zeigt ein entsprechendes Beugungsbild). So kann auch eine unvollständige Passivierung mit weniger als $\frac{1}{3}$ Monolagen Bedeckung ausgeschlossen werden, da in diesem Fall noch Reste der (7×7) -Struktur sichtbar wären.

Das AES-Spektrum der mit Bor passivierten Siliziumoberfläche ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Neben dem Substrat-Peak bei 92 eV ist der Bor-Peak bei 179 eV erkennbar. Das Verhältnis der Peak-to-Peak-Intensitäten beträgt $I_{ptp,Si}/I_{ptp,B} \approx 0,024$ und entspricht damit recht genau dem Verhältnis von 0,026 (1:38), welches in [37] für eine bedampfte und auf 900 °C getemperte Probe beschrieben wird.

4.2.4. Vortempern des Praseodymoxids

Als Verdampferausgangsmaterial wird bei den für diese Arbeit bedampften Proben industriell hergestelltes Pr_6O_{11} der Alfa Aesar GmbH mit einer Reinheit von 99,996%

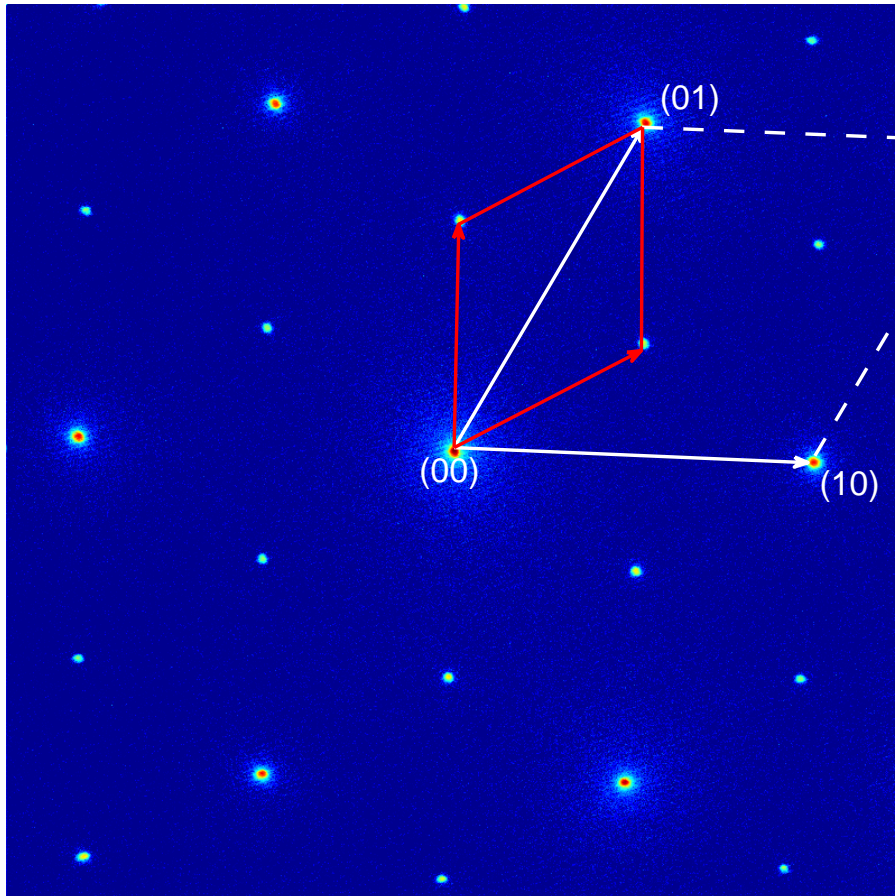


Abbildung 4.5: SPA-LEED-Beugungsbild der mit Bor passivierten Si-Oberfläche mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur während einer In-Phase bei $E = 95,4$ eV. Eingezeichnet sind die reziproken Einheitsvektoren und Einheitszellen.

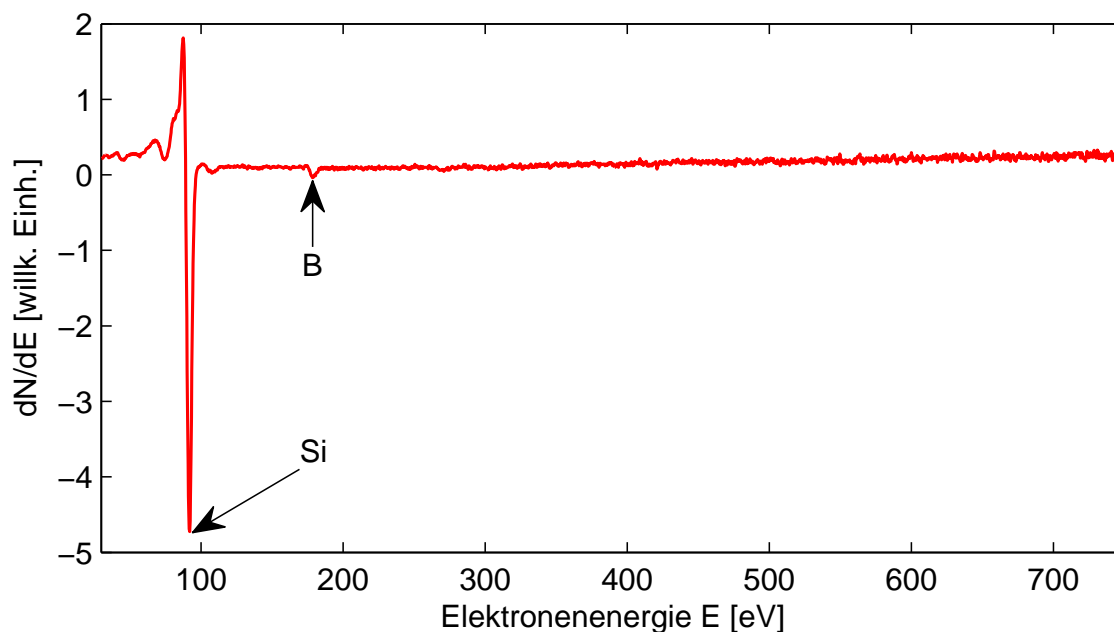


Abbildung 4.6: AES-Spektrum der mit Bor passivierten Silizium-Oberfläche. Der Silizium-Peak bei 92 eV und der Bor-Peak bei 179 eV sind gekennzeichnet.

verwendet. Beim ersten Erhitzen im Verdampfertiegel lösen sich Hydroxide auf, welche sich an Luft gebildet haben, und Wasser und Wasserstoff werden frei. Außerdem wandelt sich das Pr_6O_{11} durch das Erhitzen unter UHV-Bedingungen in Pr_2O_3 um und es wird Sauerstoff abgegeben. Da dies den Druck stark verschlechtert, muss das Verdampfergut vor der ersten Benutzung vorgetempert werden. Hierfür wurden verschiedene Verfahren getestet.

1. Tempern direkt im Verdampfertiegel.

Die Tiegelleistung wird langsam bis zur Endleistung erhöht und der Druck beobachtet. Wenn bei voller Tiegelleistung ein Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar oder besser erreicht wird, ist der Vorgang abgeschlossen. Mit dem Massenspektrometer kann zusätzlich die Zusammensetzung des entstehenden Gases untersucht werden. Zunächst entstehen hauptsächlich Wasser und Wasserstoff durch die Auflösung der Hydroxide. Bei höheren Verdampferleistungen wird dann Sauerstoff frei, was auf die Phasenumwandlung von Pr_6O_{11} zu kubischem Pr_2O_3 hindeutet. Die Farbe des Materials ändert sich dabei von einem dunklen schwarzbraun über grau zu neongrün, wie dies auch in [41] beschrieben wird. Die Konsistenz ändert sich von einem feinen, weichen Pulver zu einer harten und spröden Pastille. Der große Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das Material zusammenschrumpft und sich so die Wärmeanpassung an den Tiegel verschlechtert, was zu niedrigen Verdampfungsraten führt. Das Schrumpfen ist nicht durch den Phasenübergang, sondern durch den Verlust von Wasser, Hydroxiden und ggf. anderer Verunreinigungen zu erklären, da kubisches Pr_2O_3 *mehr* Platz einnimmt als Pr_6O_{11} . Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch das Entfernen

von Sauerstoff mehr Pr^{3+} -Ionen entstehen, die einen größeren ionischen Radius als Pr^{4+} -Ionen aufweisen [42]. Das Volumen des Materials müsste also mit abnehmendem Sauerstoffgehalt zunehmen. Die Farbveränderungen des Materials werden in Abbildung 4.7 gezeigt.

2. Tempern im Vakuumofen.

Bei dieser Methode wird das Material in einer Glasröhre, welche von einer Turbopumpe auf einem Druck von 10^{-5} mbar gehalten wird, für zwei Stunden auf eine Temperatur von 1000°C gebracht. Das Pulver ändert dabei seine Farbe von schwarz-braun zu grau. Bei diesem Verfahren wird das enthaltene Wasser und ein Teil der Hydroxide entfernt. Beim anschließenden Erhitzen im Verdampfertiegel wird weniger Wasser und Wasserstoff frei als bei nicht vorbehandeltem Pr_6O_{11} . Dennoch zeigt sich auch hier ein Schrumpfungseffekt beim Erreichen der Verdampfungstemperatur.

3. Tempern in Keramikröhre.

Hier wird das Pulver in einer Vakuumkammer bei ca. 10^{-6} mbar in einer durch ein Wolframfilament geheizten, offenen Keramikröhre erhitzt. Die Ergebnisse sind praktisch identisch zum Tempern im Vakuumofen, die Alternative wurde ausprobiert, um den Vakuumofen als Quelle der auf der Oxidoberfläche beobachteten Verunreinigungen ausschließen zu können.

4. Tempern in zweitem Tiegel.

Hierzu wurde der Tantaliegel zweimal mit Pr_6O_{11} befüllt und das Material für eine halbe Stunde auf Verdampfungstemperatur gebracht. Beide Tiegelladungen wurden anschließend in einem Mörser zu Pulver zerkleinert und wieder in den Tiegel gefüllt. Beim späteren Aufdampfversuch entweicht nur noch sehr wenig Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff und ein Schrumpfen des Materials ist nicht mehr festzustellen. Allerdings zeigt sich, dass die Wärmeankopplung des entstandenen spröden Pulvers an den Tiegel noch schlechter ist als bei den vorangegangenen Versuchen.

Für die im Folgenden untersuchten Filme wurde das Verfahren 2 bzw. 3 zum Vortempnern benutzt, da bei diesen Verfahren die erzielte Wärmeankopplung des Verdampferguts an den Tiegel und damit die Verdampferate am größten ist.

4.2.5. Aufdampfen der Praseodymoxidschicht

Zum Verdampfen des Praseodymoxids wird eine Temperatur von 1400°C benötigt, was einem Dampfdruck von 10^{-4} mbar entspricht [43]. Das Tiegelmateriale besteht aus Tantal, welches erst bei 1960°C einen Dampfdruck von 10^{-8} mbar aufweist, also prinzipiell geeignet sein sollte. Da das Praseodymoxid beim Erhitzen Sauerstoff abgibt, kann aber Tantalpentoxid (Ta_2O_5) entstehen, welches bereits früher verdampft (Dampfdruck von 10^{-8} mbar bei 1550°C). Es ist also wichtig die Verdampferleistung so einzustellen, dass eine möglichst hohe Verdampferate des Praseodymoxids erreicht wird, ohne Tantaloxid mitzuverdampfen. Dazu ist eine möglichst gute Wärmeankopplung des Praseodymoxids an den Tiegel nötig. Die



Abbildung 4.7: Farbveränderung des Pr_6O_{11} -Pulvers während des Tempens. von links nach rechts: schwarz, unbehandelt; braun-grau, nach Tempern auf einige 100°C ; grün, Phasenumwandlung zu kubischem Pr_2O_3 .

entsprechende Leistung wurde in früheren Arbeiten [44] empirisch zu 120 W-140 W bestimmt. Bei 150 W konnte durch AES bereits Tantal auf der Probe nachgewiesen werden. Da es bei höheren Verdampferleistungen außerdem häufiger zu Hochspannungsüberschlägen vom Tiegel zum Verdampfergehäuse kommt, wird für die Probenherstellung eine Leistung von 130 W benutzt.

Die Substrattemperatur wird mit dem Pyrometer eingestellt und die aufgedampfte Menge mit der Quartzwaage kontrolliert. Die Rate beträgt im Mittel etwa $500 \frac{\text{Hz}}{\text{h}}$. Nach Abkühlen des Substrats wird der aufgebraute Film mit SPA-LEED und AES untersucht.

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass mit Molekularstrahlepitaxie aufgebrautes Praseodymoxid auf Silizium-Substraten bei etwa 625°C kristallin aufwächst [41, 44]. Da sich dies jedoch auf unpassivierte Substrate bezieht, werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Substrattemperaturen getestet.

4.2.6. Aufdampfen der amorphen Silizium-Schutzschicht

Nach Durchführung der SPA-LEED und AES-Messungen wird in der Vorkammer (Basisdruck 10^{-8} mbar) die amorphe Silizium-Schutzschicht aufgedampft. Das Silizium wird wie das Bor aus einem Sigradur[®]-Tiegel verdampft. Hierzu ist eine Leistung von 130 W (1200 V, 108 mA) nötig. Die Aufdampftrate beträgt typischerweise $50 \frac{\text{Hz}}{\text{min}}$, wobei 1000 Hz etwa 8 nm Schichtdicke entsprechen. Eine Schicht von 1000 Hz ist also mit ca. 25 Lagen ausreichend dick, um den Film vor Oxidation zu schützen.

4.3. Charakterisierung mit SPA-LEED und AES

Im Folgenden wird die Funktionsweise der in Osnabrück durchgeführten Untersuchungsmethoden beschrieben.

4.3.1. Das SPA-LEED-Instrument

SPA-LEED (Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction) beruht auf der Beugung niederenergetischer Elektronen an Kristalloberflächen (entdeckt

1927 von DAVISON und GERMER). Es ist eine Weiterentwicklung des normalen LEEDs durch Henzler et al. [45] während der 1980er Jahre. Es erlaubt die Aufnahme kompletter Beugungsbilder inklusive des (00)-Reflexes mit einer im Vergleich zu herkömmlichen LEED-Optiken besseren Auflösung und einem größeren Abbildungsbereich. Zusätzlich zur Auswertung der Reflexpositionen ist die Analyse einzelner Reflexprofile möglich, wodurch man genauere Informationen über die Struktur und Morphologie der Oberfläche enthält.

Beim herkömmlichen LEED treffen die Elektronen senkrecht auf die Oberfläche, wer-

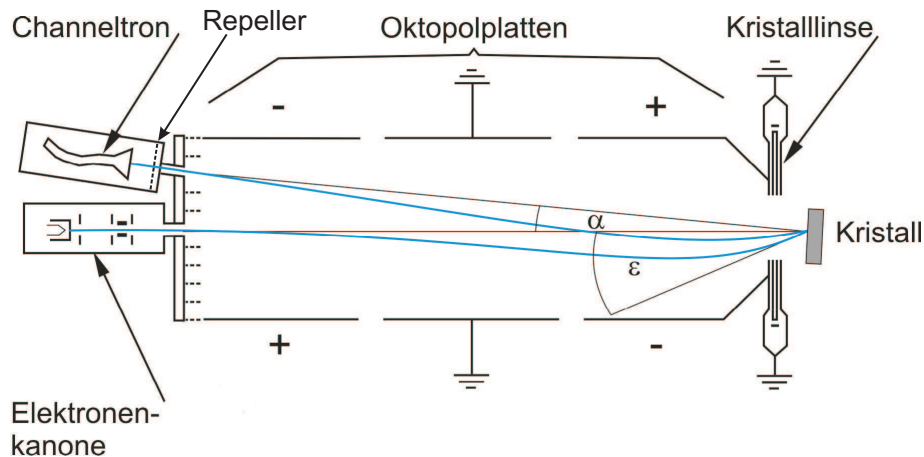


Abbildung 4.8: Schematische Skizze des SPA-LEED-Instruments. Ein möglicher Strahlengang ist blau eingezeichnet. Entnommen aus [15].

den gebeugt und auf einem hemisphärischen Leuchtschirm abgebildet. Dabei wird der (00)-Reflex je nach Aufbau entweder von der Elektronenkanone oder vom Probenhalter verdeckt.

Das SPA-LEED hingegen besteht aus einer Elektronenkanone, einer Ablenkeinheit mit Linse und einem Detektor (Abbildung 4.8). Die Elektronenkanone (siehe Anhang, Abbildung A.5) besteht aus einem Wolframfilament als Kathode, einem Wehneltzylinder, einer Anode, einer Linse und einer Reihe von Blenden. Die Elektronen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung Anode beschleunigt und durch den Wehneltzylinder und die Anode gebündelt. Sie können durch die nachgeschaltete Kanonenlinse auf die Probe fokussiert werden. Die Energie der Elektronen und damit der Betrag des einfallenden Wellenvektors $|\vec{k}_i|$ wird über das Potenzial zwischen Kathode und Anode eingestellt.

Hinter der Kanone passieren die Elektronen zunächst den Oktopol, der der Ablenkung dient. Das Oktopolfeld wird durch ein System aus drei mal acht Platten erzeugt, von denen die mittleren geerdet sind und die vorderen und hinteren auf jeweils entgegengesetztem Potenzial liegen. Das Spannungsverhältnis zwischen vorderen und hinteren Platten muss entsprechend der Entfernung zur Probe gewählt werden (siehe Anhang, Abbildung A.3), um ein Wandern des Strahls auf der Probe zu minimieren. Durch Spannungsänderung am Oktopol wird der Einfallswinkel ϵ des Elektronenstrahls variiert und so der k -Raum in lateraler Richtung abgetastet.

Direkt hinter dem Oktopol befindet sich die Kristalllinse, welche vom Strahl zweimal

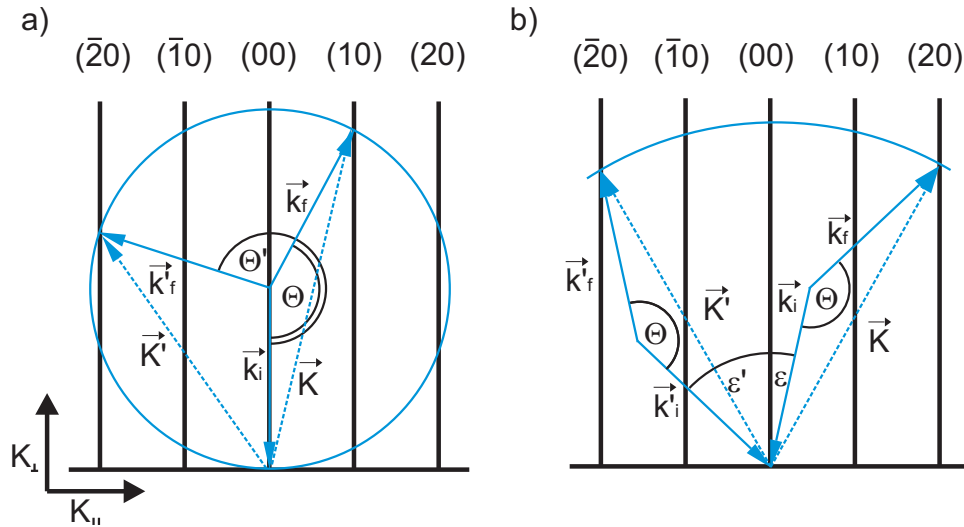


Abbildung 4.9: Ewald-Konstruktion für a) die klassische LEED-Methode und b) die SPA-LEED-Methode. Dabei sind ϵ der Einfallswinkel des Strahls auf der Probe, Θ der Öffnungswinkel, \vec{k}_i und \vec{k}_f der Wellenvektor des einfallenden und ausfallenden Strahls und \vec{K} der resultierende Beugungsvektor.

durchlaufen werden muss und ihn letztendlich auf die Detektorebene fokussiert. Als Kohärenzlänge oder Transferweite wird die durch das Instrument bedingte, endlich große Fläche auf der Probe bezeichnet, über der die Elektronen kohärent interferieren. Die endliche Kohärenzlänge bewirkt eine endliche minimale Halbwertsbreite der Beugungsreflexe. Periodische Strukturen, die größer als die Transferweite sind, können folglich nicht aufgelöst werden. Die theoretische Transferweite des verwendeten Linsensystems beträgt 2800 \AA [15]. Um optimale Ergebnisse zu liefern, muss die Probe im richtigen Abstand mittig vor dem Instrument platziert werden, wobei die Oberflächennormale mit der Instrumentenachse einen Winkel von $\frac{\alpha}{2}$ einschließen sollte, wobei $\alpha = 4^\circ$ der Winkel zwischen Detektor und Elektronenkanone ist (Abbildung 4.8).

Die beobachtbaren Reflexe sind im reziproken Raum durch die Schnittpunkte der EWALD-Kugel mit den Beugungstangen gegeben. Bei normaler LEED-Geometrie ist der Einfallswinkel ϵ immer 0° und es können auf einem hemisphärischen Schirm prinzipiell solche Reflexe beobachtet werden, bei denen Θ zwischen 90° und 270° liegt (Abbildung 4.9a)). In der Praxis ist dieser Winkelbereich jedoch bedeutend kleiner. Beim SPA-LEED hingegen bleibt der Öffnungswinkel $\Theta = (180^\circ - 2\alpha) = 172^\circ$ konstant, während der Einfallswinkel ϵ variiert wird (Abbildungen 4.8, 4.9b)). So entsteht eine modifizierte EWALD-Kugel, die bei gleicher Energie mehr Beugungstangen schneidet als die EWALD-Kugel des normalen LEED. Man erreicht also einen größeren Abbildungsbereich.

Der Elektronenstrahl passiert den Repeller, der durch ein Gegenfeld inelastisch gestreute Elektronen herausfiltert und so das Signalrauschen verringert. Schließlich gelangt der Strahl in den Detektor (Elektronenvervielfacher), wo er eine Ladungs-

trägerkaskade erzeugt, was sich in einem kurzen Spannungsabfall der angelegten Hochspannung bemerkbar macht. Diese Spannungspulse werden vom angeschlossenen Vorverstärker verstärkt und an den Rechner weitergeleitet, wo sie mit Hilfe der SPA-Software ausgewertet werden.

Diese Software stellt grundsätzlich zwei Messmodi bereit. Im 2D-Modus wird ein zweidimensionaler Schnitt durch den k -Raum abgefahren und dabei punktweise die Intensität gemessen. So entsteht ein Bild, welches mit einem klassischen LEED-Beugungsbild vergleichbar ist. Die Messebene steht dabei senkrecht auf den Beugungsstangen. Im 1D-Modus können in dieser Ebene Linienmessungen aufgenommen und so Reflexprofile erstellt werden. Dabei wird die Intensität über k_{\parallel} aufgetragen. Ein 2D-Bild besteht also praktisch aus vielen Linienmessungen. In der Softwareversion 5.5 sind 2D-Bilder mit einer Auflösung von 800×800 Pixeln und Linescans mit 2000 Pixeln möglich.

4.3.2. Das Auger-Elektronen-Spektroskop

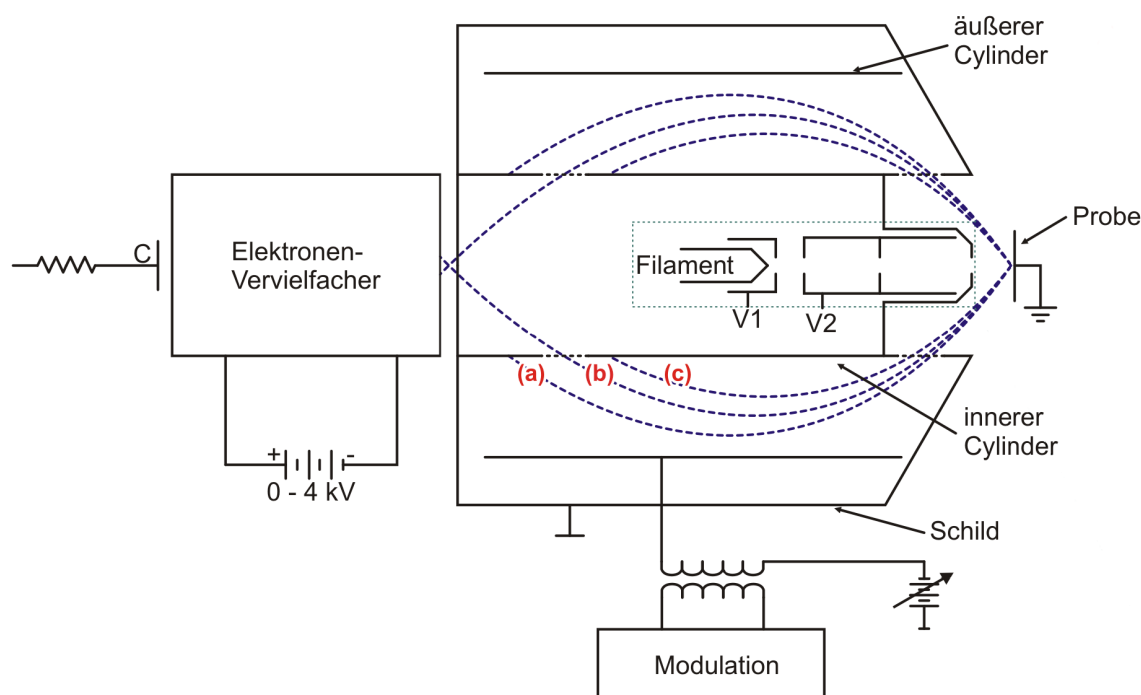


Abbildung 4.10: Prinzipieller Aufbau einer AES-Optik nach [46], bestehend aus Elektronenkanone, Zylinderanalysator und Detektor. Im Analysator sind drei mögliche Strahlengänge mit a) zu großer kinetischer Energie b) passender Energie und c) zu geringer kinetischer Energie eingezeichnet.

Das verwendete AUGER-Elektronen-Spektroskop besteht aus einem nichtmagnetischen Gehäuse, einer Elektronenkanone, einem Zylinderanalysator und einem Detektor. In der Elektronenkanone wird ein Strahl aus schnellen Primärelektronen erzeugt, die eine Energie von 1 keV bis 5 keV haben. Beim Auftreffen auf die Pro-

benoberfläche entstehen durch den AUGER-Effekt Sekundärelektronen mit element-spezifischer Energie. Diese Sekundärelektronen gelangen in den Zylinderanalysator, der nach dem Prinzip des Geschwindigkeitsfilters arbeitet. Der innenliegende Zylinder liegt wie die Probe auf Erdpotenzial, um einen feldfreien Raum zwischen Probe und Analysatoreintrittsöffnung zu erzeugen und einen geraden Strahlengang in diesem Bereich zu ermöglichen. Zwischen innerem und äußerem Zylinder wird eine definierte Spannung angelegt und es entsteht ein elektrisches Feld, in dem die Elektronen abgelenkt werden. Für jede Elektronenenergie gibt es eine Analysatorspannung, bei der die Elektronen passend abgelenkt werden, um durch die Austrittsöffnung in den Detektor (Elektronenvervielfacher) zu gelangen (siehe Abbildung 4.10).

Der Analysator wird auf die Energie der elastisch gestreuten Elektronen eingestellt, die der Energie des Primärstrahls entspricht. Dann wird der Probenabstand so eingestellt, dass das Minimum des elastischen Peaks bei der entsprechenden Energie gemessen wird und so das Instrument kalibriert.

Dann kann durch Ändern der Analysatorspannung selektiv die Anzahl der Elektronen einer bestimmten Energie $N(E)$ gemessen und ein Spektrum erstellt werden.

Da die AES-Signale von einem starken Untergrundrauschen überlagert werden, ist es hilfreich, die Ableitung dieser Spektren $\frac{dN(E)}{dE}$ zu bestimmen. Hierzu wird die Analysatorspannung mit einem kleinen, periodischen Signal hoher Frequenz (10,3 kHz) überlagert und das Messsignal von einem Lock-In-Verstärker ausgewertet. Auf diese Weise werden direkt die differenzierten Spektren gemessen.

Die Aufnahme der Spektren erfolgt über den angeschlossenen Messrechner mit dem MATLAB-Programm „AUGER-Spektroskopie“, welches im Rahmen einer Diplomarbeit [18] entwickelt wurde.

4.4. Messaufbau am HASYLAB

Die Röntgenmessungen am HASYLAB (Hamburg) wurden an den Beamlines BW2 und W1 des Speicherrings DORIS III durchgeführt. Im Folgenden soll kurz auf die Erzeugung von Synchrotronstrahlung und den Aufbau der Messplätze eingegangen werden.

4.4.1. Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Beim Betrieb von Teilchenbeschleunigern für Kollisionsexperimente trat die Synchrotronstrahlung zunächst als unerwünschter Nebeneffekt auf. Die geladenen Teilchen in einem Beschleuniger, welche von äußeren Feldern beschleunigt bzw. auf eine feste Bahn gezwungen werden, geben nach den MAXWELL'schen Gesetzen elektromagnetische Strahlung ab. Die Energie der abgegebenen Strahlung ist dabei proportional zur vierten Potenz der Teilchenenergie, ein nennenswerter Effekt ist daher erst bei hohen Energien von einigen 10 MeV zu beobachten. Da Synchrotrons die ersten Beschleuniger waren, welche entsprechend hohe Energien erreichen konnten, heißt diese Art der Strahlung Synchrotronstrahlung. Die Teilchen besitzen dabei relativistische Geschwindigkeiten, was die Abstrahlcharakteristik so verändert, dass die Strahlung nicht mehr axialsymmetrisch, sondern kegelförmig in Bewegungsrichtung des Teilchens abgegeben wird.

Um diese Strahlung zu nutzen, werden Speicherringe wie DORIS III betrieben, in denen Positronen auf einer geschlossenen Bahn kontinuierlich umlaufen. Es werden Positronen statt Elektronen verwendet, da diese nicht wie Elektronen mit Restgasatomen (und -ionen) rekombinieren und so ein Teilchenverlust verhindert und die Lebensdauer des Strahls erhöht wird. An bestimmten Stellen werden die Positronen durch sogenannte Wiggler geleitet, die den Strahl durch eine periodische Anordnung von Magneten auf eine sinusförmige Bahn zwingen, und so eine gerichtete Strahlung hoher Brillianz³ erzeugen. Aus der so erzeugten polychromatischen Strahlung wird anschließend durch einen Silizium-Doppelkristall-Monochromator die für das Experiment benötigte Wellenlänge isoliert.

Synchrotronstrahlung besitzt mehrere Vorteile gegenüber Strahlung aus Röntgenröhren. Es können höhere Energien und Intensitäten erreicht werden, was zu wesentlich kürzeren Messzeiten führt.

4.4.2. Die Beamlines BW2 und W1 am HASYLAB

Die Messplätze BW2 und W1 unterscheiden sich hauptsächlich in der Intensität der Röntgenstrahlung. Am Messplatz BW2 wird ein 56-poliger Wiggler verwendet im Gegensatz zu einem 32-poligen Wiggler am Messplatz W1, was die Strahlintensität erhöht und so insbesondere bei GIXRD-Messungen das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Es wurde Strahlung mit Photonenenergien von 10,0 keV bzw. 10,5 keV verwendet. Dies ist bei der späteren Auswertung zu berücksichtigen.

Beide Messplätze verfügen über ein Sechskreisdiffraktometer (siehe Abbildung 4.11), das verschiedene Messgeometrien erlaubt. Für diese Arbeit wurden zwei unterschiedliche Messgeometrien genutzt:

1. Die Probenoberfläche ist entlang der Hauptdrehachse des Diffraktometers orientiert. Mit dem Winkel om kann die Probe gedreht und so der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung variiert werden. Mit den Winkeln tt und ftr wird der Detektorarm verfahren. Die Probenrotation um die Oberflächennormale wird mit phi eingestellt. In dieser Geometrie werden die XRR- und spekulare XRD-Messungen durchgeführt. Dabei gilt Einfallswinkel=Ausfallswinkel, also $tt = 2om$.
2. Die Probenoberfläche steht senkrecht auf der Hauptdrehachse des Diffraktometers. Der Einfallswinkel des Röntgenstrahls ist dann durch den Winkel zwischen Diffraktometer und Strahl alf gegeben und wird auf einen Wert nur knapp über dem kritischen Winkel für die Totalreflexion eingestellt ($\approx 0,5^\circ$) und während der Messung nicht variiert. Die Winkel tt , om und ftr werden während einer Messung verändert. So lässt sich ein beliebiger reziproker Punkt innerhalb der EWALD-Kugel anfahren. In dieser Geometrie werden die GIXRD-Messungen vorgenommen.

³Die Brillianz ist dabei definiert als die Anzahl Photonen N , die pro Sekunde von einer Quelle der Fläche 1 mm^2 in den Raumwinkel 1 mrad^2 abgestrahlt werden und eine spektrale Bandbreite von 0,1% aufweisen. Sie berücksichtigt also nicht nur den Photonenfluss in einem bestimmten Wellenlängenbereich, sondern auch die Größe der Lichtquelle und wie gut die Strahlung kollimiert ist.

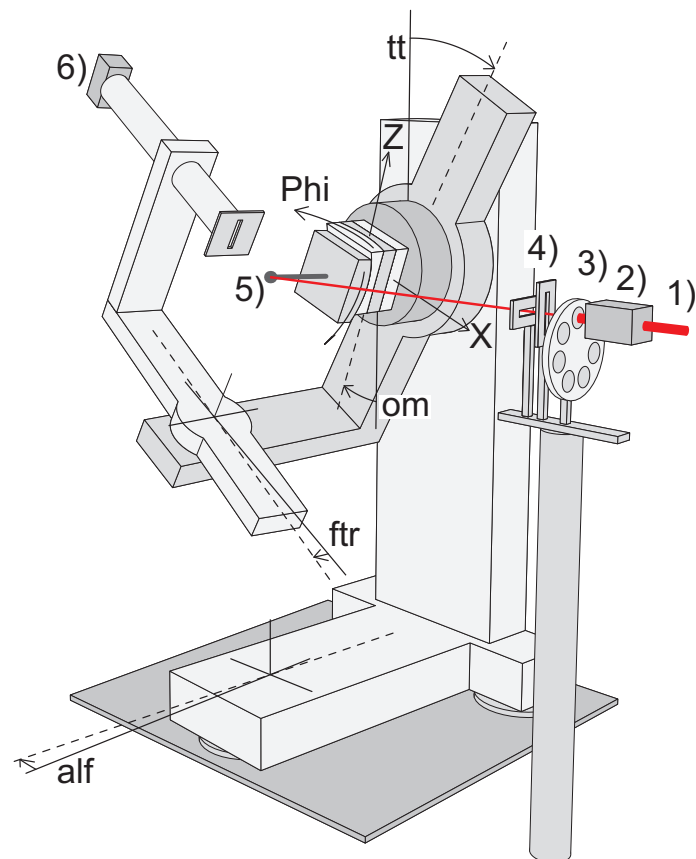


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau der Sechskreisdiffraktometer, welche an den Messplätzen W1 und BW2 genutzt werden. 1) Primärstrahl, 2) Monitor, 3) Absorber, 4) Schlitze, 5) Probe auf der Hauptdrehachse, 6) Detektor.

Des Weiteren werden die Diffraktometer beider Beamlines für die Messungen mit einem vom PAUL SCHERRER-Institut entwickelten MYTHEN-Zeilendetektor bestückt [47]. Dieser besitzt 1280 $50\ \mu\text{m}$ breite und 4 mm hohe Pixel und deckt so einen Winkelbereich von $3,4^\circ$ ab, wenn er in 1 m Entfernung zur Probe montiert wird. Mit dem Messprogramm *online* wird ein Punktdetektor nachgeahmt, indem das Signal über eine bestimmte Anzahl von Pixeln, die sogenannte ROI (Region Of Interest), integriert wird. Diese ist variabel einstellbar, wird aber meist auf den Bereich von 600 bis 680 Pixeln festgelegt. Zu jedem Punkt einer Messkurve erhält man mit dem MYTHEN-Detektor also zusätzlich einen lateralen Schnitt durch den reziproken Raum an der entsprechenden Stelle. Mit einem Punktdetektor müsste dafür ein Vielfaches der Messzeit eingesetzt werden.

5. Messergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die hergestellten Proben. Es werden einerseits Proben bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_s und möglichst gleichbleibender aufgedampfter Oxidmenge hergestellt, um die für das Wachstum der Oxidschicht ideale Temperatur zu finden. Andererseits werden bei eben dieser Temperatur Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht.

Bezeichnung SiBP _r	08	05	06	07	11	09	10
T_s [°C]	400	500	500	500	500	600	700
$D_{\text{Ox,XRR}}$ [Å]	-	18	27	28	40	-	-
$D_{\text{Ox,XRD}}$ [Å]	-	14	22	23	33	-	-
$D_{\text{Cap,XRR}}$ [nm]	8	20	14	9	9	7	-
HWB ₀₀ [% BZ]	∞	1,3	7,2	19,5	32,7	4,1	2,0
I_{00}/I_{UGND}	0	16,7	4,4	2,7	1,4	10,1	37,2

Tabelle 5.1: Probenübersicht: Substrattemperatur während des Aufdampfens T_s , Oxidschichtdicke aus XRR-Daten $D_{\text{Ox,XRR}}$, vertikale Kristallitgröße aus XRD-Messungen $D_{\text{Ox,XRD}}$, Dicke der amorphen Silizium-Schutzschicht aus XRR-Daten $D_{\text{Cap,XRR}}$, Halbwertsbreite des (00)-Reflexes im SPA-LEED-Beugungsbild HWB_{LEED} bei $E = 95,4$ eV und Intensität des (00)-Reflexes im Verhältnis zur Untergrundintensität I_{00}/I_{UGND} bei $E = 95,4$ eV.

5.1. Variation der Substrattemperatur

In früheren Arbeiten [15, 41, 44] konnte beobachtet werden, dass Praseodymoxid beim Aufdampfen auf Silizium (111) bei einer Substrattemperatur von etwa 625 °C kristallin aufwächst. Da sich jedoch durch die Passivierung mit Bor die Oberflächeneigenschaften des Substrats und damit die Bedingungen für das Schichtwachstum ändern, werden erneut Aufdampfversuche bei Substrattemperaturen von 400 °C bis 700 °C durchgeführt. Dazu wurde unter möglichst identischen Präparationsbedingungen des Verdampfers Praseodymoxid aufgedampft, so dass die Frequenzdifferenz des Schwingquartzes bei Kontrolle der Quartzwaage jeweils 1000 Hz betrug.

5.1.1. SPA-LEED-Beugungsbilder

Die nach dem Aufdampfen aufgenommenen SPA-LEED-Beugungsbilder werden in Abbildung 5.1 gezeigt. In allen Fällen verschwindet die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Struktur. Da diese Struktur nicht durch Heizen allein entfernt werden kann [37], ist dies ein Zeichen dafür, dass das Verdampfermaterial in irgendeiner Form auf der Probe haftet und somit die Oberflächenstruktur verändert.

Die bei 400 °C hergestellte Probe zeigt keinerlei Oberflächenstruktur (Abbildung 5.1 a)).

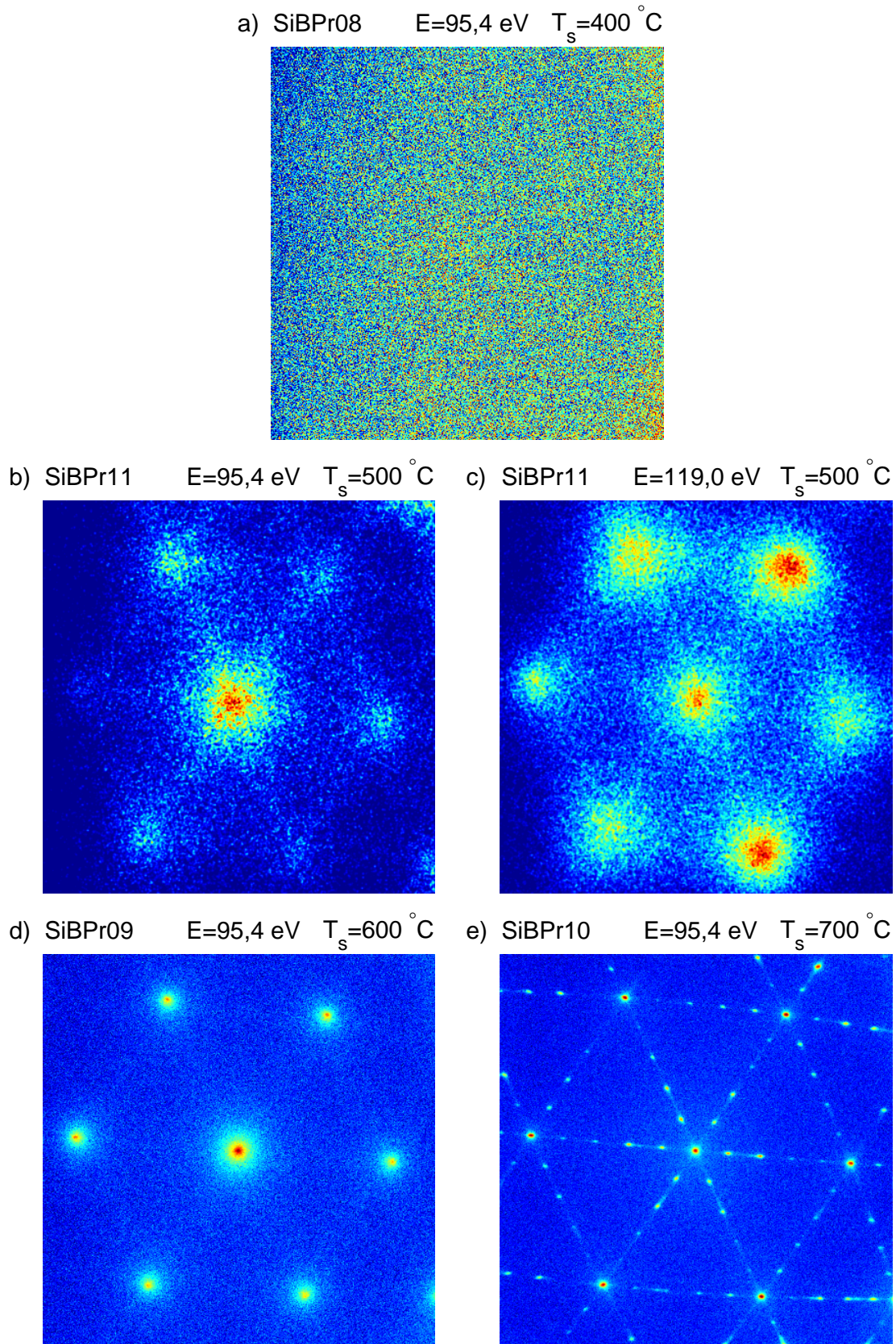


Abbildung 5.1: SPA-LEED Beugungsbilder für verschiedene Substrattemperaturen. Die aufgedampfte Menge entspricht jeweils 1000 Hz Frequenzdifferenz des Schwingquarzes. Der abgebildete Bereich des k -Raums beträgt etwa 240 % BZ. a) Keine geordnete Oberflächenstruktur. b)/c) Dreizählige (1×1) -Struktur mit sehr breiten Reflexen deutet auf eine sehr raue Oberfläche hin. d) Schärfere, sechszählige (1×1) -Struktur mit leichten Streifen. e) Scharfe (5×1) -Struktur.

Bei 500 °C bildet sich eine dreizählige (1×1)-Struktur aus. Die dreizählige Symmetrie wird besonders deutlich, wenn man zwei Beugungsbilder unterschiedlicher Energie vergleicht (Abbildung 5.1 b) und c)). Diese Struktur wäre für die (111)-Oberfläche eines kubischen Kristalls zu erwarten. Zwischen den Hauptreflexen sind bei einer Energie von 95,4 eV leichte Streifen zu erkennen. Die Intensität des (00)-Reflexes im Verhältnis zum Untergrundrauschen ist mit $(I_{00}/I_{UGND}) \approx 2$ sehr gering und die Halbwertsbreite mit ca. 47 % BZ sehr groß. Es handelt sich also um eine verhältnismäßig schlecht geordnete, rauhe Oberfläche.

Wird die Substrattemperatur weiter erhöht, so werden die Reflexe deutlich schärfer. Während die Intensität im Verhältnis zum Untergrundsignal zunimmt, nimmt die Halbwertsbreite ab. Bei 600 °C zeigt sich eine sechszählige (1×1)-Struktur mit leichten Streifen zwischen den Hauptreflexen (Abbildung 5.1 d)), aus denen bei 700 °C weitere Reflexe hervortreten, so dass sich eine (5×1)-Struktur ergibt (Abbildung 5.1 e)). Eine solche Struktur wurde bereits in [41] für längeres Tempern bei Substrattemperaturen > 700 °C beobachtet und mit einer Sub-Monolagen-Bedeckung von Praseodym auf Silizium (111) in Verbindung gebracht. Als Erklärung wird dort angegeben, dass bei entsprechend hohen Substrattemperaturen eine Silizidbildung (PrSi_2) einsetzt, wodurch sich Silizidinseln auf der Oberfläche bilden, während der Sauerstoff in Form von SiO desorbiert. In den Zwischenräumen zwischen den Inseln bleibt daraufhin nur eine Sub-Monolagen-Bedeckung Praseodym übrig, was zu der (5×1)-Struktur führt. Das Inselwachstum konnte in [41] mit AFM bestätigt werden.

Bei den Beugungsbildern mit insgesamt niedriger Intensität ist ein einseitiges Intensitätsgefälle zu beobachten, was jedoch durch das Abbildungsverhalten des Oktopols bedingt ist und keinen Probeneffekt darstellt.

5.1.2. AES-Spektren

Abbildung 5.2 zeigt die gemessenen AES-Spektren aller hergestellten Proben. Die charakteristischen Signale („Peaks“) liegen laut Literatur ([48]) bei 67 eV, 87 eV, 106 eV, 106 eV und 699 eV für Praseodym, 503 eV für Sauerstoff und 92 eV für Silizium. Da der Praseodym-Peak bei 87 eV und der Silizium-Peak bei 92 eV sehr dicht beieinander liegen, überlagern sie sich, so dass beide Peaks nur dann gut zu unterscheiden sind, wenn die Peakintensitäten vergleichbar groß sind. Ist einer der beiden Peaks intensiver als der andere, so ist der weniger intensive Peak nicht mehr zu erkennen. Eine quantitative Auswertung der Peak-to-Peak-Höhen ist aus diesem Grund nicht möglich, da der Substrat-Peak, als Referenz, nicht in allen Spektren zu erkennen ist.

Stattdessen werden die Spektren im Bereich von 50 eV bis 135 eV auf den Praseodym-Peak bei 106 eV skaliert, um eine rein qualitative Auswertung zu ermöglichen. Dies ist in Abbildung 5.3 und 5.4 zu sehen und wird im Folgenden diskutiert.

Ausschließlich das Spektrum der bei $T_s = 500$ °C bedampften Probe zeigt keinen Silizium-Peak mehr. Für die Substrattemperaturen 400 °C und 600 °C sind sowohl der Praseodym- als auch der Silizium-Peak zu erkennen. Das Spektrum der bei

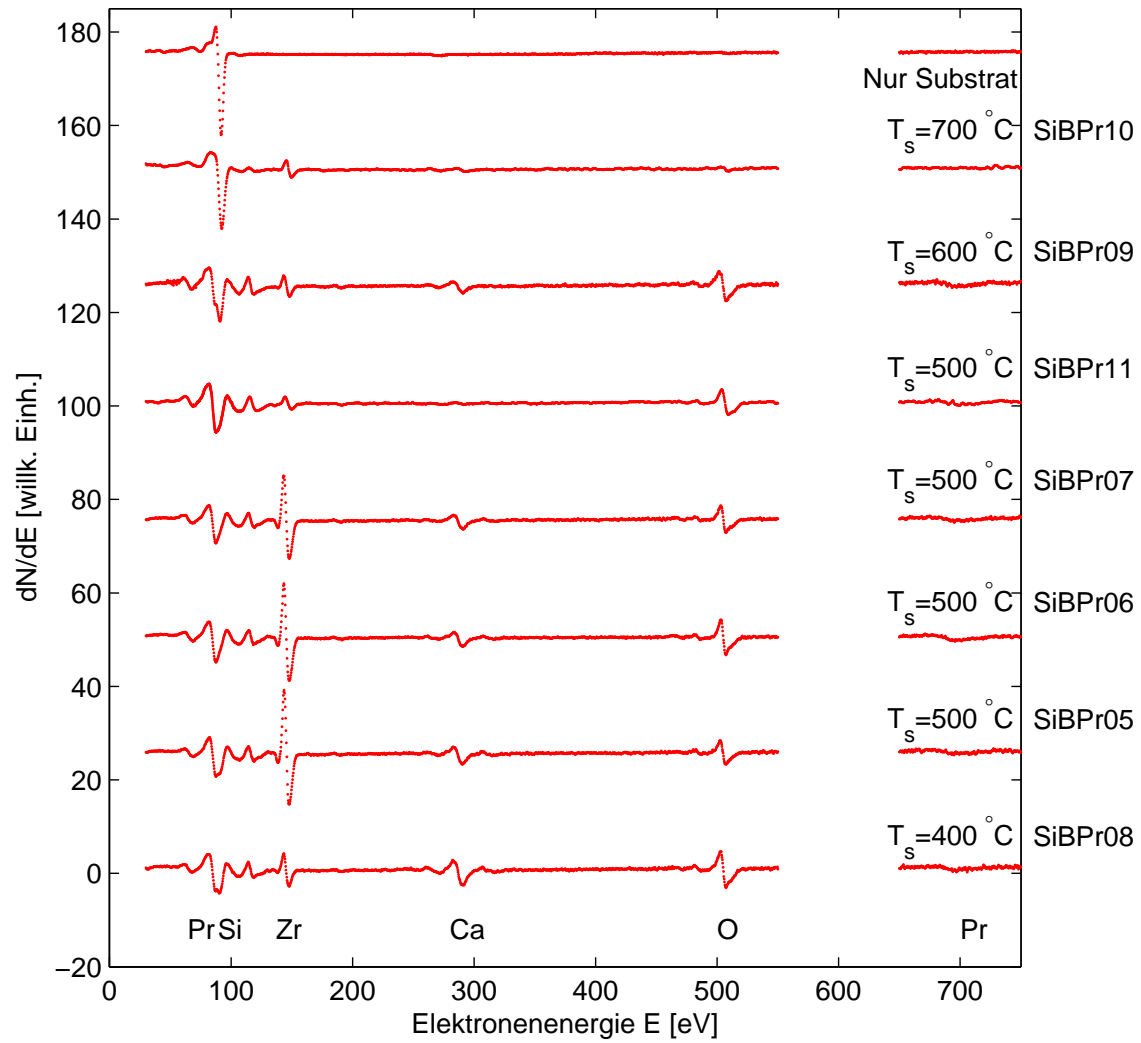


Abbildung 5.2: Komplettre AES-Spektren aller gemessenen Proben.

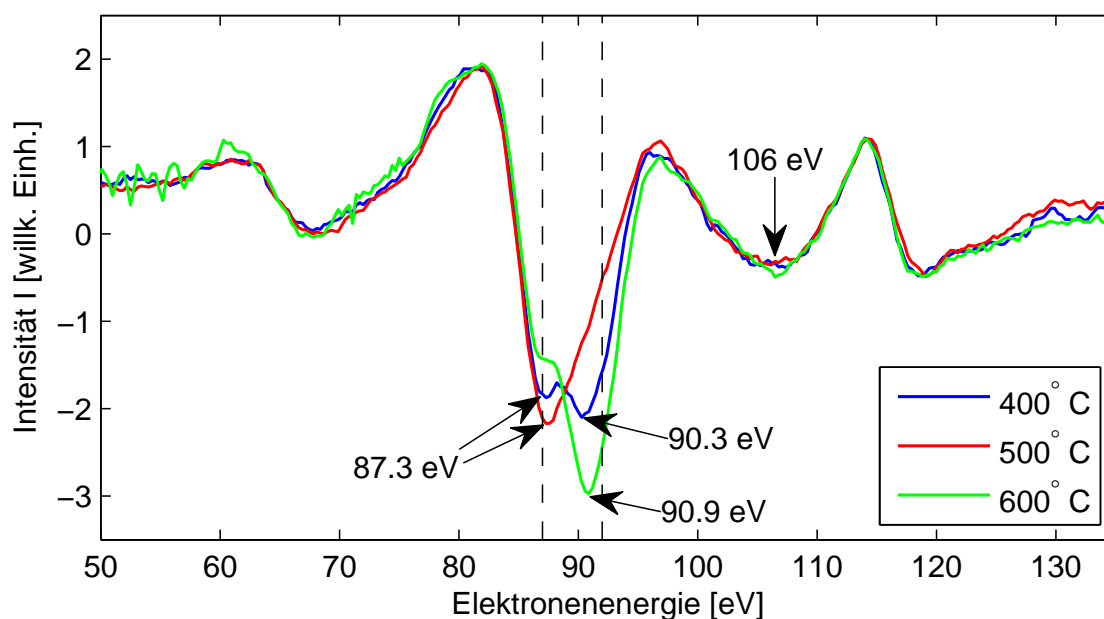


Abbildung 5.3: AES-Spektren für verschiedene Substrattemperaturen skaliert auf den 106 eV Pr-Peak. Nur bei einer Substrattemperatur von $T_s = 500^\circ\text{C}$ ist kein Silizium mehr zu erkennen, was für eine geschlossene Praseodymoxidschicht spricht. Die Literaturwerte des Praseodym-Peaks bei 87 eV und des Silizium-Peaks bei 92 eV sind jeweils durch eine unterbrochene, senkrechte Linie gekennzeichnet.

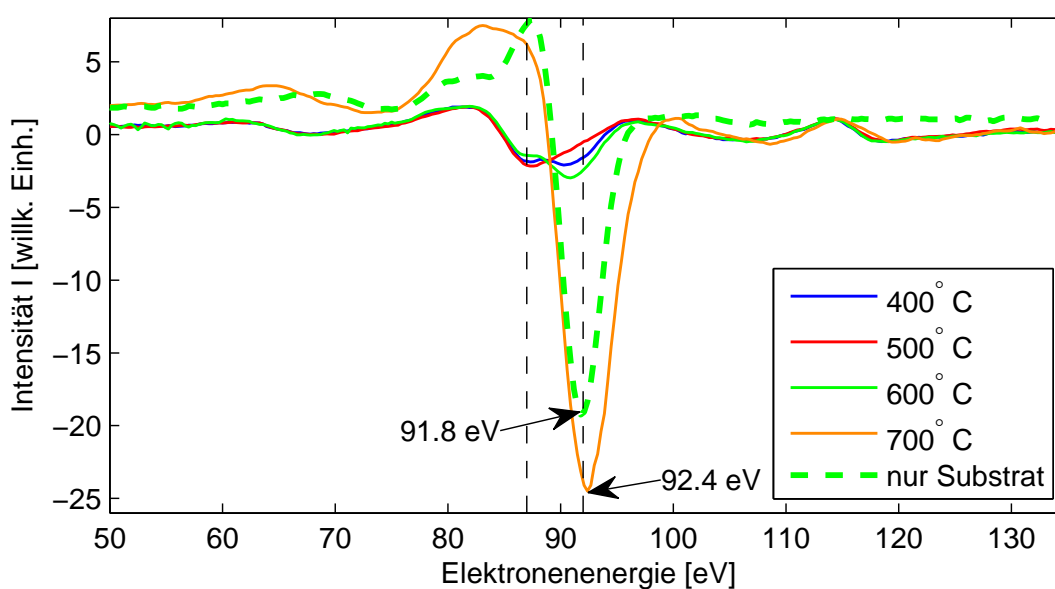


Abbildung 5.4: AES-Spektren für verschiedene Substrattemperaturen skaliert auf den 106 eV Pr-Peak. Die bei $T_s = 700^\circ\text{C}$ bedampfte Probe zeigt einen dominanten Silizium-Peak. Die Literaturwerte des Praseodym-Peaks bei 87 eV und des Silizium-Peaks bei 92 eV sind jeweils durch eine unterbrochene, senkrechte Linie gekennzeichnet.

$T_s = 700^\circ\text{C}$ hergestellten Probe zeigt hingegen einen dominanten Silizium-Peak bei 92,4 eV.

Die leichten Abweichungen der Peakpositionen von den Literaturwerten können entweder durch ein nicht genau kalibriertes Instrument, oder aber durch eine tatsächliche Verschiebung der Energieniveaus aufgrund der chemischen Bindung („chemical shift“) verursacht werden [48]. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.4 das Spektrum einer sauberen Substratoberfläche mit abgebildet.

Der Silizium-Peak der sauberen Substratoberfläche weicht nur um 0,2 eV vom Literaturwert ab, was darauf schließen lässt, dass die größere Abweichung bei den bedampften Proben tatsächlich durch die chemische Umgebung zustande kommt. Nach [18] führt die Oxidation eines Elements zu einer Verschiebung seiner AUGER-Energien zu niedrigeren Werten. Dies würde bedeuten, dass bei Substrattemperaturen von 400°C und 600°C Silizium-Sauerstoff-Verbindungen, wahrscheinlich Silikate, auf der Oberfläche vorhanden sind. Die bei $T_s = 700^\circ\text{C}$ bedampfte Probe zeigt hingegen einen leicht zu höheren Energien verschobenen Silizium-Peak, hier liegt das Silizium also in nicht oxidiert Form vor. Dies würde zu der Vermutung passen, dass bei einer Substrattemperatur von 700°C Silizide gebildet werden und der Sauerstoff in Form von SiO von der Oberfläche desorbiert.

Anhand der AES-Daten lässt sich folgern, dass lediglich bei einer Substrattemperatur von $T_s = 500^\circ\text{C}$ eine geschlossene Praseodymoxidschicht von mindestens drei Monolagen aufgewachsen ist, so dass im Spektrum kein Substrat-Peak mehr erscheint. Bor (179 eV) konnte bei keiner der hergestellten Proben auf der Oberfläche nachgewiesen werden, eine Segregation an die Oberfläche der Oxidschicht wie sie bei der Passivierung mit Chlor beobachtet wurde [49] findet offenbar nicht statt.

5.1.3. Verschmutzungen der Oxidschicht

Die gemessenen AES-Spektren zeigen außer den erwarteten Peaks zwei zusätzliche Signale bei 148 eV und 291 eV. Diese können Zirkonium und Calcium zugeordnet werden, die laut Literatur [48] charakteristische Peaks bei 147 eV und 291 eV besitzen. Eine Verunreinigung des Verdampferguts wurde durch mehrfachen Austausch des Verdampferguts und des Tantaltiegels ausgeschlossen. Die wahrscheinliche Quelle der Verschmutzungen ist ein im Praseodymoxidverdampfer verbautes, hochtemperaturfestes Keramikbauteil, welches aus mit Kalziumoxid (CaO) stabilisiertem Zirkoniumdioxid (ZrO_2) hergestellt ist. Es dient als Halterung des Tiegels und stellt die elektrische Isolation vom Verdampfergehäuse sicher. Es hat dabei jedoch direkten Kontakt zum Verdampfertiegel. Die nötige Temperatur für einen Dampfdruck von 10^{-4} mbar beträgt 2200°C für ZrO_2 und 1700°C für CaO [43]. Für Praseodymoxid beträgt die nötige Verdampfungstemperatur 1400°C , ebenfalls für einen Dampfdruck von 10^{-4} mbar. Aufgrund der schlechten Wärmeankopplung des Verdampferguts an den Tiegel ist es durchaus möglich, dass der Tiegel entsprechend hohe Temperaturen erreicht und die Keramik dadurch ausgast. Die Keramik ist jedoch nicht leicht zu ersetzen, da die Anforderungen an Temperaturstabilität, Durchschlagfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit extrem hoch sind. Als Ursache für den Peak bei 148 eV wäre auch Schwefel mit einer charakteristischen Energie von 152 eV denkbar, wobei die Herkunft hier unklar ist. Im Folgenden muss geprüft werden, in wie weit sich

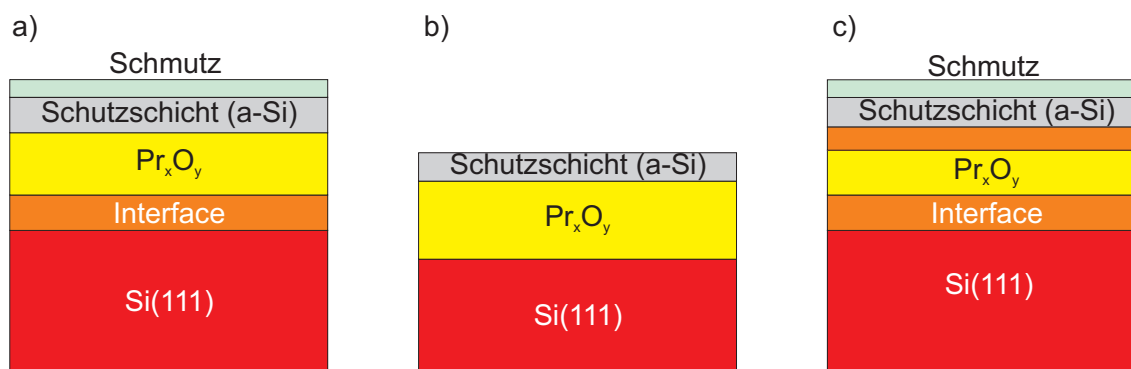


Abbildung 5.5: Modelle zur Simulation der XRR-Messkurven. a) Standardmodell für Praseodymoxidschichten auf nichtpassivierten Si-Substraten. b) Modell ohne Interface- und Schmutz-Schichten. c) Zusätzliche Interfaceschicht zwischen Oxid- und Schutzschicht.

die Verschmutzungen auf die Eigenschaften der Oxidschicht auswirken. Von den bei 500°C hergestellten Proben weist die Probe SiBPr11 die sauberste Oxidoberfläche auf.

5.1.4. XRR-Messungen

Alle gemessenen XRR-Kurven und Simulationen sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Für die Simulation der XRR-Daten ist die Wahl eines geeigneten Modells entscheidend, dabei hat sich für Praseodymoxidschichten auf nicht passivierten Siliziumsubstraten ein Modell mit einer Interface-Schicht zwischen Substrat und Oxidschicht bewährt (Abbildung 5.5 a)). Dieses Modell wird daher für die Auswertung der XRR-Daten in dieser Arbeit als Ausgangspunkt benutzt. Die zusätzliche Annahme einer Schmutzschicht über der amorphen Silizium-Schutzschicht ist in manchen Fällen sinnvoll, wenn die Proben vor der Messung lange an Luft gelagert wurden. Der „Schmutz“ besteht dabei im Wesentlichen aus adsorbierten Molekülen aus der Luft wie H_2O etc..

Die Werte für die Dispersion δ und die Absorption β der verschiedenen Schichten werden unter Angabe der Dichte mit einer Online-Datenbank [50] berechnet (nähere Beschreibung siehe [42]). Die Werte der Interfaceschicht werden bei der Simulation auf den Bereich zwischen Substrat und Oxid eingegrenzt.

Bei der Simulation der gemessenen XRR-Kurven mit diesem Modell zeigt sich, dass nur die Daten der bei $T_s = 500^\circ\text{C}$ hergestellten Proben zufriedenstellend simuliert werden können. Die Dicke der Interfaceschicht geht beim Optimieren der Simulationsparameter gegen Null und kann aus dem Modell entfernt werden. Des Weiteren kann auch die Schmutzschicht aus dem Modell entfernt werden, ohne dass sich das Simulationsergebnis verschlechtert. Man erhält also ein vereinfachtes Modell, welches aus nur noch drei Schichten besteht (5.5 b)). Die Tatsache, dass keine Interfaceschicht berücksichtigt werden muss kann als ein Erfolg der Passivierung gewertet werden. Die hergestellte Schicht hat entweder kein oder aber ein nur sehr dünnes Interface.

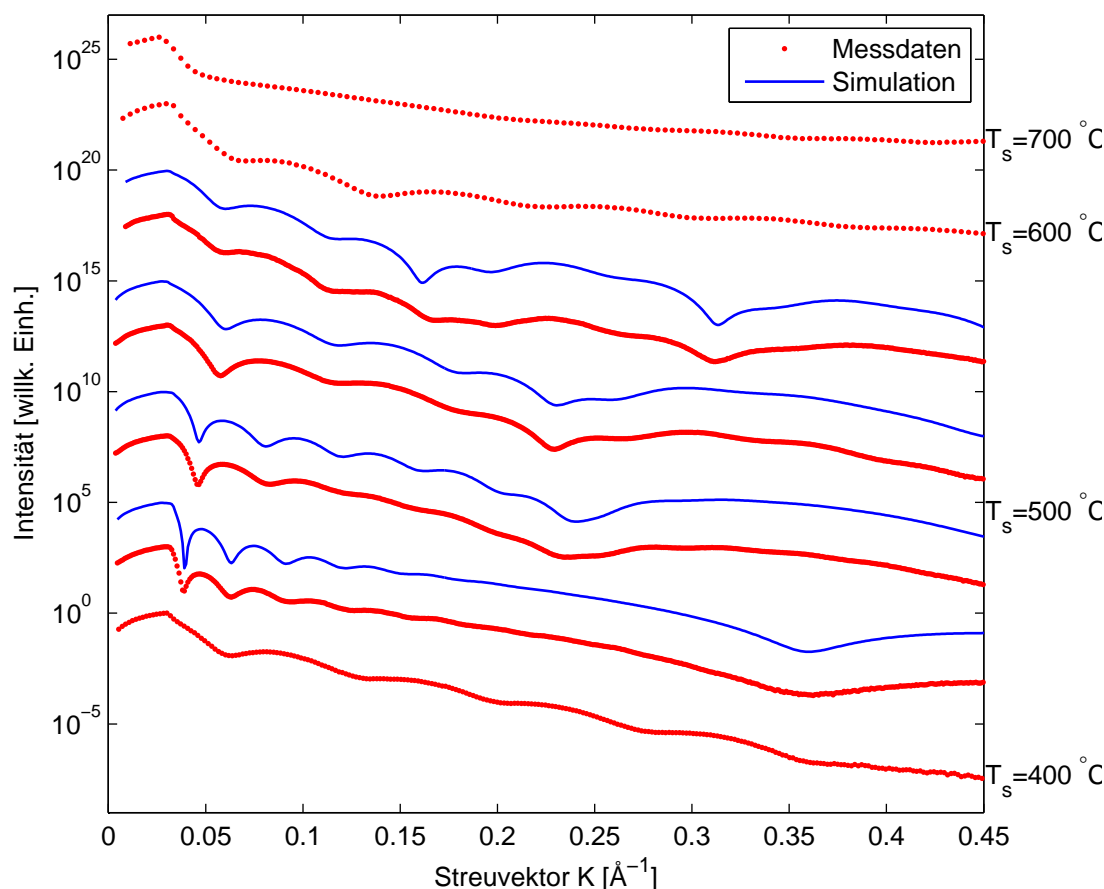


Abbildung 5.6: XRR-Messdaten aller vermessenen Proben. Für die bei $T_s = 500\text{ °C}$ hergestellten Proben SiBPr05, SiBPr06, SiBPr07 und SiBPr11 (von unten) sind die Simulationsergebnisse mit eingezeichnet. Es ergeben sich Oxidschichtdicken von 18 Å , 27 Å , 28 Å und 40 Å .

Um die Kurven der bei $T_s \neq 500\text{ °C}$ hergestellten Proben zu simulieren, wurde ein weiteres Modell mit einer zusätzlichen Interfaceschicht zwischen Oxidschicht und Schutzschicht getestet (Abbildung 5.5 c)). Die Bildung eines solchen zusätzlichen Interfaces ist zwar denkbar, aber verhältnismäßig unwahrscheinlich, da die Schutzschicht bei Raumtemperatur und mit einer höheren Rate als das Praseodymoxid (ca. 3 Å/min statt $0,3\text{ Å/min}$) aufgedampft wird. Auch mit diesem Modell ist keine zufriedenstellende Simulation der XRR-Messungen möglich, was nur dadurch zu erklären ist, dass die für die Simulation gemachte Annahme eines Schichtsystems, in dem die Grenzflächenrauigkeit sehr viel kleiner als die Schichtdicke ist, nicht gültig ist. Anders ausgedrückt bedeutet dies, es wurden keine geschlossenen Schichten hergestellt. Für die bei 400 °C und 600 °C hergestellten Proben sind jedoch zumindest die Oszillationen der Schutzschicht erkennbar, so dass ihre Dicke abgeschätzt werden

kann.

5.1.4.1. Manueller Fit der Mythen-Zeile bei XRR-Messungen

Wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, werden alle Röntgenmessungen mit einer MYTHEN-

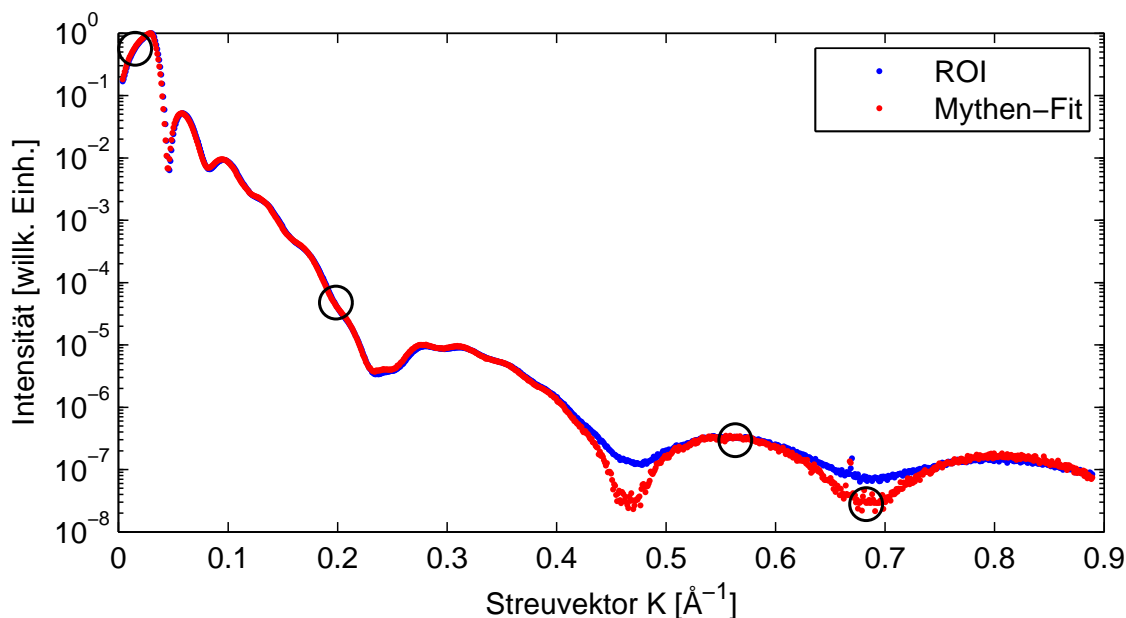


Abbildung 5.7: Vergleich ROI-Messkurve mit manuellem Fit der MYTHEN-Zeile anhand einer XRR-Messung der Probe SiBPr06. Nur im Bereich sehr geringer Intensität ist ein Unterschied festzustellen. Die Fits der Mythen-Zeile werden exemplarisch für die markierten Punkte in Abbildung 5.8 gezeigt.

Detektorzeile durchgeführt, wobei das Messsignal über die Pixel 600 bis 680 (ROI) integriert wird. Da aber die Daten der kompletten Detektorzeile für jeden Messpunkt zur Verfügung stehen, macht es Sinn zu überprüfen, ob eine intensivere Auswertung dieser Daten einen signifikanten Vorteil gegenüber der einfachen Nachahmung eines 1D-Detektors bringt. Zu diesem Zweck wurden die Daten der Detektorzeile für die XRR-Messung der Probe SiBPr06 mit Hilfe des Reflex-Fit-Programms ausgewertet. Die auf dem Detektor abgebildeten Reflexprofile zeigen im Bereich bis $K = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ einen schmalen zentralen Reflex und eine breitere Schulter. Diese Profile wurden mit einer Gauß- und einer Lorenzfunktionen möglichst genau angepasst. Für Streuvektoren $K > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ ist es ausreichend eine zentrale Gaußfunktion plus Untergrund zu verwenden. Anschließend wurde die Intensität der zentralen Gaußfunktion als neues XRR-Signal entnommen. Den Vergleich der ROI-Kurve mit der aus den Mythen-Daten erzeugten Kurve zeigt Abbildung 5.8. Die angepasste Detektorzeile für vier markierte Messpunkte entlang der XRR-Kurve ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

Beim Vergleich der beiden Kurven fällt auf, dass nur im Bereich geringer Intensität ein signifikanter Unterschied besteht. In allen anderen Bereichen ist das Untergrund-

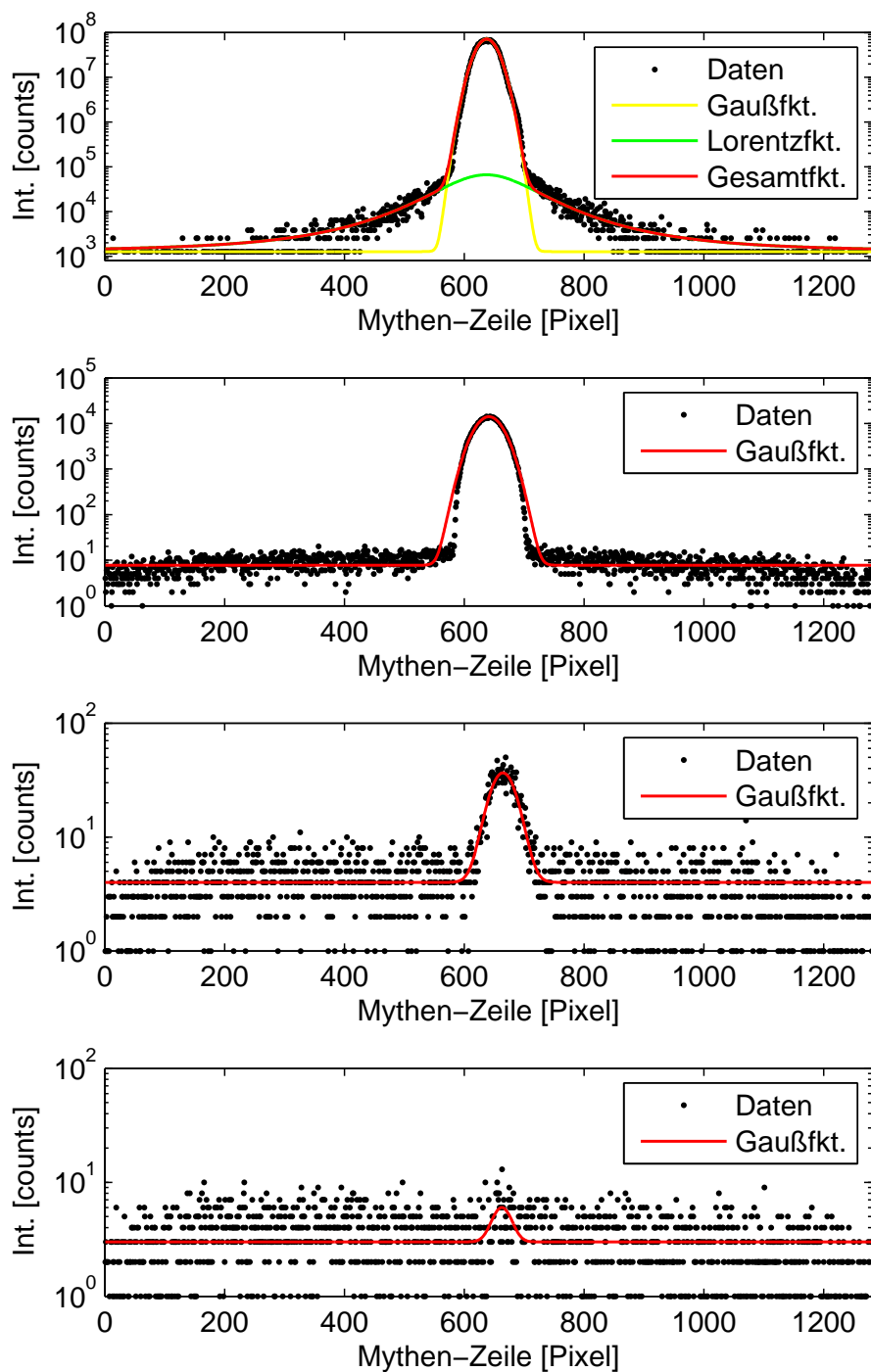


Abbildung 5.8: Fits der Mythen-Zeile für die in Abbildung 5.7 gezeigten Punkte.

signal um Größenordnungen kleiner als die Intensität der zentralen Funktion und der Unterschied zu den ROI-Daten ist damit minimal. Die Berücksichtigung der Schulter des Reflexprofils bei kleinen Streuvektoren bringt ebenfalls keinen Vorteil, da auch die Intensität der Schulter um Größenordnungen kleiner ist als die Intensität des Zentralreflexes. Sowohl für die ROI-Originaldaten als auch für die Daten aus der Auswertung der Reflexprofile wurde eine Simulation mit identischen Startparametern und Grenzen durchgeführt.

Der Unterschied im Ergebnis der Simulationsparameter ist in Tabelle 5.2 zu sehen. Ein nennenswerter Unterschied tritt nur bei den Rauheiten auf (-12,4% relative Abweichung). Dies ist plausibel, da die Rauheiten sich auf die „Dämpfung“ der XRR-Oszillationen auswirken, die sich besonders bei großem Streuvektor K und geringer Intensität, in den Minima der Oszillationen bemerkbar macht [21]. An eben diesen Stellen sind auch Unterschiede der beiden Kurven zu erkennen. Die Minima der Oszillationen der aus den Mythen-Daten erstellten Kurve sind bei Streuvektoren $K > 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ tiefer als die der ROI-Messung.

$\frac{\delta_{\text{ROI}}}{\delta_{\text{myth}}}$	$\frac{\beta_{\text{ROI}}}{\beta_{\text{myth}}}$	$\frac{d_{\text{ROI}}}{d_{\text{myth}}}$	$\frac{\sigma_{\text{ROI}}}{\sigma_{\text{myth}}}$
+1.5 %	+0.6 %	+0.03 %	-12.4 %

Tabelle 5.2: Relative Abweichung der Fitparameter für ROI-Daten im Verhältnis zu den Daten des MYTHEN-Fits für die Probe SiBPr06.

Da die Auswirkung auf die Simulationsparameter minimal ist, ist der praktische Nutzen einer individuellen Auswertung der Detektorzeile bei XRR gering. Für die in dieser Arbeit simulierten XRR-Kurven wurde daher auf eine solche Auswertung verzichtet.

5.1.5. XRD-Messungen

Abbildung 5.9 zeigt die XRD-Messungen der spekularen Stange (00L) für die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen bedampften Proben. Die Daten sind auf die Silizium-Gitterkonstante normiert, so dass der scharfe Substratreflex bei $L = 1$ zu finden ist. Auch hier zeigt die bei $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte Probe das beste Ergebnis. Neben dem Substratreflex sind hier ein Oxidreflex mit guter Qualität und vier Nebenmaxima („Fringes“) zu erkennen, es wurde also eine kristalline Schicht hergestellt. Eine genauere Analyse der bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Oxidschichten folgt in Abschnitt 5.2.

Für eine Substrattemperatur von $T_s = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ sind neben dem Substratpeak keine weiteren Intensitätsmaxima zu erkennen, was bedeutet, dass keine kristallinen Schichten entstanden sind. Bei einer Substrattemperatur von $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein minimaler kristalliner Oxid-Anteil zu erkennen. Der Peak ist jedoch zu breit und schwach, um weitere Aussagen treffen zu können.

Die bei $T_s = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ bedampfte Probe zeigt neben dem Substratreflex weitere Maxi-

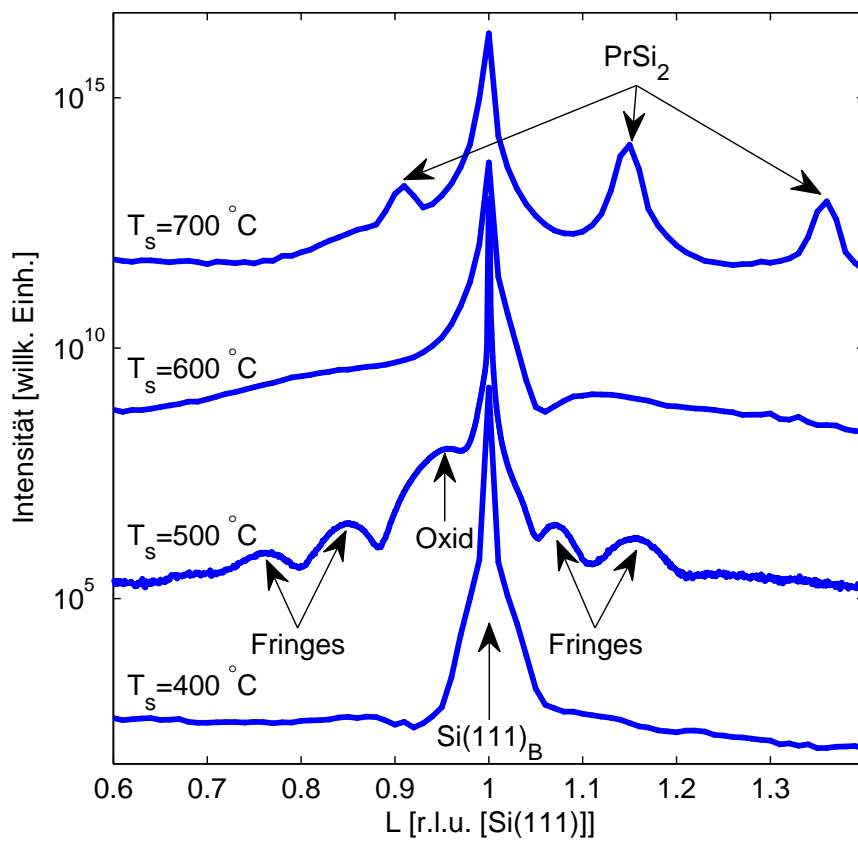


Abbildung 5.9: XRD-Messungen der spekularen Beugungsstange (00L) für verschiedene Substrattemperaturen. Die aufgedampfte Menge entspricht jeweils 1000 Hz Frequenzdifferenz des Schwingquarzes.

ma, welche aber aufgrund ihrer Position eindeutig keine Oxidreflexe sind. Geht man nun wie bereits erwähnt davon aus, dass sich bei hohen Temperaturen Silizidinseln aus zufällig orientierten PrSi_2 -Kristalliten bilden, so kann dies anhand eines Vergleichs der gemessenen Reflexpositionen mit einem Referenz-Pulverspektrum (aus [51]) überprüft werden. Dieser Vergleich für einen größeren Bereich der Beugungstange ($L = 0,4$ bis $L = 3,2$) ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

Innerhalb der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung der geringen Punktdichte der Messung ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Spektren, wobei das Referenzspektrum leicht zu höheren L -Werten verschoben ist. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen handelt es sich um ein theoretisch berechnetes Spektrum, zum anderen ist auch eine Fehljustage bei der XRD-Messung nicht auszuschließen. Denkbar wäre außerdem, dass bei denjenigen Kristalliten, welche direkt auf dem Substrat aufwachsen eine Gitterfehlانpassung stattfindet, wodurch sich die Reflexpositionen leicht verschieben würden.

Die rot markierten Reflexe lassen sich recht eindeutig bestimmten Kristallrichtungen zuordnen. Die restlichen, grau eingezeichneten Reflexe sind nicht vorhanden, oder sind wegen der nahe beieinanderliegenden Referenz-Linien nicht eindeutig zuzuordnen. Es gibt jedoch keine gemessenen Reflexe, welche sich durch das Referenzspektrum nicht erklären ließen. Insofern konnte das Vorhandensein von PrSi_2 auf der Probe mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden.

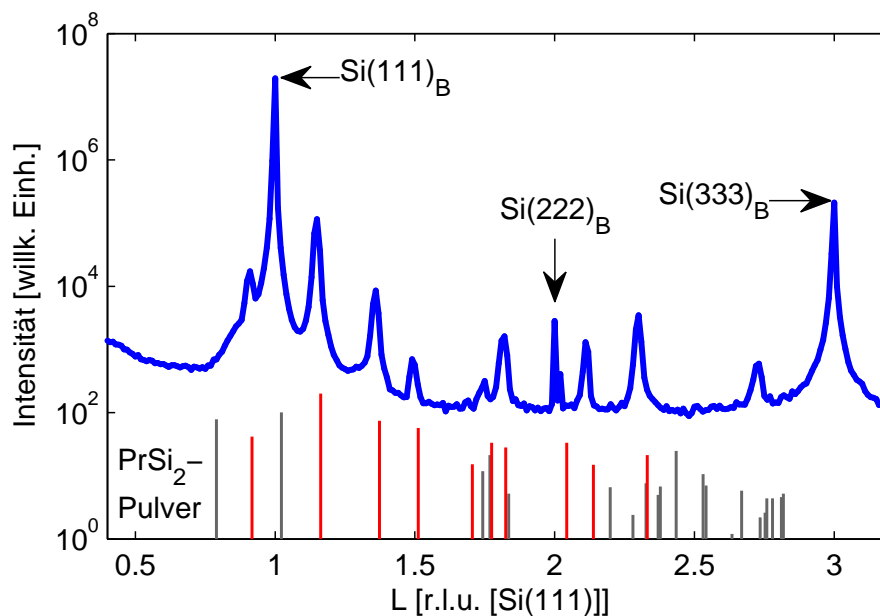


Abbildung 5.10: XRD-Messung der spekularen Beugungstange (00L) bei $T_s = 700^\circ\text{C}$. Vergleich mit PrSi_2 -Pulverspektrum. Es können die Kristallrichtungen (004), (112), (105), (200), (211), (107), (213), (215), (220) und (217) identifiziert werden (rot markiert). Der $\text{Si}(222)_B$ -Reflex ist kinematisch verboten.

5.1.6. Fazit der Temperaturvariation

Eine Substrattemperatur von 400 °C ist offenbar zu niedrig, um das Wachstum einer kristallinen Oxidschicht zu ermöglichen, denn eine kristalline Struktur wäre im XRD nachzuweisen. Eine geschlossene, amorphe Schicht ist ebenfalls auszuschließen. Zum einen zeigt das AES-Spektrum einen Substrat-Peak, was bedeutet, dass das Substrat in großen Bereichen mit nur weniger als drei Lagen Oxid bedeckt ist. Zum anderen ließe sich eine geschlossene, amorphe Schicht durch ein XRR-Modell simulieren, solange die Rauheit der Schicht wesentlich kleiner als die Schichtdicke ist. Es ist wahrscheinlich, dass das aufgebraute Oxid amorph aufwächst, die Diffusionslänge bei der gegebenen Temperatur jedoch zu niedrig ist, um eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche zu erreichen. Da das SPA-LEED-Beugungsbild weder die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Struktur des passivierten Substrates, noch eine andere Struktur zeigt, ist davon auszugehen, dass die Oberfläche zwar zum Großteil bedeckt wird, die Bedeckung aber sehr ungleichmäßig verteilt ist (Inselbildung).

Bei einer Substrattemperatur von 500 °C wächst eine kristalline Oxidschicht auf, was durch die XRD-Messung belegt wird. Das AES-Spektrum zeigt keinen Substrat-Peak, die Substratoberfläche ist also großflächig mit mehr als zwei Lagen Oxid bedeckt. Die Reflektometriemessung lässt sich durch ein Modell ohne Interfaceschicht zwischen Substrat und Oxid simulieren. Dies ist verglichen mit früheren Arbeiten ein Fortschritt und lässt den Schluss zu, dass die Passivierung mit Bor erfolgreich die Interface-Bildung hemmt. Die Oberfläche der Oxidschicht weist eine verhältnismäßig schlechte Ordnung auf und ist sehr rau, was sich durch sehr breite und schwache Beugungsreflexe im SPA-LEED bemerkbar macht. Die dreizählige Struktur der SPA-LEED-Beugungsbilder ist typisch für die (111)-Richtung bei kubischen Kristallen. Da die Bildung von kubischem PrO_2 unter UHV-Bedingungen und dem damit verbundenen niedrigen Sauerstoff-Partialdruck sehr unwahrscheinlich ist (man benötigt ca. 1 bar O_2 -Druck [42]), handelt es sich wahrscheinlich um kubisches Pr_2O_3 . Dies stellt einen Unterschied zu Untersuchungen an nicht passivierten Si-Substraten dar, wobei bisher stets hexagonales Pr_2O_3 entstand [42, 52]. Die Bildung von kubischem Pr_2O_3 wird im folgenden Abschnitt 5.2 anhand der Position der Oxid-Reflexe in den XRD- und GIXRD-Messungen weiter überprüft.

Die bei $T_s = 600$ °C bedampfte Probe zeigt eine bessere Ordnung der Oberfläche im SPA-LEED, ein deutlicher Substrat-Peak im AES-Spektrum und die XRR-Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass keine geschlossene Schicht entstanden ist. Die spekulative XRD-Messung zeigt neben dem Substrat-Peak nur einen minimalen kristallinen Oxid-Anteil. Bei dieser Temperatur entsteht also keine epitaktische, kristalline Oxidschicht und die Vermutung ist zulässig, dass die Passivierung nicht mehr wirksam ist und sich bereits Verbindungen aus Silizium, Praseodym und Sauerstoff bilden. Für eine Substrattemperatur von 700 °C wird kein kristallines Wachstum von Praseodymoxid erreicht. Die Passivierung geht verloren und es bilden sich Verbindungen aus Silizium, Praseodym und Sauerstoff, insbesondere Praseodymdisilizid (PrSi_2) und Siliziummonoxid (SiO). Der im AES-Spektrum nachgewiesene Sauerstoff nimmt

bei Temperaturen über 500 °C ab, der Sauerstoff desorbiert vermutlich in Form von SiO, wie in [41] beschrieben. Das Praseodymdisilizid bildet Inseln, und konnte durch XRD nachgewiesen werden. Die Zwischenräume zwischen den Inseln weisen eine Sub-Monolagen-Bedeckung Praseodym auf. So nimmt bei steigenden Temperaturen das Inselwachstum zu, der Substrat-Peak im AES-Spektrum gewinnt an Intensität und die Sub-Monolagen-Bedeckung Praseodym in den Inselzwischenräumen erzeugt eine ungeordnete (5×1)-Struktur im SPA-LEED-Beugungsbild.

5.2. Variation der Schichtdicke

Bei der für kristallines Schichtwachstum geeigneten Substrattemperatur von 500 °C werden Oxidschichten verschiedener Dicke hergestellt.

Nach Auswertung der XRR-Daten (Abbildung 5.6) ergeben sich für die Proben SiBPr05, SiBPr06, SiBPr07 und SiBPr11 Schichtdicken von 18 Å, 27 Å, 28 Å und 40 Å, was einer Frequenzänderung des Schwingquarzes von 500 Hz, 735 Hz, 1000 Hz und 1000 Hz entspricht. Die Diskrepanz der Schichtdicken der Proben SiBPr07 und SiBPr11 kann durch eine falsche Anzeige des Schwingquarzes, z.B. aufgrund von thermischen Schwankungen oder durch eine versehentlich veränderte Probenposition zustande kommen. Außerdem könnten sich hier die beobachteten Verschmutzungen auswirken. Da die Oberfläche der Probe SiBPr11 weniger Verschmutzungen aufweist als die der anderen Proben, wurde wahrscheinlich mehr Oxid im Verhältnis zu unerwünschtem Material verdampft. Dies könnte durch eine bessere thermische Ankopplung des Verdampfermaterials an den Tiegel begründet sein, denn der Tiegel war vor der Herstellung der Probe SiBPr11 neu befüllt worden. Somit wäre eine dickere kristalline Schicht bei gleicher Frequenzänderung des Schwingquarzes plausibel. Die Auswirkungen der Oxidschichtdicke auf die Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden wird im Folgenden diskutiert.

5.2.1. SPA-LEED-Beugungsbilder

Die Beugungsbilder der bei 500 °C hergestellten Proben (Abbildung 5.11) zeigen eine (1×1)-Struktur und zeichnen sich durch breite und schwache Reflexe und ein hohes Untergrundrauschen aus. Dies spricht für eine schlecht geordnete und rauhe Oberfläche. Betrachtet man insbesondere den (00)-Reflex, so nimmt die Intensität im Verhältnis zum Untergrund (I_{00}/I_{UGND}) mit wachsender Oxidschichtdicke ab und die Halbwertsbreite (HWB_{00}) zu.

Das zu beobachtende einseitige Intensitätsgefälle ist wie bereits erwähnt auf das Abbildungsverhalten des Oktopols zurückzuführen, was hier durch die sehr niedrige Intensität der Beugungsbilder stark in Erscheinung tritt. Da einige der Proben um 90 ° verkippt eingebaut wurden, wurden die zugehörigen Beugungsbilder bei der Nachbearbeitung entsprechend gedreht. Aus diesem Grund tritt das Intensitätsgefälle teilweise in horizontaler und teilweise in vertikaler Richtung auf.

Bei der mit 18 Å dünnsten Oxidschicht besteht der (00)-Reflex aus einem scharfen Zentralreflex, und einem überlagerten, breiteren Reflex (Abbildung 5.11 a)). Aufgrund der dünnen Oxidschicht ist hier zusätzlich zum breiten Oxidpeak vermut-

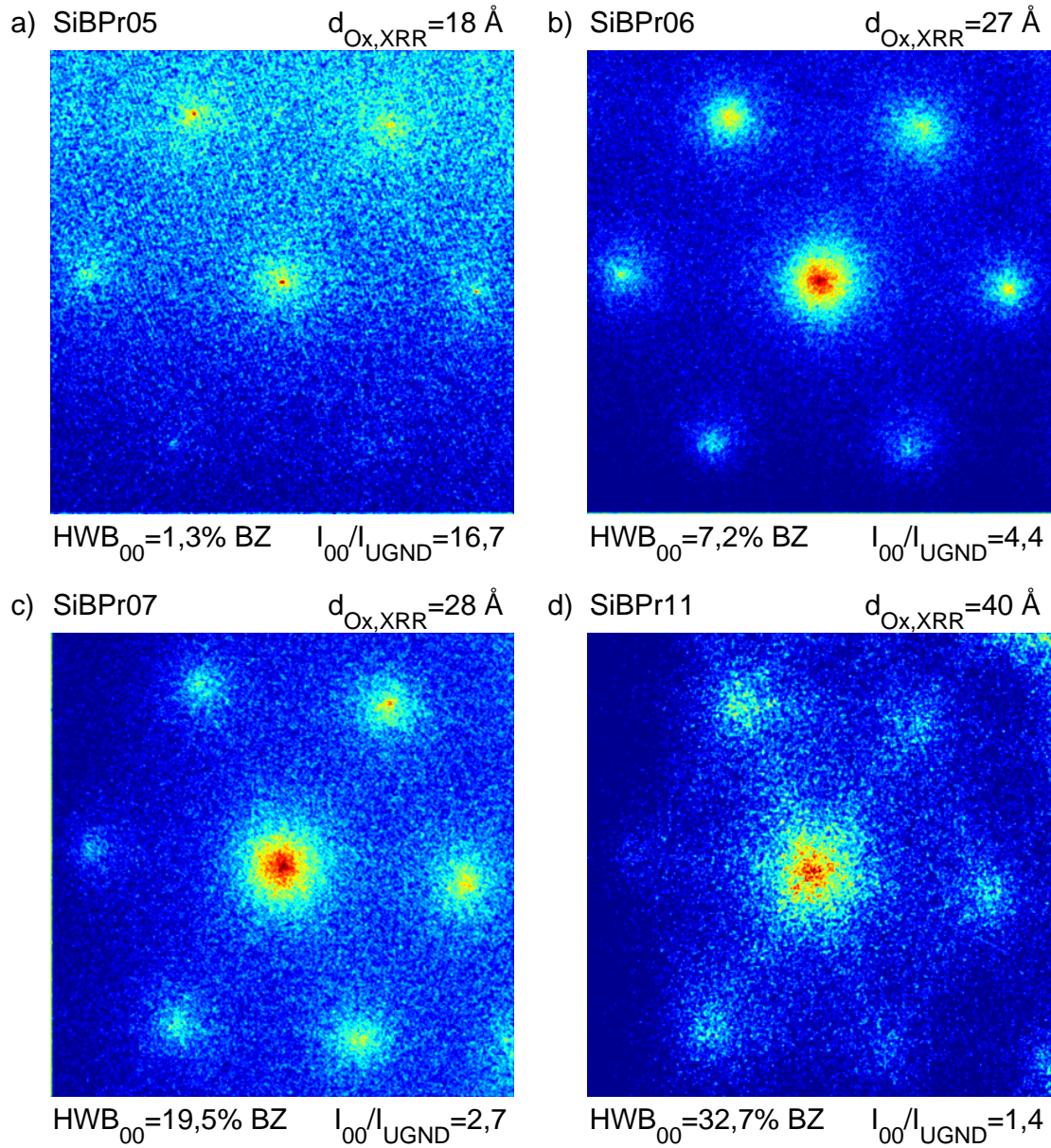


Abbildung 5.11: SPA-LEED Beugungsbilder für verschiedene Oxidschichtdicken bei $E = 95,4 \text{ eV}$. Der abgebildete Bereich des k -Raums beträgt etwa 240% BZ. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes (HWB₀₀) zu und seine Intensität im Verhältnis zum Untergrund (I_{00}/I_{UGND}) ab.

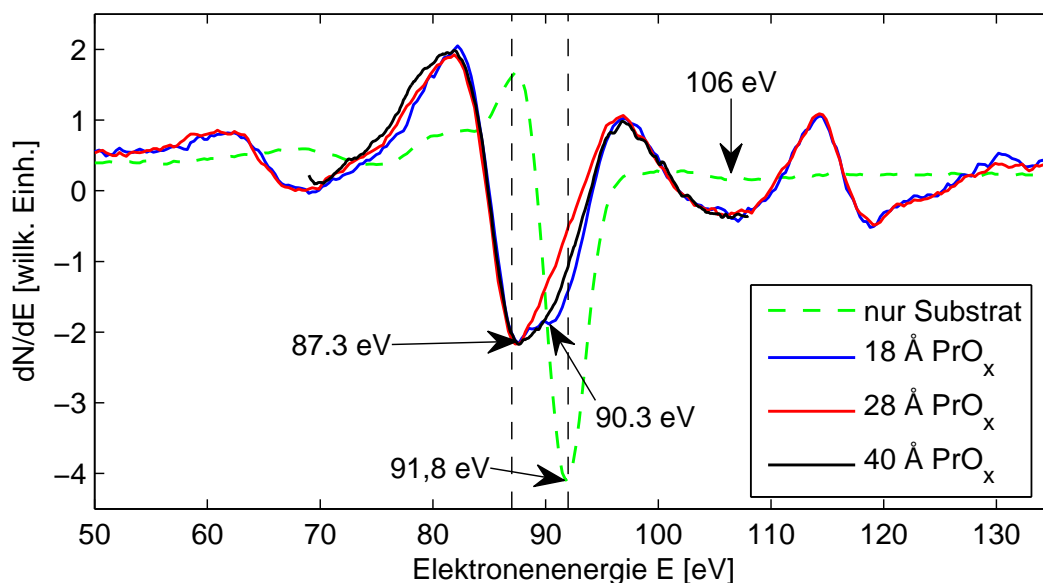


Abbildung 5.12: AES-Spektren der Oxidoberfläche für verschiedene Oxidschichtdicken (Dicken aus XRR-Daten) skaliert auf 106 eV Pr-Peak. Die Substrattemperatur beträgt jeweils $T_s = 500^\circ\text{C}$. Ab einer Schichtdicke von 2,8 nm ist ausschließlich der Oxid-Peak (87,3 eV) und kein Substratpeak (90,3 eV) mehr zu erkennen. Die Literaturwerte des Praseodym-Peaks bei 87 eV und des Silizium-Peaks bei 92 eV sind jeweils durch eine unterbrochene, senkrechte Linie gekennzeichnet.

lich noch der Substratreflex „sichtbar“. Dies führt insgesamt zu einer recht geringen Halbwertsbreite von 1,3 % BZ.

Das Beugungsbild der dicksten Oxidschicht zeigt eine dreizählige Symmetrie, was wie bereits erwähnt typisch für die (111)-Richtung eines kubischen Kristalls ist. Außerdem sind leichte Streifen zwischen den Reflexen erkennbar. Dies könnte auf die Bildung einer (4×4) -Struktur mit sehr schlechter lateraler Ordnung zurückzuführen sein. Eine solche (4×4) -Struktur wurde bereits in früheren Arbeiten [53] für kubisches Pr_2O_3 beobachtet, wobei ebenfalls auch dort nicht alle Reflexe der (4×4) -Struktur zu erkennen waren. Die Struktur entsteht aufgrund der vierfach größeren Oberflächeneinheit zelle des kubischen Pr_2O_3 im Vergleich zu Silizium bzw. kubischem PrO_2 (siehe Kapitel 3.2.1).

5.2.2. AES-Spektren

Zum Vergleich der AES-Spektren werden diese wie in Abschnitt 5.1.2 im Bereich von 50 eV bis 135 eV aufgetragen und auf den Pr-Peak bei 106 eV skaliert (Abbildung 5.12). Auch hier treten leichte Abweichungen der Peakpositionen von den Literaturwerten auf.

Das Spektrum der dünnsten Schicht (18 Å) zeigt sowohl den Praseodym-Peak als auch den Substrat-Peak. Für die dickeren Schichten ist nur noch der Oxid-Peak zu erkennen. Die Tatsache, dass bei einer Schichtdicke von 18 Å, was etwa sechs Lagen

	δ	β	d_{ox} [Å]	σ_{ox} [Å]
SiBPr05	$1.0177 \cdot 10^{-5}$	$1.0030 \cdot 10^{-6}$	18	3,3
SiBPr06	$1.0070 \cdot 10^{-5}$	$1.0001 \cdot 10^{-6}$	27	2,4
SiBPr07	$1.0365 \cdot 10^{-5}$	$1.0023 \cdot 10^{-6}$	28	3,0
SiBPr11	$1.0083 \cdot 10^{-5}$	$1.0012 \cdot 10^{-6}$	40	5,3
(Pr ₂ O ₃) _{lit}	$1.0178 \cdot 10^{-5}$	$1.0030 \cdot 10^{-6}$	-	-
(Pr ₆ O ₁₁) _{lit}	$1.1174 \cdot 10^{-5}$	$1.0620 \cdot 10^{-6}$	-	-
(PrO ₂) _{lit}	$1.1886 \cdot 10^{-5}$	$1.1100 \cdot 10^{-6}$	-	-

Tabelle 5.3: Vergleich der simulierten Dispersions- und Absorptionswerte mit den Literaturwerten für Praseodymoxide bei $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$ aus [50, 42]. Die Werte tendieren eindeutig zu Pr₂O₃.

entspricht, noch ein Substrat-Peak zu erkennen ist, ist ebenfalls ein Zeichen für eine rauhe Oberfläche, denn die Ausdringtiefe der AUGER-Elektronen beträgt bei einer Energie von unter 100 eV maximal 10 Å, also ca. drei Lagen. Die durch XRR ermittelte Schichtdicke stellt hier eine Art mittlere Schichtdicke dar und es gibt aufgrund der Oberflächenrauheit Bereiche, die nur eine sehr geringe Bedeckung aufweisen. Diese Beobachtung steht also im Einklang mit den SPA-LEED-Beugungsbildern.

5.2.3. XRR-Messungen

Die XRR-Daten der bei 500 °C bedampften Proben werden wie in Abschnitt 5.1.4 beschrieben simuliert. Neben den Schichtdicken d_{ox} erhält man so Werte für die Dispersion δ , die Absorption β und die Rauigkeit σ_{ox} der Oxidschicht. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Zum Vergleich sind Literaturwerte für die Dispersion und Absorption der Praseodymoxide Pr₂O₃, Pr₆O₁₁ und PrO₂ für die entsprechende Photonenenergie von 10,5 keV mit aufgeführt. Die Simulationsergebnisse tendieren eindeutig zu niedrigen Werten und damit zu Pr₂O₃, was mit den Ergebnissen der anderen Messmethoden in Einklang steht.

Die dickste Oxidschicht weist auch hier die höchste Rauheit auf, wobei eine Schichtdickenabhängigkeit bei nur vier Proben nicht nachzuweisen ist. Die Rauheitswerte fallen insbesondere bei Berücksichtigung der SPA-LEED-Ergebnisse (hohe Rauheit) bei allen Schichten recht niedrig aus (ca. zwei Lagen bei der dicksten Probe). Der Unterschied kann einerseits dadurch erklärt werden, dass bei SPA-LEED als Beugungsmethode nur die kristallinen Anteile und ihre Ordnung ins Gewicht fallen, die Reflektometriemessung aber die komplette Schicht vermisst. Andererseits sind die Rauheitswerte bei dem verwendeten Simulationsverfahren erfahrungsgemäß mit einem hohen Fehler behaftet, was in der Berücksichtigung der Rauheiten durch eine Variation des Brechungsindex begründet liegt. Diese Methode liefert nur dann verlässliche Ergebnisse, wenn die Rauheiten klein gegenüber der Schichtdicke sind, was bei den hier hergestellten extrem dünnen Schichten nicht unbedingt der Fall ist.

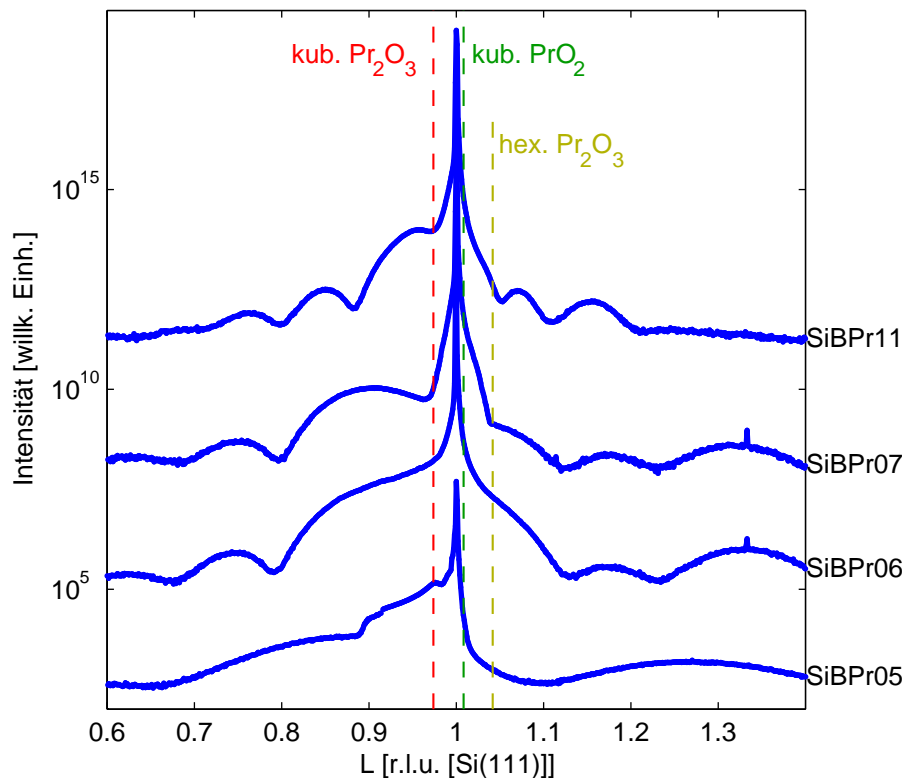


Abbildung 5.13: XRD-Messungen der spekularen Beugungsstange (00L) für verschiedene Oxidschichtdicken, aufgedampft bei $T_s = 500^\circ\text{C}$. Die theoretischen Peak-Positionen für kubisches Pr_2O_3 , hexagonales Pr_2O_3 und kubisches PrO_2 sind durch unterbrochene Linien markiert.

Probe	$D_{\text{Ox,XRD,fringe}}$ [Å]	$D_{\text{Ox,XRD,HWB}}$ [Å]	$d_{\text{Ox},00L}$ [Å]	$d_{\text{Ox},01L}$ [Å]
SiBPr11	39	48	3,27	3,26
SiBPr07	23	35	3,50	3,46
SiBPr06	22	35	3,46	3,52
SiBPr05	-	14	3,51	3,55

Tabelle 5.4: Übersicht über die aus den XRD-Messungen ermittelten Größen. Die vertikalen Kristallitgrößen werden aus dem Abstand der Nebenmaxima des Oxid-Reflexes auf der (00)-Stange ($D_{\text{Ox,XRD,fringe}}$) bzw. seiner Halbwertsbreite bestimmt ($D_{\text{Ox,XRD,HWB}}$). Die Lagenabstände werden aus der Position des Oxid-Reflexes auf der (00)-Stange ($d_{\text{Ox},00L}$) bzw. aus dem Abstand der Oxid-Reflexe auf der (01)-Stange ($d_{\text{Ox},01L}$) bestimmt.

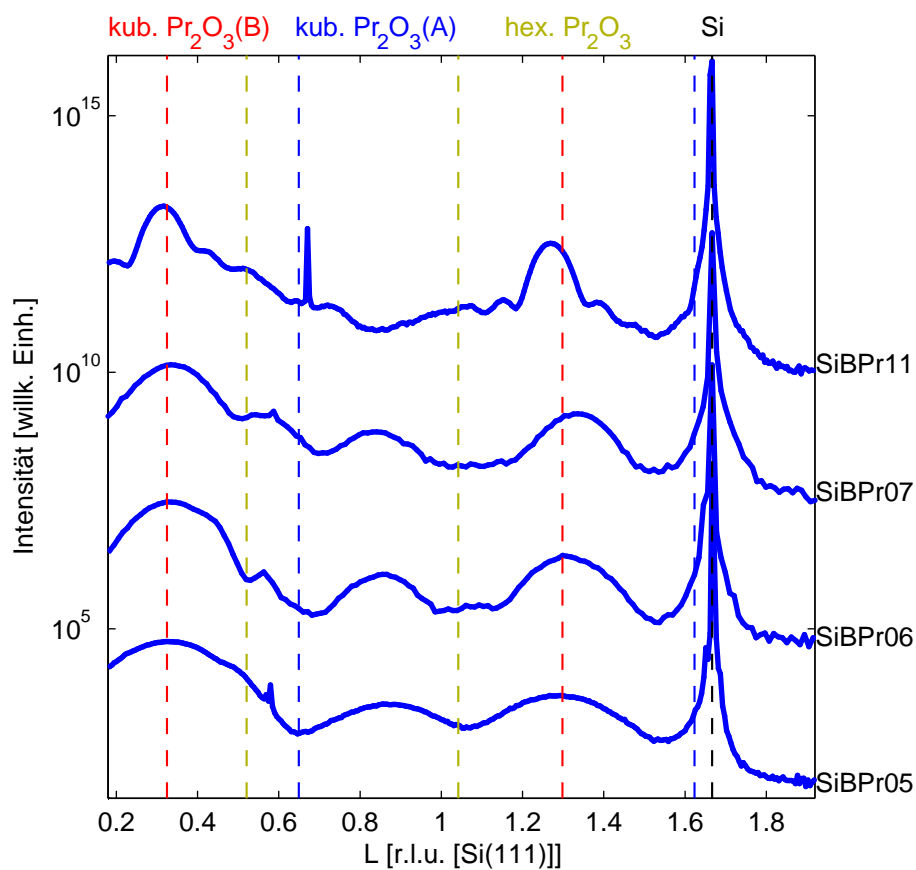


Abbildung 5.14: GIXRD-Messungen der Beugungsstange in (01)-Richtung für verschiedene Oxidschichtdicken, aufgedampft bei $T_s = 500^\circ\text{C}$. Die theoretischen Peak-Positionen für kubisches Pr_2O_3 , hexagonales Pr_2O_3 und kubisches PrO_2 sind durch unterbrochene Linien markiert.

5.2.4. XRD- und GIXRD-Messungen

Abbildung 5.13 zeigt die XRD-Messungen der spekularen Stange (00L) der Proben mit unterschiedlicher Oxidschichtdicke. Die GIXRD-Messungen der (01)-Stange sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Die vertikale Kristallitgröße lässt sich entweder aus dem Abstand der Nebenmaxima auf der (00)-Stange oder aber aus der Halbwertsbreite des Oxid-Peaks auf der (00)-Stange bestimmen. Der Oxid-Lagenabstand lässt sich aus der Position der Oxid-Peaks auf der (00)-Stange oder der (01)-Stange bestimmen. Die Peak-Positionen und Halbwertsbreiten werden jeweils durch Anpassung mit dem Reflex-Fit-Programm ermittelt. Die Werte für die vertikale Kristallitgrößen und Lagenabstände sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die einzelnen Proben diskutiert.

Wie bereits durch die XRR-Messungen gezeigt wurde, weist die Probe SiBPr05 die dünnste Oxidschicht auf. Dies zeigt sich auf der (00)-Stange durch einen sehr breiten Oxid-Reflex, wodurch es nicht möglich ist Nebenmaxima des Oxid-Reflexes zu erkennen und aus diesen die Schichtdicke zu ermitteln. Im Bereich von $L = 0,90$ bis $L = 0,99$ liegt ein Messartefakt vor, was die Auswertung zusätzlich erschwert. Die Position des Oxid-Peaks wurde zu $0,895$ bestimmt, was einem Lagenabstand von $3,51 \text{ \AA}$ entspricht. Dies ist 10% größer als der Lagenabstand von kubischem Pr_2O_3 ($3,22 \text{ \AA}$). Eine laterale Verkleinerung der Gitterkonstante (Gitterfehl-anpassung) kann, durch eine tetragonale Verzerrung der dreidimensionalen Einheitszelle, in vertikaler Richtung zu einer Vergrößerung des Lagenabstands führen. Bislang wurden jedoch nur Veränderungen des Lagenabstands bis etwa 3% beobachtet [54]. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Peak aufgrund anderer Effekte verschoben ist, oder es sich um eine Überlagerung aus zwei Peaks handelt. Als Ursache kommen die durch das AES-Spektrum nachgewiesenen Verunreinigungen in Frage. Die aus der Halbwertsbreite des Oxid-Peaks ermittelte vertikale Kristallitgröße von 14 \AA ist um 3 \AA kleiner als der durch die XRR-Messung ermittelte Wert für die Schichtdicke von 17 \AA . Dies ist insofern plausibel, als dass bei der XRD-Messung nur der kristalline Anteil der Schicht einen Beitrag liefert.

Betrachtet man die (01)-Stange, so sind recht eindeutig zwei Peaks bei etwa $L = 1/3$ und $L = 4/3$ zu erkennen, die nach [54] kubischem Pr_2O_3 mit B-Orientierung zuzuordnen sind. Des Weiteren ist ein Peak bei etwa $L = 0,9$, also fast genau demselben Wert wie auf der (00)-Stange zu erkennen. Dies spricht dafür, dass es sich um eine weitere Spezies mit hexagonaler Struktur handelt. Unter der Annahme, dass dieser Reflex ein Beugungsreflex zweiter Ordnung ist, wären weitere Peaks bei $L = 0,45$ und $L = 1,35$ zu erwarten. Tatsächlich zeigt sich bei $L = 0,45$ eine Asymmetrie des Peaks des kubischen Pr_2O_3 , die durch eine Überlagerung dieser beiden Strukturen zu erklären wäre. Auch der Peak bei $L = 5/3$ zeigt eine leichte Asymmetrie, hier ist jedoch kaum zu erkennen, dass es sich um zwei Reflexe handelt, da der Oxid-Reflex und der überlagerte Reflex mit Positionen von $L = 4/3$ und $L = 1,35$ fast exakt übereinander liegen. Diese zusätzlichen Reflexe bei $L = 0,45$, $L = 0,9$ und $L = 1,35$ können nicht durch hexagonales Pr_2O_3 hervorgerufen werden, da dies eine Gitterfehl-anpassung von 10% bedeuten würde. Gerade hexagonales Pr_2O_3 zeichnet sich jedoch durch eine geringe Gitterfehl-anpassung zu Si(111) aus (siehe Kapitel 3.2.1).

Aus dem Abstand der Pr_2O_3 -Peaks lässt sich der Lagenabstand zu $3,55 \text{ \AA}$ bestimmen, was im Einklang mit den Ergebnissen der (00)-Stange steht. Der zu große berechnete Lagenabstand kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass sowohl auf der (00)- als auch auf der (01)-Stange die Überlagerung der Reflexe des kubischen Pr_2O_3 mit den Reflexen der Verunreinigungen die Bestimmung der genauen Position der Oxid-Peaks unmöglich macht. Somit wird eine falsche Reflexposition bestimmt und ein falscher Lagenabstand berechnet. Die aufgedampfte Schicht besteht also einerseits aus kubischem Pr_2O_3 und aus einem anderen Material, welches eine hexagonale Struktur aufweist und wahrscheinlich durch die Verunreinigungen verursacht wird.

Die Proben **SiBPr06** und **SiBPr07** weisen nach den XRR-Ergebnissen mit 27 \AA und 28 \AA fast identische Schichtdicken auf. Dies bestätigt sich bei Auswertung der XRD-Messungen. Es ergeben sich 22 \AA und 23 \AA durch Auswertung der Abstände der Nebenmaxima und jeweils 35 \AA bei Auswertung der Halbwertsbreiten der Oxid-Reflexe (siehe Tabelle 5.4). Die aus dem Abstand der Nebenmaxima errechneten Werte sind wie erwartet etwas kleiner als die Werte der XRR-Messungen, da wiederum nur der kristalline Anteil der Schichtdicke berücksichtigt wird. Die große Abweichung der aus den Halbwertsbreiten bestimmten Werte kommt wahrscheinlich durch die Überlagerung des Oxid-Reflexes mit dem Reflex der Verschmutzungen zustande. Es ist auch mit Hilfe des Reflex-Fit-Programms sehr schwer diese beiden überlagerten Reflexe zu unterscheiden und daher ist auch eine genaue Bestimmung der Halbwertsbreite des Oxid-Reflexes nicht möglich. Als Lagenabstand ergeben sich für beide Proben und bei Auswertung beider Beugungsstangen Werte von etwa $3,5 \text{ \AA}$, wie schon bei der Probe **SiBPr05**. Dies kann wieder nur auf die Verschmutzungen der Schicht zurückgeführt werden. Da der Grad der Verschmutzungen nach den AES-Spektren für die Proben **SiBPr05**, **SiBPr06** und **SiBPr07** vergleichbar groß ist, ist es plausibel, dass auch der Einfluss auf den gemessenen Lagenabstand ähnlich groß ist.

Die Messungen der (01)-Stange der Proben **SiBPr06** und **SiBPr07** sind der der Probe **SiBPr05** sehr ähnlich. Es ist wiederum B-orientiertes, kubisches Pr_2O_3 vorhanden und darüber hinaus eine hexagonale Struktur. Diese verursacht einen Reflex bei $L \approx 0,9$ und zwei weitere Reflexe bei $L \approx 0,45$ und $L \approx 1,35$, welche mit den Reflexen des kubischen Pr_2O_3 bei $L = 1/3$ und $L = 4/3$ überlagern, und bei diesen zu einer Verbreiterung und einer leicht asymmetrischen Form führen. Auf der (00)-Stange ist bei beiden Proben ein Reflex bei $L \approx 1,33$ vorhanden, der etwa doppelt so breit ist wie die Nebenmaxima. Unter der Annahme, dass dieser Reflex durch die Verschmutzungen verursacht wird, die eine hexagonale Struktur bilden, müsste dieser Reflex auf der (01)-Stange an derselben Position auftreten. Dies deckt sich mit dem bereits vermuteten Verschmutzungsreflex dritter Ordnung bei etwa $L = 1,35$ auf der (01)-Stange.

Die Probe **SiBPr11** ist die Probe mit der dicksten Oxid-Schicht (etwa 40 \AA nach XRR) und dem geringsten Grad an Verschmutzungen. Der aus den Nebenmaxima berechnete Wert für die vertikale Kristallitgröße beträgt 39 \AA und ist damit fast genau so groß wie der aus XRR bestimmte Wert für die Oxidschichtdicke. Dies deu-

tet auf eine bessere Kristallinität der Schicht hin. Der aus der Halbwertsbreite des Oxid-Reflexes berechnete Wert für die vertikale Kristallitgröße ist mit 48 \AA etwas zu groß. Hier sei wieder auf die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Halbwertsbreite verwiesen, die durch die Überlagerung des Oxid-Reflexes mit dem Substrat-Reflex und eventuell einem durch die Verschmutzungen verursachten Reflex entsteht. Für den Oxid-Lagenabstand erhält man $3,27 \text{ \AA}$ durch Berechnung aus der Position des Oxid-Reflexes auf der (00)-Stange und $3,26 \text{ \AA}$ bei Berechnung aus dem Abstand der Oxid-Reflexe auf der (01)-Stange. Der um etwa 1% größere Lagenabstand im Vergleich zum Volumen-Lagenabstand könnte durch eine Verkleinerung der lateralen Gitterkonstante beim Aufwachsen auf Silizium (Gitterfehlpassung) und der resultierenden, tetragonalen Verzerrung des Kristallgitters zustande kommen.

Auf der (00)-Stange fehlt im Vergleich mit den Proben SiBPr06 und SiBPr07 der Peak bei $L = 1,33$. Auch auf der (01)-Stange ist der Peak bei $L = 0,9$ nicht mehr zu erkennen. Dies stützt die Vermutung, dass diese Reflexe bei den restlichen Proben durch die Verschmutzungen verursacht werden und dass die Verschmutzungen bei diesen Proben den berechneten Oxid-Lagenabstand verfälschen, da sich die Reflexe der Verschmutzung mit denen des Oxids überlagern.

Bei allen vier Proben kann auch eine Durchmischung mit einem geringen Anteil einer anderen Oxid-Spezies, zum Beispiel hexagonalem Pr_2O_3 oder A-orientiertem, kubischem Pr_2O_3 nicht völlig ausgeschlossen werden. Die theoretischen Reflexpositionen sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 mit angegeben, aufgrund des Intensitätsverlaufs insbesondere auf der (01)-Stange ist der Anteil aber als gering einzuschätzen.

Analog zur Bestimmung der vertikalen Kristallitgröße aus der Halbwertsbreite der Oxid-Reflexe in L -Richtung kann die laterale Kristallitgröße D_{lat} aus der Breite der Oxid-Reflexe senkrecht zur L -Richtung bestimmt werden. Diese Information steht in Form der mit der MYTHEN-Detektorzeile aufgenommenen Reflexprofile zur Verfügung. Die Abbildungen 5.15a), 5.16a), 5.17a) und 5.18a) zeigen eine Anreihung der von der Detektorzeile entlang der (00)-Stange aufgenommenen Reflexprofile („mappings“) und damit einen zweidimensionalen Ausschnitt des reziproken Raumes in der Nähe der Beugungsstange für die vier untersuchten Proben. Diese Reflexprofile werden mit Hilfe des Reflex-Fit-Programms mit einer Gauß-Funktion angepasst und auf diese Weise die Halbwertsbreiten bestimmt. Die Halbwertsbreiten der Reflexprofile sind ebenfalls in Abhängigkeit des L -Wertes aufgetragen (Abbildungen 5.15b), 5.16b), 5.17b) und 5.18b)). Dabei werden die Bereiche, in denen die Intensität zu gering für eine Bestimmung der Halbwertsbreite ist, ausgelassen. Ebenso wird der Bereich des Substrat-Peaks ausgespart, da hier wegen der vielfach höheren Intensität des Substrat-Peaks die Halbwertsbreite stark abnimmt und keine Aussagen über den Oxid-Anteil möglich sind.

Die Halbwertsbreiten der Reflexprofile entlang der (00)-Stange werden mit einer linearen Funktion angepasst. Idealerweise sollte sich dabei eine Funktion mit Steigung null ergeben, deren Y-Achsenabschnitt die mittlere Halbwertsbreite darstellt, aus der dann ein Mittelwert für die laterale Kristallitgröße berechnet werden kann. Sind die Kristallite jedoch leicht gegeneinander verkippt (Mosaike), so führt dies bei

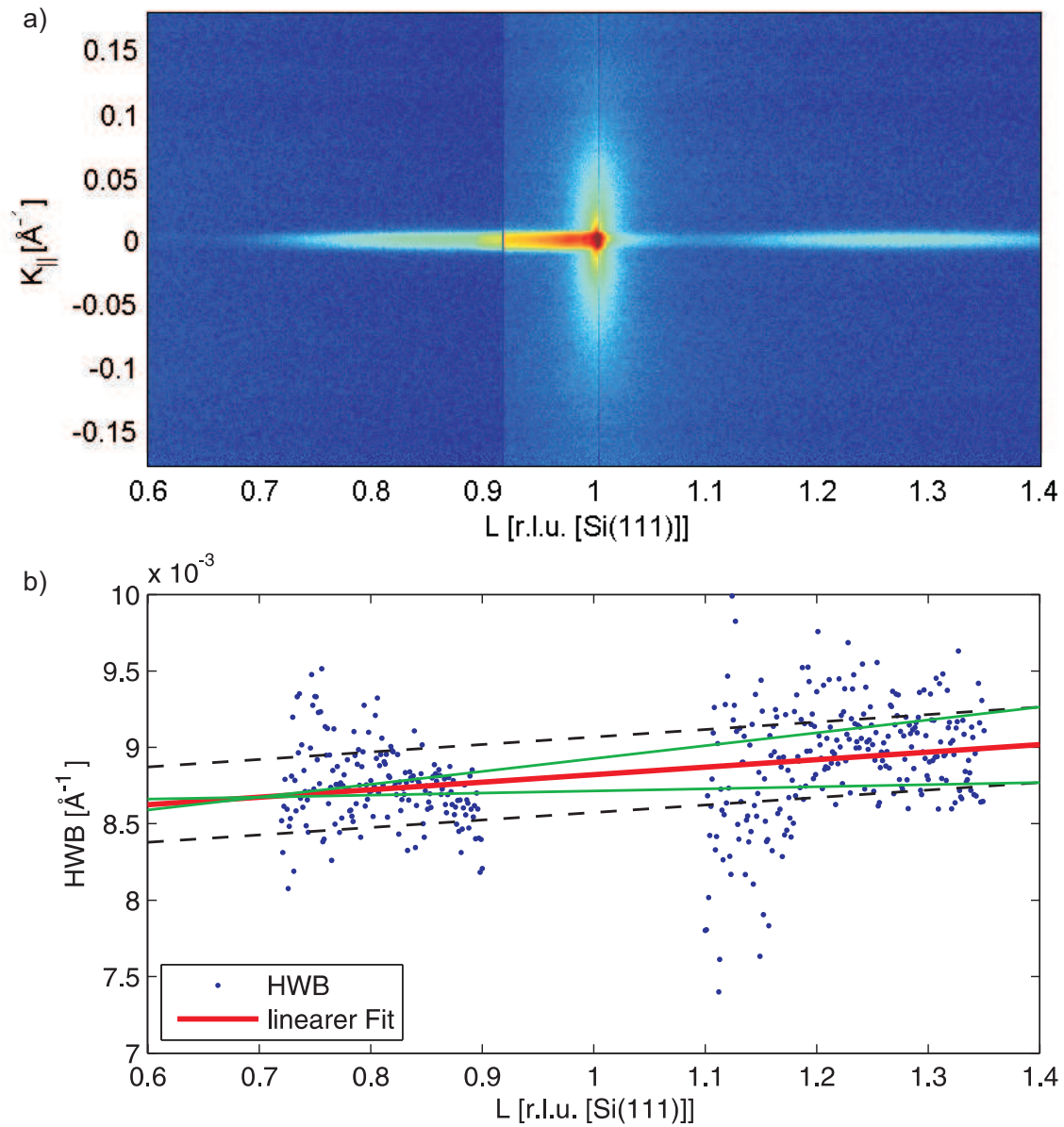


Abbildung 5.15: Probe SiBPr05. a) Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange (Zusammensetzung der MYTHEN-Reflexprofile). b) Die daraus bestimmten Halbwertsbreiten mit Regressionsgerade (rot) und geraden zur Fehlerabschätzung (grün).

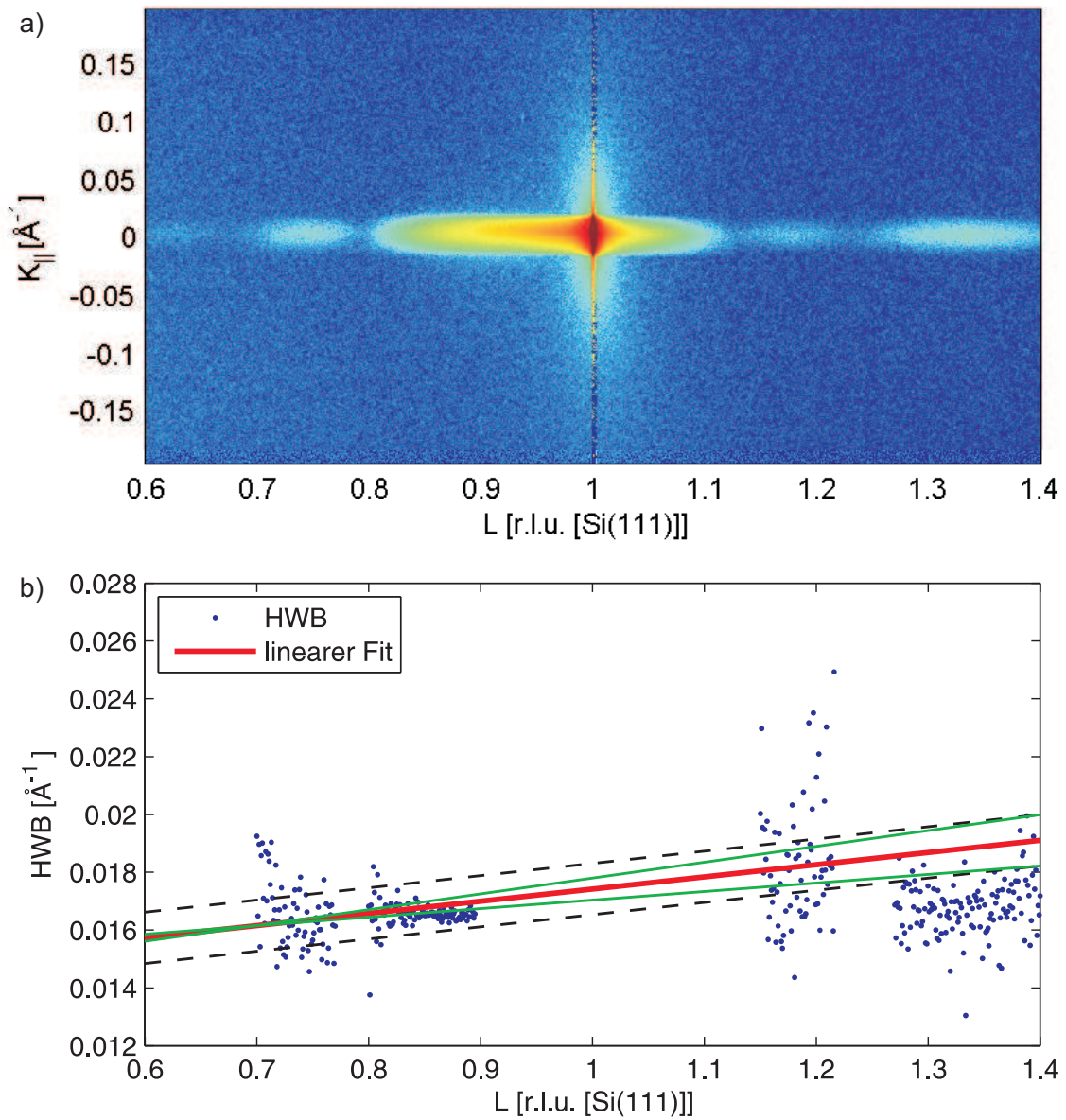


Abbildung 5.16: Probe SiBPr06. a) Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange (Zusammensetzung der MYTHEN-Reflexprofile). b) Die daraus bestimmten Halbwertsbreiten mit Regressionsgerade (rot) und geraden zur Fehlerabschätzung (grün).

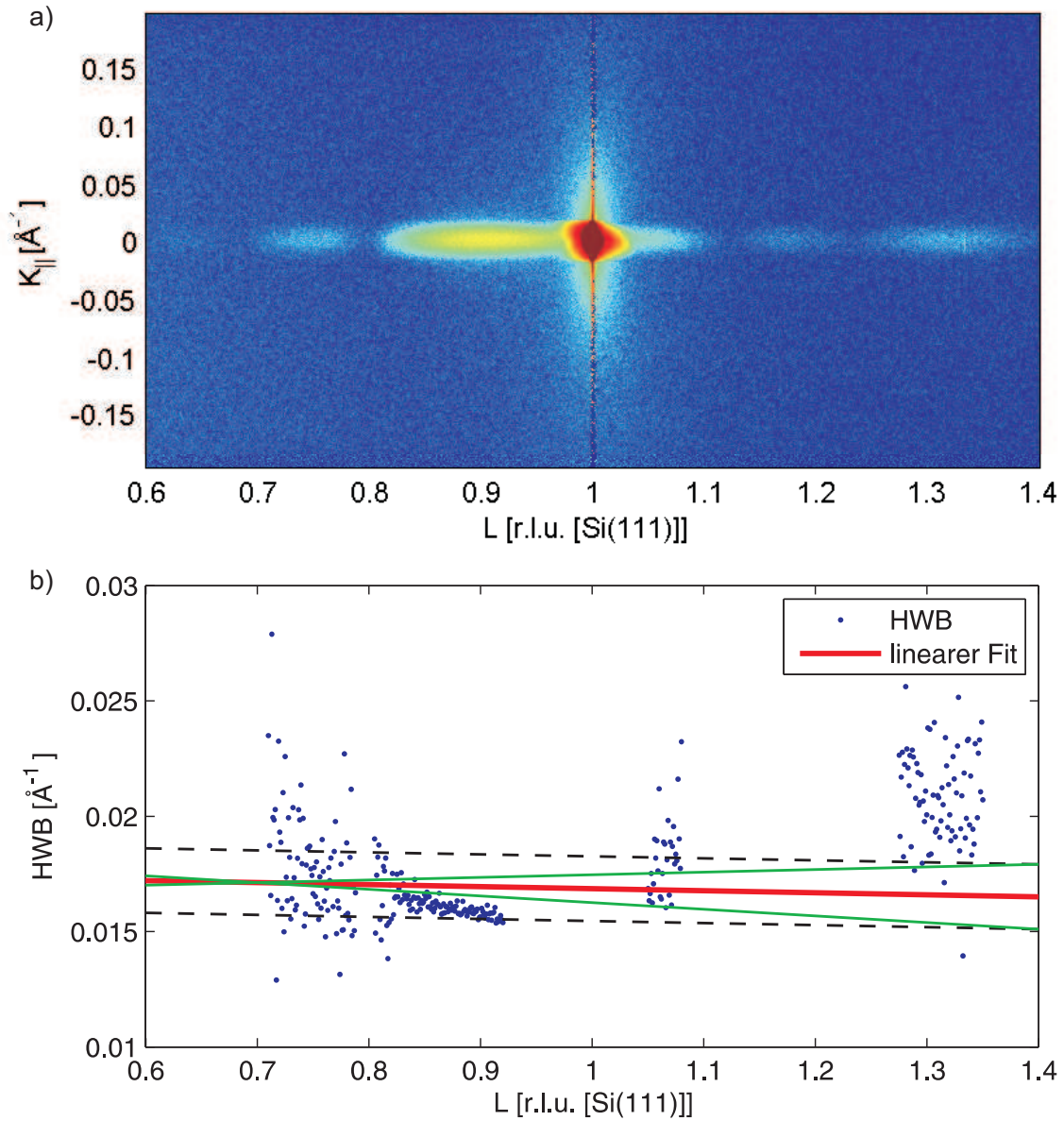


Abbildung 5.17: Probe SiBPr07. a) Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange (Zusammensetzung der MYTHEN-Reflexprofile). b) Die daraus bestimmten Halbwertsbreiten mit Regressionsgerade (rot) und geraden zur Fehlerabschätzung (grün).

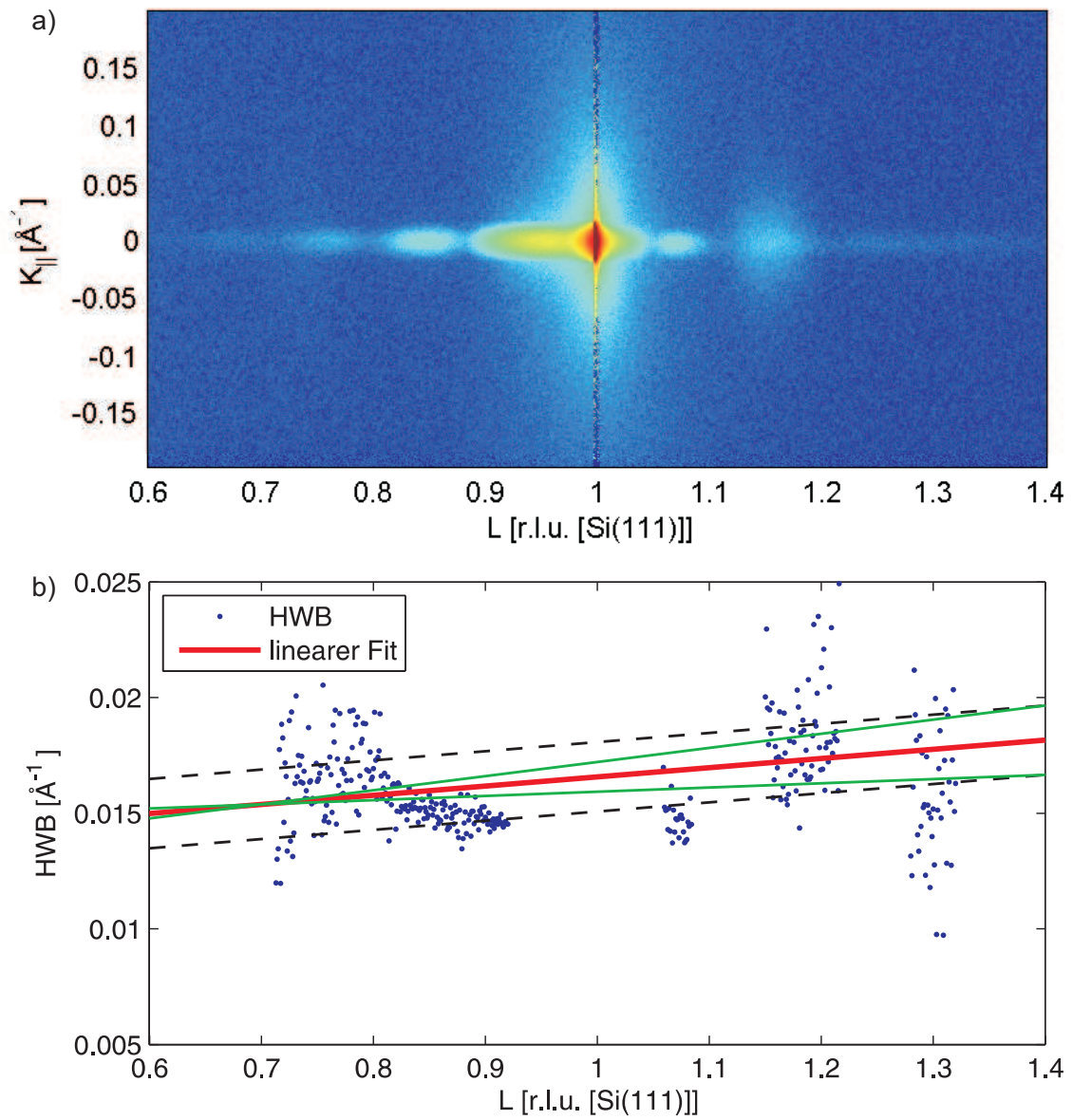


Abbildung 5.18: Probe SiBPr11. a) Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange (Zusammensetzung der MYTHEN-Reflexprofile). b) Die daraus bestimmten Halbwertsbreiten mit Regressionsgerade (rot) und geraden zur Fehlerabschätzung (grün).

höheren L -Werten zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe. In diesem Fall nimmt die Halbwertsbreite mit steigenden L -Werten linear zu und es ergibt sich eine positive Steigung der Funktion, aus der direkt der mittlere Mosaikwinkel α berechnet werden kann.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die berechneten Werte für die

Probe	D_{lat} [nm]	α [°]
SiBPr05	75 ± 2	$0,01 \pm 0,01$
SiBPr06	48 ± 3	$0,12 \pm 0,04$
SiBPr07	35 ± 3	$-0,03 \pm 0,05$
SiBPr11	50 ± 7	$0,11 \pm 0,06$

Tabelle 5.5: Laterale Kristallitgröße D_{lat} und mittlerer Mosaikwinkel α mit Fehlerabschätzung für die gemessenen Proben verschiedener Schichtdicke.

laterale Kristallitgröße und für die Mosaikwinkelvarianz müssen aufgrund der Streuung der Halbwertsbreiten und dem Einfluss überlagerter Verschmutzungsreflexe als mit einem recht großen Fehler behaftet angenommen werden. Der Fehler ist jedoch schwer zu quantifizieren, da beide Parameter aus einer angepassten linearen Funktion berechnet werden, in die wiederum Parameter einer zuvor angepassten Funktion (nämlich die Halbwertsbreiten der Reflexprofile) eingehen. Um zumindest eine grobe Fehlerabschätzung zu erhalten, wird die Streuung der Halbwertsbreiten als Hilfsmittel herangezogen. Hierzu wird ein Mittelwert der Residuen der Regressionsgeraden gebildet, um einen Fehlerkorridor zu erhalten (unterbrochene Linien in den Abbildungen 5.15b), 5.16b), 5.17b) und 5.18b))). Innerhalb dieses Korridors wird eine Ausgleichsgerade maximaler Steigung und eine Ausgleichsgerade minimaler Steigung durch die Messpunkte gelegt (grün eingezeichnet) und die Werte der lateralen Kristallitgröße und des mittleren Mosaikwinkels für beide Geraden bestimmt. Die Abweichung dieser Werte von den Werten der ursprünglichen Regressionsgeraden wird als Fehlerabschätzung genutzt.

Bei früheren Untersuchungen an Praseodymoxidschichten auf unpassivierten Substraten wurden für die laterale Kristallitgröße aus den Halbwertsbreiten der Oxid-Reflexprofile Werte von 11 nm bis 15 nm ermittelt [54]. In einer neueren Arbeit werden laterale Kristallitgrößen von 40 nm bis 90 nm und Mosaikwinkel von $0,25^\circ$ bis $0,35^\circ$ durch Auftragen der Reflex-Halbwertsbreiten entlang der Beugungsstange, ähnlich der hier vorgestellten Methode, bestimmt [52].

Für die Probe SiBPr05 erhält man eine recht hohe laterale Kristallitgröße von $D_{lat} = (75 \pm 2)$ nm und einen Mosaikwinkel von praktisch null. Da es sich hier um eine sehr dünne Oxidschicht handelt, ist der Stabilisierungseffekt des Substrates wahrscheinlich noch groß, so dass lateral großflächige Kristallite praktisch ohne Fehlneigung entstehen.

Da bei den restlichen Proben der Reflex bei $L \approx 1,33$ wie diskutiert recht eindeutig den Verschmutzungen zugeordnet werden kann (siehe oben), wird er für die Anpassung der linearen Funktion ignoriert. Die Probe SiBPr06 zeigt eine laterale Kristallitgröße von $D_{lat}(48 \pm 3)$ nm und einen Mosaikwinkel von $\alpha = (0,12 \pm 0,04)^\circ$. Bei der Probe SiBPr07 ist deutlich zu erkennen, dass der durch die Verschmutzungen verur-

sachte Reflex bei $L \approx 1,33$ eine höhere Halbwertsbreite aufweist, als die anderen Bereiche. Es ergeben sich Werte von $D_{lat} = (35 \pm 3)$ nm und $\alpha = (-0,03 \pm 0,05)^\circ$. Dabei ist zu erwähnen, dass ein negativer Mosaikwinkel keinen physikalischen Sinn ergibt. Es ist hier davon auszugehen, dass der reale Mosaikwinkel nahe null liegt, was innerhalb der Fehlerabschätzung auch zutrifft. Für die Probe **SiBPr11** ergeben sich Werte von $D_{lat} = (50 \pm 7)$ nm für die laterale Kristallitgröße und $\alpha = (0,11 \pm 0,06)^\circ$ für die Mosaikwinkelvarianz. Eine Abhängigkeit der beiden Parameter von der Schichtdicke kann bei der geringen Anzahl der Proben nicht eindeutig festgestellt werden. Alle bei $T_s = 500^\circ\text{C}$ hergestellten Proben weisen aber eine Kristallitgröße von mindestens 35 nm und eine Mosaikwinkelvarianz von maximal $0,12^\circ$ auf. Verglichen mit den in [54] angegebenen Werten für die Kristallitgröße von 11 nm bis 15 nm zeigen die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Oxidschichten also eine wesentlich bessere laterale Kristallinität. Verglichen mit den in [52] angegebenen Werten von 40 nm bis 90 nm bewegen sich die hergestellten Schichten in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Mosaikwinkelvarianz ist jedoch deutlich geringer als die angegebenen $0,25^\circ$ bis $0,35^\circ$.

5.2.5. Fazit der Schichtdickenvariation

Bereits aufgrund der teilweise dreizähligen (1×1)-Struktur der SPA-LEED-Beugungsbilder wurde eine kubische Oxid-Struktur vermutet. Die Schichtoberfläche weist eine verhältnismäßig schlechte Ordnung auf, was sich in den SPA-LEED-Beugungsbildern durch schwache und breite Reflexe bemerkbar macht. Durch die XRD- und GIXRD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die aufgedampften Oxidschichten aus B-orientiertem, kubischem Pr_2O_3 bestehen. Für die Proben **SiBPr05**, **SiBPr06** und **SiBPr07** konnte eine weitere kristalline Spezies mit hexagonaler Struktur nachgewiesen werden, welche mit großer Wahrscheinlichkeit durch Verschmutzungen verursacht wird. Der Verschmutzungsgrad der Oxidschicht wirkt sich recht offensichtlich auf die XRD- bzw. GIXRD-Ergebnisse aus. Für die Probe mit dem nach AES geringsten Verschmutzungsgrad der Oxidschicht (**SiBPr11**) ergibt die Auswertung der Diffraktometriedaten Gitterparameter, die eindeutig kubischem Pr_2O_3 zuzuordnen sind. Für die restlichen Proben mit höherem Verschmutzungsgrad ergeben sich davon abweichende Gitterparameter, was durch die Überlagerung der Oxidreflexe mit den Verschmutzungsreflexen zu erklären ist. Die XRR-Simulationsparameter deuten ebenfalls darauf hin, dass es sich um Pr_2O_3 handelt. Ein Vergleich der Probenparameter in Abhängigkeit der Schichtdicke liefert wegen der geringen Anzahl der Proben und vor allem wegen des unterschiedlichen Verschmutzungsgrades der Oxidschichten keine schlüssigen Ergebnisse. Die Auswertung der Halbwertsbreiten der Oxidreflexe zeigt, dass die hergestellten Oxidschichten verglichen mit früheren Arbeiten eine gute laterale Kristallinität und eine geringe Mosaikwinkelvarianz aufweisen. Dabei ist zu beachten, dass sich die zum Vergleich herangezogenen Untersuchungen auf Oxidschichten beziehen, welche mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf nicht passivierten Silizium-Substraten hergestellt wurden. Ein Elektronenstrahlverdampfer erreicht jedoch verglichen mit der in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfmethod aus einem Tiegel eine vielfach höhere Aufdampfrate (etwa 1 \AA/s [42] verglichen mit maximal 21 \AA/h). Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfverfahren ist die

Herstellung von Oxidschichten mit guter Kristallinität eine entsprechend größere Herausforderung [55]. Die Tatsache, dass die ermittelten Werte für die laterale Kristallitgröße und die Mosaikwinkelvarianz vergleichbar und teilweise besser sind, als die der bekannten Untersuchungen spricht dafür, dass die verwendete Bor-Passivierung ein deutlich besseres kristallines Schichtwachstum auch bei niedrigen Aufdampfpraten ermöglicht. Für die Vorzüge der Passivierung spricht ebenfalls die Tatsache, dass bei der Simulation der XRR-Daten erstmals keine Interface-Schicht mehr berücksichtigt werden musste.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Charakterisierung von dünnen Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Silizium(111)-Substraten. Zunächst wurde das Schichtwachstum bei vier unterschiedlichen Substrattemperaturen untersucht. Es wurde gezeigt, dass bei einer Substrattemperatur von 500 °C ein kristallines Schichtwachstum des Oxids stattfindet. Bei niedrigeren Temperaturen wächst das Oxid nach unseren Erkenntnissen nicht benetzend in amorphen Inseln auf. Bei höheren Temperaturen geht die Bor-Passivierung allmählich verloren und es bilden sich Inseln aus Praseodymdisilizid aus, welches auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Der überschüssige Sauerstoff desorbiert dabei in Form von SiO.

Die bei einer Substrattemperatur von 500 °C hergestellten Oxidschichten bestehen zu einem großen Anteil aus kubischem Pr₂O₃. Sowohl die SPA-LEED-Beugungsbilder als auch die XRD- und GIXRD-Messungen bestätigen dies. Die Ergebnisse zeigen, dass Oxidschichten mit einer rauhen, recht ungeordneten Oberfläche, aber einer guten Schicht-Kristallinität und geringem Mosaikwinkel hergestellt wurden. Des Weiteren lassen die XRR-Messungen darauf schließen, dass die Interfacebildung unterdrückt oder zumindest stark gehemmt werden konnte. Da bei dem gewählten Verdampfungsverfahren sehr hohe Tiegeltemperaturen erforderlich sind, kommt es zum Ausgasen eines in der Nähe des Tiegels verbauten Keramikbauteils und es finden sich Verschmutzungen auf der Oxidschicht, welche durch ihren Einfluss eine tiefergehende quantitative Auswertung der Schichtparameter in Abhängigkeit der Schichtdicke sehr erschweren.

Die größte Schwierigkeit bei der Herstellung kristalliner Praseodymoxidschichten im Rahmen dieser Arbeit war eindeutig die gewählte Verdampfermethode aus einem Tiegel heraus. Es wurden verschiedene Verfahren zur Vorbehandlung des Praseodymoxidpulvers getestet. Die Wärmeankopplung des Verdampferguts an den Tiegel war jedoch mit keinem getesteten Verfahren ideal. Der Verdampfer musste daher an seiner Leistungsgrenze betrieben werden, um Praseodymoxid verdampfen zu können. Die damit verbundenen hohen Temperaturen führen zum unerwünschten Ausgasen anderer Materialien und einer Verschmutzung der Oxidschicht. Die verwendete Methode der Bor-Passivierung der Substratoberfläche ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit trotzdem sehr vielversprechend. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch aus den oben genannten Gründen die Aufdampfmethode geändert werden. Es könnte versucht werden metallisches Praseodym in einer Sauerstoffatmosphäre zu verdampfen. Hierfür sind geringere Temperaturen als bei Praseodymoxid nötig. Da Praseodym ein Leiter ist, kann es direkt durch Elektronenstoß geheizt werden und ein indirektes Erhitzen in einem Tiegel ist nicht nötig. Diese Methode hat den weiteren Vorteil, dass man mit großer Wahrscheinlichkeit durch den verwendeten Sauerstoffpartialdruck direkten Einfluss auf die Stöchiometrie der aufgedampften Oxidschicht nehmen kann. Die zweite denkbare Aufdampfmethode wäre die Nutzung eines Elektronenstrahlverdampfers zum direkten Verdampfen des Praseodymoxidpulvers, wie es bereits mehrfach auf nicht passivierten Substraten gezeigt wurde. Auf diese Weise sind vielfach höhere Aufdampfraten möglich, wodurch eine bessere Kristallinität der

Oxidschichten zu erwarten ist. Die Kombination dieses Verfahrens mit der Passivierung des Substrats verspricht Oxidschichten mit sehr guter Kristallinität und einer scharfen Grenzfläche ohne Interface. Bei zukünftigen Untersuchungen wäre es auch sinnvoll die Substrattemperatur im Bereich um 500 °C noch etwas genauer zu untersuchen, um die Aufdampfparameter weiter zu optimieren. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wären auch Untersuchungen der Oxidoberfläche im Realraum, beispielsweise mit AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) interessant.

A. Anhang - Umbau- und Instandsetzungsarbeiten

A.1. Manipulatorumbau

Zu Beginn der Diplomarbeit wurden unter anderem Umbauten am Manipulator der Vakuumanlage vorgenommen. So wurde die differenziell gepumpte Drehdurchführung, welche eine zentrische Drehung φ_z sowie eine azentrische Drehung φ_{az} ermöglicht, wegen schlechter Dichtigkeit ersetzt.

Der Probenhalter sowie die Probenhalter-Aufnahme wurden neu konzipiert. Statt zwei durch einen Saphirkristall verbundenen Tantalblöcken wird nun eine Glaskeramik-Grundplatte (MACOR[®]) mit zwei Tantalblöcken verwendet. Auch die Probenhalteraufnahme ist nun aus MACOR[®] und Tantal gefertigt. Die Anordnung besitzt zusätzlich zu den Kontakten für die Proben-Direktheizung weitere Kontakte für ein Thermoelement. Die Probe mit den Abmessungen 9 mm × 29 mm wird nun senkrecht in den Manipulator eingebaut und ist auf der z -Achse platziert („on axis“), um das Manövrieren im Vergleich zur alten Bauweise („off axis“) zu erleichtern.

Sowohl der x/y -Verschiebetisch als auch der z -Hub blieben unverändert. Abbildung A.1 zeigt den schematischen Aufbau der neuen Manipulatoranordnung.

A.2. Instandsetzung der Ionengetterpumpe

Der Druck in der Vakuumkammer zu Beginn der Diplomarbeit blieb während des Betriebs immer oberhalb von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Außerdem war auch mit Betrieb des Titansublimators kaum eine Druckverbesserung zu erreichen.

Daraufhin wurde die Ionengetterpumpe vom Typ Leybold IZ500 mit integrierter Titansublimationspumpe demontiert und die Pumpelemente zerlegt (siehe Abbildung A.2). Um saubere Oberflächen für die Titan- bzw. Restgasadsorption zu schaffen, wurde das Pumpgehäuse von innen gesäubert und die Anodenzyylinder sowie die Bleche des Titansublimators sandgestrahlt. Die teilweise verschlissenen Kathodengitter (Abbildung A.3) wurden außerdem um 180° gedreht, so dass frisches Sputtermaterial zur Verfügung steht.

So wurde eine deutliche Verbesserung der Pumpleistung erreicht, der Basisdruck liegt nun stabil im Bereich von wenigen 10^{-10} mbar und erreicht nach längeren Standzeiten bis zu $4 \cdot 10^{-11}$ mbar. Auch der Titansublimator bringt nun eine deutliche Druckverbesserung.

Dank dieser Arbeiten ist es nun möglich nach Ausgasen des Filaments auch längere SPA-LEED-Messungen im Druckbereich von 10^{-10} mbar durchzuführen. Auch die Wartezeiten nach dem Probeneinschleusen haben sich deutlich verkürzt.

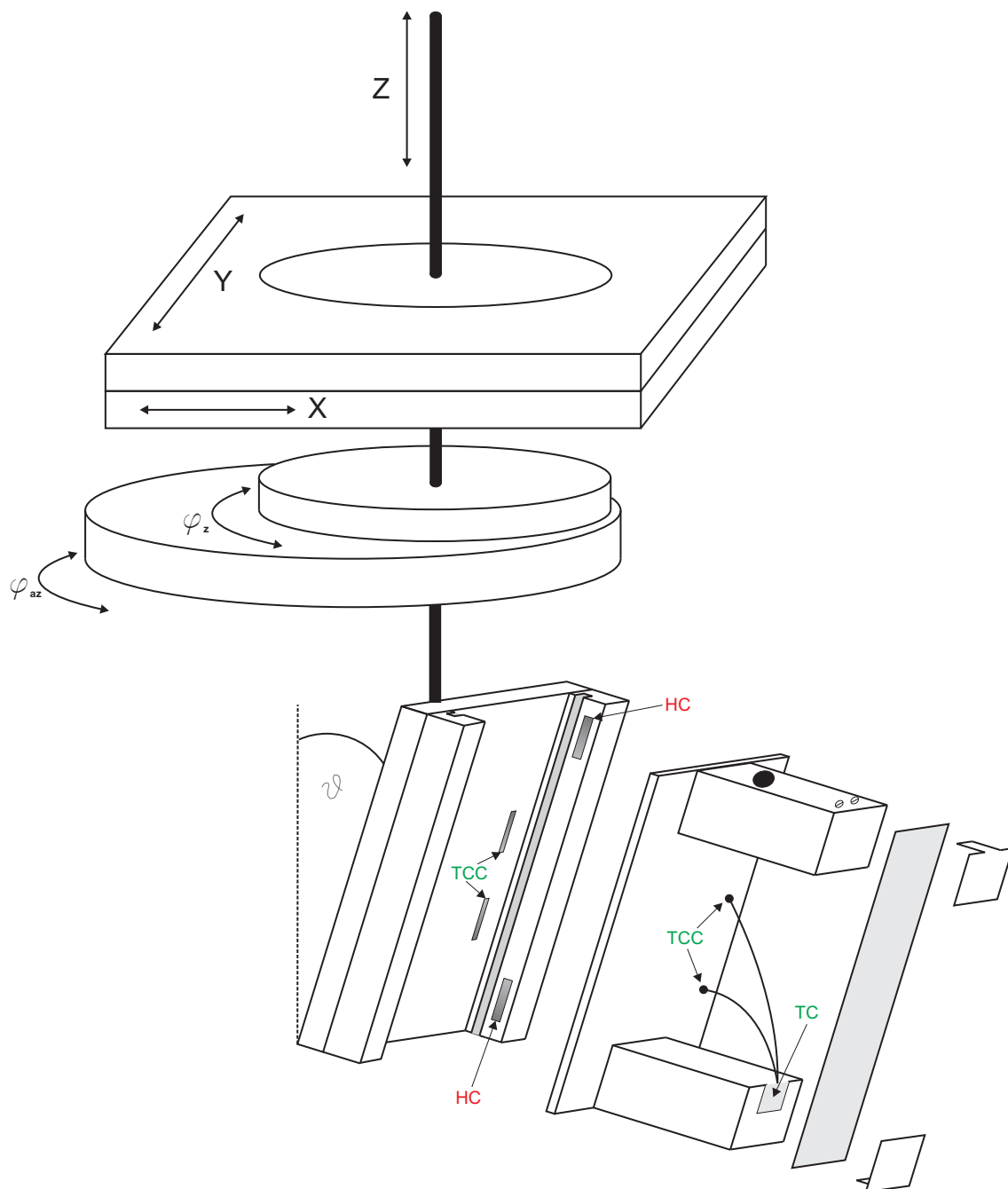


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau des neuen Manipulators und der Probenhalterung (nicht maßstabsgetreu). Freiheitsgrade: x -, y -, und z -Verschiebung, zentrische Drehung φ_z und azentrische Drehung φ_{az} sowie Verkippung ϑ .

HC - Kontakte für Proben-Direktheizung, **TCC** - Kontakte für Thermoelement, **TC** - Thermoelement.

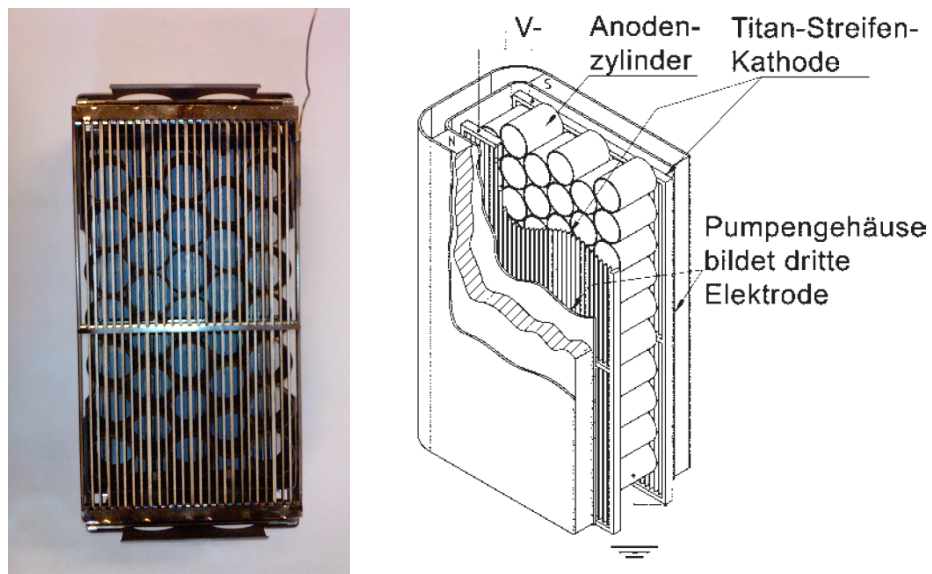


Abbildung A.2: links: Pumpelement Typ Leybold IZ500. rechts: Schematischer Aufbau eines Trioden-Pumpelements. Entnommen aus: [56].



Abbildung A.3: Einseitig verschlissene Titan-Streifen-Kathode.

A.3. Instandsetzung der SPA-LEED-Apparatur

Bei Beginn der Diplomarbeit wurde die vorhandene SPA-LEED-Apparatur überarbeitet. Vorhandene Probleme waren:

1. Stark schwankende Gesamtintensität.
2. Ein stark verzerrtes und eingeschränktes Beugungsbild.
3. Zeitweise starkes Rauschen des Signals.

Das SPA-LEED-Instrument wurde zur Reparatur komplett demontiert. Die Abbildungen A.4, A.5, A.6 und A.7 zeigen schematisch den Aufbau des Oktopols, der Elektronenkanone sowie eine Vor- und Rückansicht des Instruments. Die Anschlüsse sind mit Buchstaben gekennzeichnet, die der Bezeichnung des zugehörigen Pins entsprechen. Die Bedeutung der Pins ist in Tabelle A.1 erklärt, die Bezeichnung der Steckerpins zeigt Abbildung A.8.

Die Probleme 1) und 2) konnten auf dieselbe Ursache, nämlich Alterung der Isolation der vakuumseitigen Stromzuführungen zurückgeführt werden.

Im Falle des Filaments führt dies dazu, dass ein Teil des am Betriebsgerätes konstant gehaltenen Stromes nicht über das Filament selbst, sondern bereits vorher über die eigentlich zur Isolation vorgesehenen Glasfaserschläuche abfließt. Durch Bewegungen der Apparatur aufgrund von Pumpenvibration oder Manipulatorbewegungen tritt dieser latente Kurzschluss jedoch nicht immer gleich stark in Erscheinung. Die Stromzuführungen des Filaments wurden daraufhin neu isoliert und die ebenfalls korrodierten Stecker ersetzt. Außerdem wurden auch die Hochspannungsleitungen zum Channeltron, bestehend aus Kupferdraht, Keramikperlen und stark korrodiertem Metallgeflecht durch Kapton-isolierte BNC-Kabel mit $50\ \Omega$ Impedanz ersetzt. Nach dieser Maßnahme konnte ca. eine Stunde nach dem Einschalten des Instruments noch immer eine leichte Variation des Messsignals beobachtet werden. Dies ist auf eine Temperaturabhängigkeit der Diskriminatoreinstellung des Vorverstärkers zurückzuführen und kann vermieden werden, indem die Spannungsversorgung des Vorverstärkers zwischen den Messungen nicht ausgeschaltet wird.

Nach Demontage der vor dem Oktopol liegenden Linse konnten bei angeschlossener Ablenkeinheit die tatsächlich an den Oktopolplatten anliegenden Spannungen gemessen werden. Die Messung zeigte, dass an den hinteren Ablenkplatten in zwei der vier Richtungen eine asymmetrische und zu geringe Spannung anlag. Da die vom Ablenkgerät ausgegebenen Spannungen korrekt gemessen wurden, lag auch hier der Fehler in der vakuumseitigen Verkabelung. Daraufhin wurde die komplette Verkabelung des 20-poligen Oktopolsteckers, die ebenfalls durch Glasfaserschläuche isoliert gewesen war, gegen Kapton-isolierte Leitungen des Typs 22 AWG (Leitungsquerschnitt: 0,15 mm) ersetzt. Auch hier wurden die korrodierten Crimp-Stecker durch neue aus Berillium-Kupfer ersetzt.

Das Problem 3) wurde nach intensiver Rücksprache mit der Elektronikwerkstatt durch eine zusätzliche Leitung vom Vorverstärker zur Burr-Brown-Zählerkarte am

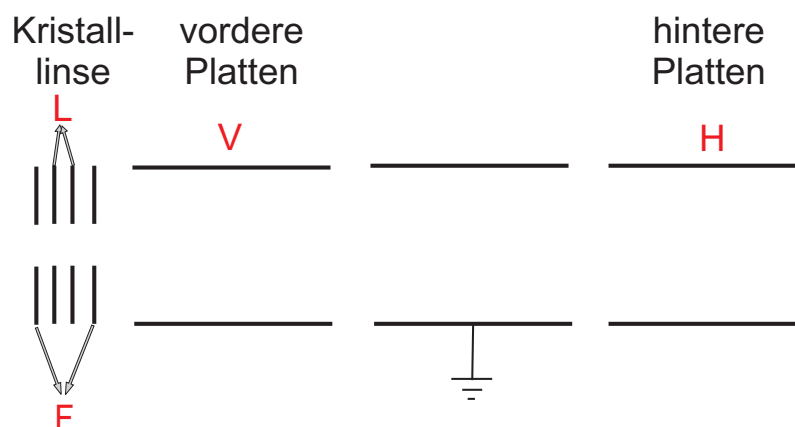


Abbildung A.4: Seitenansicht des Oktopols mit Linse. Die Anschlüsse sind entsprechend Tabelle A.1 markiert.

Messrechner gelöst. Nach Aussage der Elektronikwerkstatt ist es nicht ungewöhnlich, dass trotz sorgfältiger Erdung aller Geräte, insbesondere des Messrechners, die Steckkarten nicht auf Erdpotential liegen. Tatsächlich wurde vom Gehäuse des Vorverstärkers zur Karte ein Strom von einigen μA gemessen. Des Weiteren wurde das Verbindungskabel vom Vorverstärker zur Burr-Brown-Karte ersetzt und mit versilberten BNC-Steckern und Anschlüssen versehen. Der bisher über ein T-Stück angeschlossene Endwiderstand wurde fest auf der Karte verlötet. Außerdem wurde für den zuvor lose auf der Apparatur liegenden Vorverstärker eine Halterung gebaut (siehe Abbildung A.12, A.13). Der Vorverstärker ist nun fest mit dem Chassis des Instruments verbunden und damit zum Einen zuverlässig geerdet. Zum Anderen ist der Verstärker verschiebbar auf der Halterung angebracht, so dass sich der Abstand zur Stromdurchführung entsprechend der Kabellänge anpassen lässt. Ein Wackeln der Verbindung durch Chassisvibrationen o.ä. ist damit auf ein Minimum reduziert. Die Abbildungen A.9 und A.10 zeigen das Beugungsbild einer identisch präparierten Silizium (111) Oberfläche mit (7×7) -Überstruktur vor und nach den Reparaturarbeiten. Dabei fällt besonders die Verbesserung des Scanbereichs durch die Reparatur des Oktopols auf. Die neue Aufnahme entspricht mit dem abgeschnittenen Bild auf der linken Seite und dem „Regenbogen“ auf der rechten Seite den in [57] gezeigten Beugungsbildern und damit dem ursprünglichen Zustand der Apparatur.

Da mit dem neuen Manipulator nun ein sehr kurzer Probenabstand zum Instrument möglich ist, wurde das Spannungsverhältnis der vorderen und hinteren Oktopolplatten in der Ablenkeinheit auf 100:59 eingestellt, was nach den vorhandenen Unterlagen [58] einem Abstand von ca. 2-5 mm entspricht. Abbildung A.11 zeigt die dabei verstellten Potenziometer.

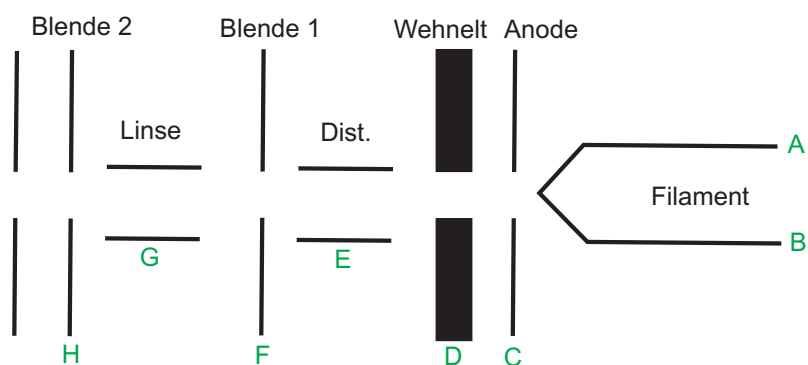


Abbildung A.5: Aufbau der Elektronenkanone. Die Anschlüsse sind entsprechend Tabelle A.1 markiert.

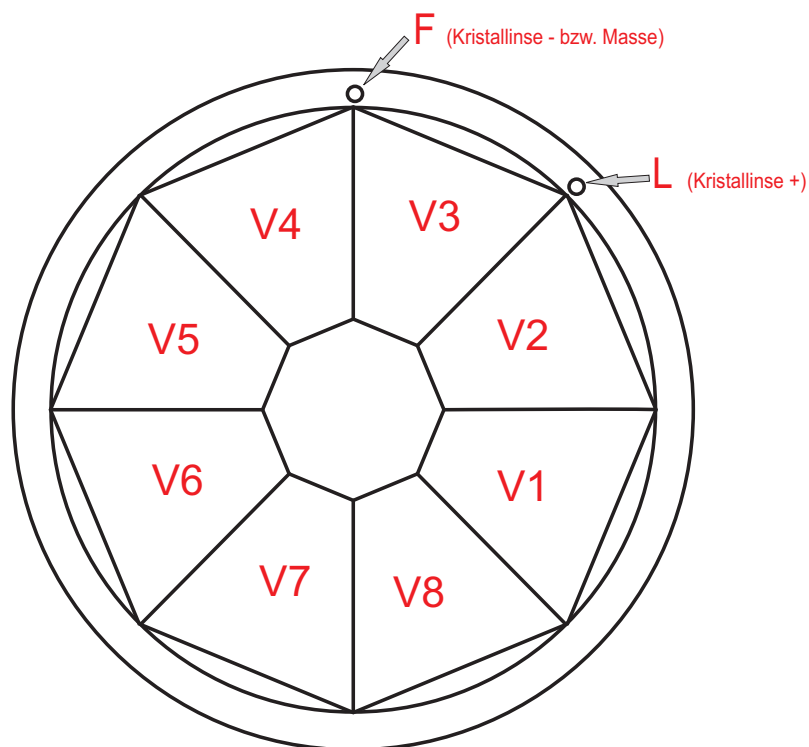


Abbildung A.6: Frontansicht des SPA-LEED-Instruments mit demontierter Linse, so dass die vorderen Oktupolplatten sichtbar sind.

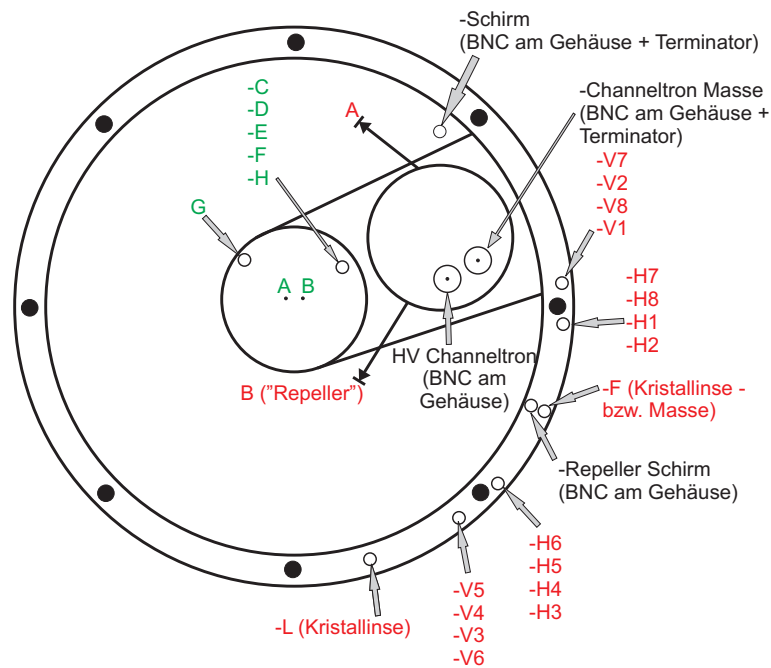


Abbildung A.7: Rückansicht des SPA-LEED-Instrumentes. Die Anschlüsse sind entsprechend Tabelle A.1 markiert.

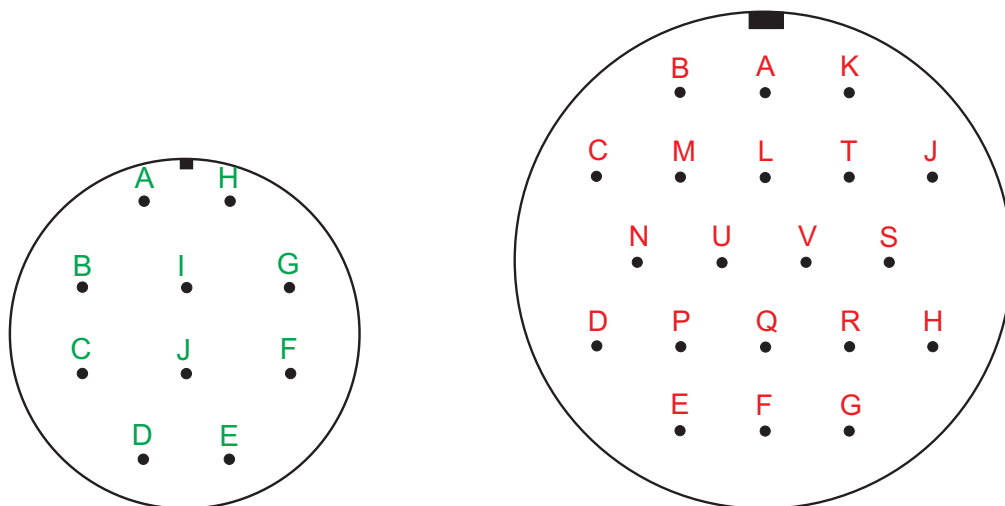


Abbildung A.8: Pinbezeichnungen: 10pol. E-Gun-Stecker und 20-pol. Oktopolstecker, Aufsicht. Pinbelegungen siehe Tabelle A.1.

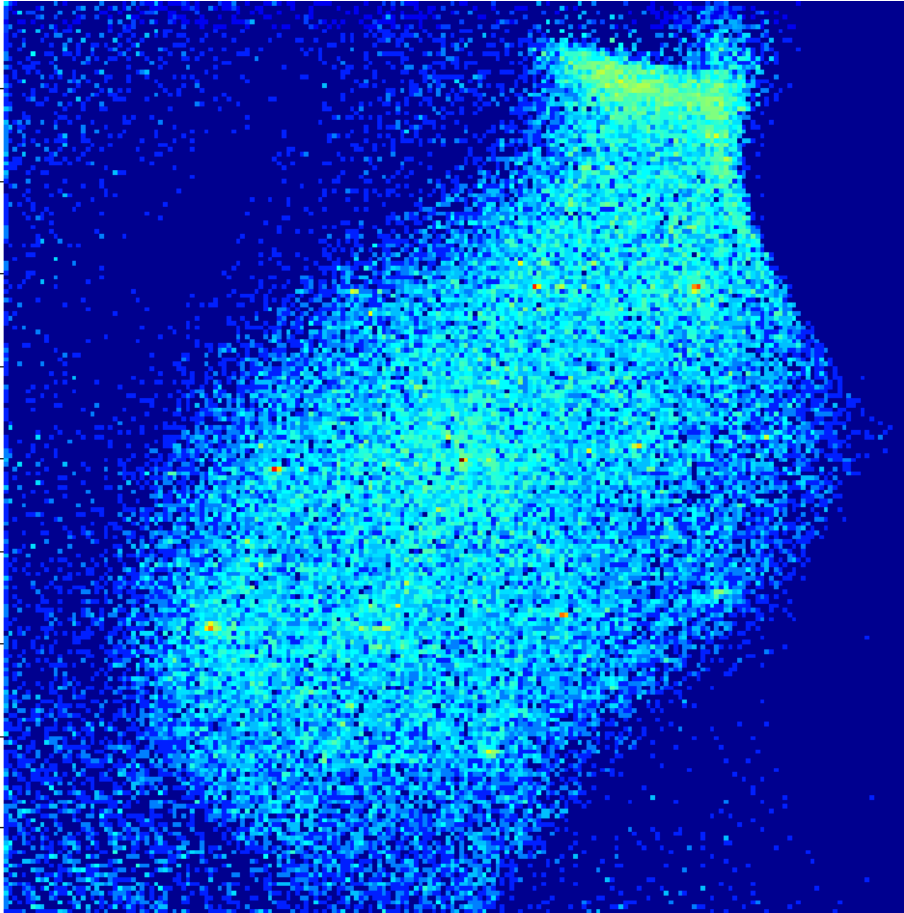


Abbildung A.9: Beugungsbild Silizium (7×7)-Rekonstruktion, 500%BZ, 95.4 eV vor dem Austausch der Verkabelung der Oktopolplatten.

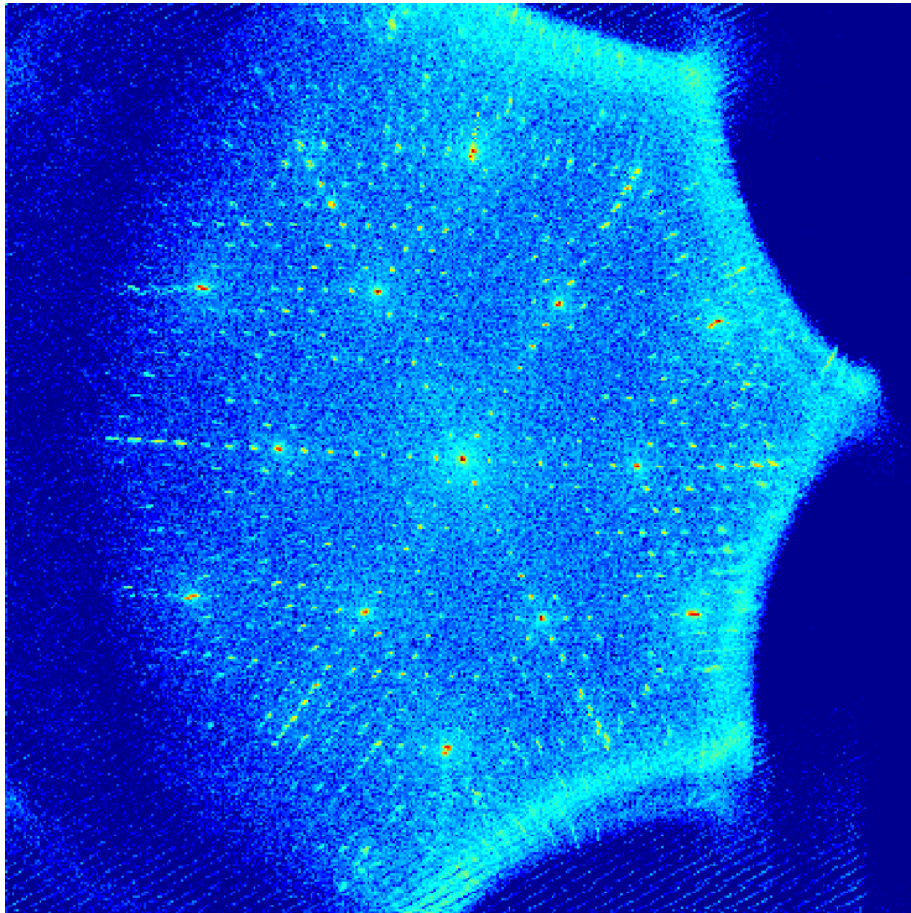


Abbildung A.10: Beugungsbild Silizium (7×7) -Rekonstruktion, 500%BZ, 95.4 eV nach dem Austausch der Verkabelung der Oktopolplatten.

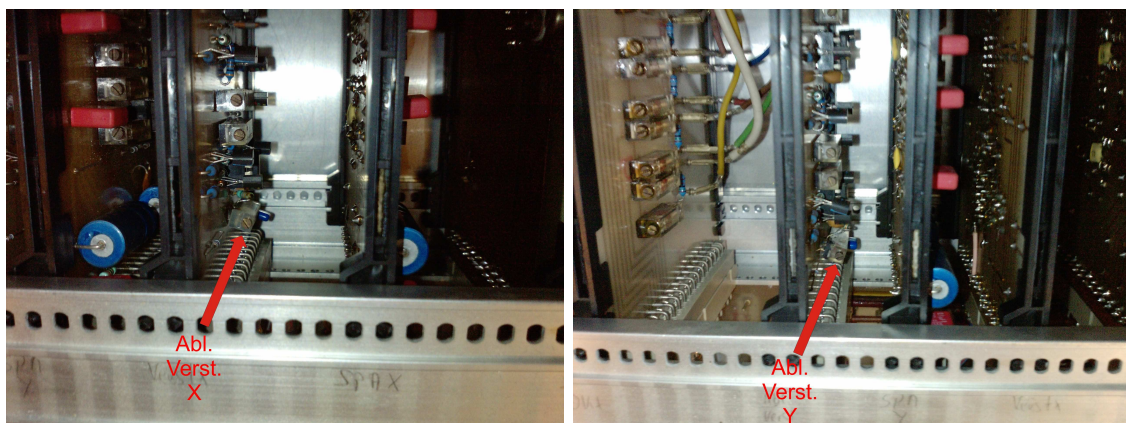


Abbildung A.11: Potenziometer für die Verstärkung der Oktopol-Ablenkspannungen in X- und Y-Richtung.

A	Filament	A	Gehäuse
B	Filament	B	Repeller
C	Wehnelt („Energy“)	C	V8
D	Anode	D	H7
E	Dist.	E	H1
F	Blende 1	F	Kristalllinse - bzw. Masse
G	Linse („Focus 1“)	G	H3
H	Blende 2	H	H4
I	nicht belegt	J	V4
J	nicht belegt	K	V5
		L	Kristalllinse + („Focus 2“)
		M	V1
		N	V7
		P	H2
		Q	H8
		R	H6
		S	V3
		T	V6
		U	V2
		V	H5

Tabelle A.1: Pinbelegungen des 10pol. E-Gun-Steckers und 20-pol. Oktopolsteckers entsprechend den Abbildungen A.7 und A.8.

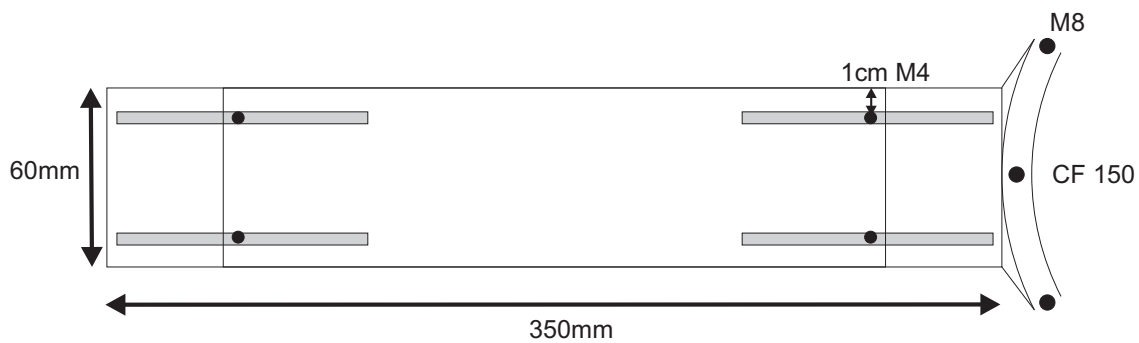


Abbildung A.12: Schemazeichnung der Vorverstärker-Halterung.

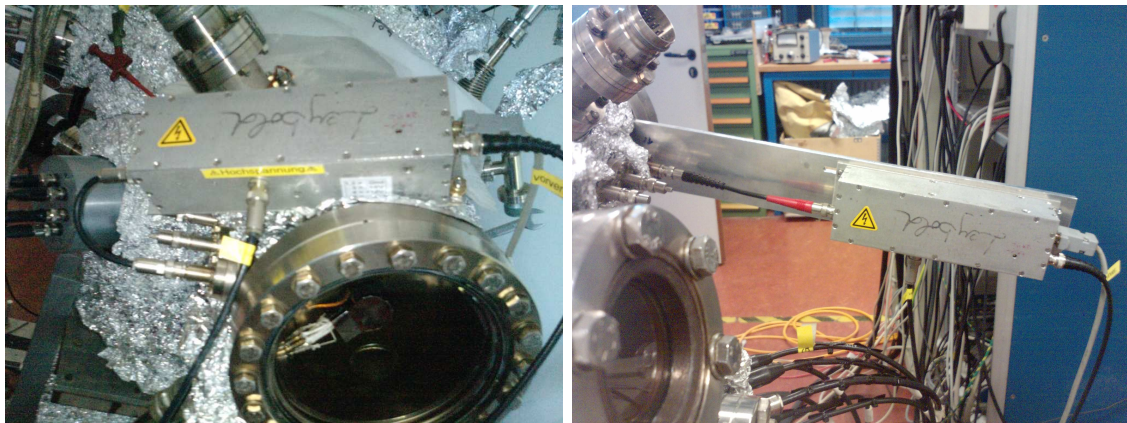


Abbildung A.13: Der SPA-LEED-Vorverstärker vor und nach dem Bau der Halterung.

Literatur

- [1] 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.
- [2] ASAMI, K., K. KUSAKABE, N. ASHI und Y. OHTSUKA: *Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts*. Applied Catalysis, 156:43–56, 1997.
- [3] GIUSSANI, ALESSANDRO: *Germanium thin film integration on silicon substrates via oxide heterostructure buffers*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [4] MARCUS K WELDON, K.T QUEENEY, JOSEPH ENG JR KRISHNAN RAGHAVACHARI und YVES J CHABAL: *The surface science of semiconductor processing: gate oxides in the ever-shrinking transistor*. Surface Science, 550:859–878, 2002.
- [5] ANNE M. GAFFNEY, C. ANDREW JONES, JOHN J. LEONARD JOHN A. SOFRANKO: *Oxidative coupling of methane over sodium promoted praseodymium oxide*. Journal Of Catalysis, 114:422–432, 1988.
- [6] SCHAEFER, A., T. SCHROEDER, G. LUPINA, Y. BORCHERT, J. DABROWSKI, CH. WENGER und M. BÄUMER: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on Si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts*. Surface Science, 601:1473–1480, 2007.
- [7] SEIFARTH, O., CH. WALCZYK, G. LUPINA, J. DABROWSKI, P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, H-J. MÜSSIG und T. SCHROEDER: *Dielectric properties of single crystalline PrO₂(111) / Si(111) heterostructures: Amorphous interface and electrical instabilities*. J. Appl. Phys., 106:104105, 2009.
- [8] OURA, K., V.G. LIFSHITS, A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science (An Introduction)*. Springer, 2003.
- [9] BIRKHOLZ, MARIO: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH, 2006.
- [10] TOLAN, METIN: *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, Materials Science and Basic Research*. Springer, 1998.
- [11] HANKE, MICHAEL: *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen*. Doktorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2002.
- [12] KYNOCH: *International tables for x-ray crystallography*. International Union of Crystallography, 1976.
- [13] BRONSTEIN, SEMENDAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 1993.

- [14] SCHMIDT, T.: *Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111)*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [15] GEVERS, SEBASTIAN: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [16] HOEGEN, PROF. DR. M. HORN VON. <http://www.spaleed.de/>. Universität Duisburg-Essen.
- [17] GERHARD ERTL, JÜRGERN KÜPPERS: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, 1985.
- [18] LANGER, THOMAS: *Untersuchung ultradünner Schichten mit AUGER-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [19] LOTHAR SPIESS, GERD TEICHERT, ROBERT SCHWARZER HERFRIED BEHNKEN CHRISTOPH GENZEL: *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [20] PARRAT, L.G.: *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Physical review, 95:359–369, 1954.
- [21] BERTRAM, FLORIAN: *Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten*. Universität Osnabrück, 2009. Bachelorarbeit.
- [22] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2005.
- [23] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 2001.
- [24] HANEMAN, D.: *Surfaces of silicon*. Rep. Prof. Phys., 50:1045–1086, 1987.
- [25] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO und M. TAKAHASHI TAKAHASHI: *Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, 164:367, 1985.
- [26] BINNING, G., CH. ROHRER und E. WEIBEL: *7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 50:120–125, 1983.
- [27] OSTEN, H.J., J. DABROWSKI, H.-J. MÜSSIG, A. FISSEL und V. ZAVODINSKY: *Predictive Simulation of Semiconductor Processing - Status and Challenges*, Kapitel High-K Dielectrics: The Example of Pr₂O₃, Seiten 259–294. Springer Series in Materials Science, 2004.
- [28] JEON, S. und H. HWANG: *Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides Pr₂O₃, Sm₂ O₃, Gd₂ O₃ , and Dy₂ O₃*. Journal of Applied Physics, 93:6393–6395, 2003.
- [29] EYRING, L. und N.C. BAENZINGER: *On the Structure and Related Properties of the Oxides of Praseodymium*. Journal of Applied Physics, 33:428–433, 1962.

- [30] SAMSONOV, G.V.: *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum, 1982.
- [31] BURNHAM, D.A. und L. EYRING: *Phase Transformations in the Praseodymium Oxide-Oxygen System: High-Temperature X-Ray Diffraction Studies*. The Journal of Physical Chemistry, 72:4415–4424, 1968.
- [32] SCHROEDER, T., T.-L. LEE, LIBRALESSO L., JOUMARD I. und J. ZEGENHAGEN: *Structure and strain relaxation mechanismus of ultrathin epitaxial Pr₂O₃ films on Si(111)*. Applied Physics, 97:074906–1, 2005.
- [33] LIU, J.P., P. ZAUMSEIL, E. BUGIEL und H.J. OSTEN: *Epitaxial growth of Pr₂O₃ on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N₂ annealing*. Applied Physics Letters, 79:671–673, 2001.
- [34] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, WENGER CH., J. DABROWSKI und H.-J. MÜSSIG: *On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodym sesquioxide films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 99:n.A., 2006.
- [35] FORK, D.K., D.B. FENNER und T.H. GEBALLE: *Growth of epitaxial PrO₂ thin films on hydrogen terminated Si(111) by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, 68:4316–4318, 1990.
- [36] TORU TATSUMI, HIROYUKI HIRAYAMA UND NAOAKI AIZAKI: *Boron heavy doping for Si molecular beam epitaxy using a HBO₂-source*. Appl.Phys.Lett., 50(18):1234–1236, 1987.
- [37] JEPPESEN, NINA: *Passivierung von Siliziumoberflächen durch Boradsorption*. Universität Osnabrück, 2009. Bachelorarbeit.
- [38] ERWIN RIEDEL, CHRISTOPH JANIAK: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2007.
- [39] MIYAKE, K., K. HATA H. SHIGEKAWA R. YOSHIZAKI T. ABE T. OZAWA UND T. NAGAMURA: *TM study of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-B surface structure formed by HBO₂ irradiation*. Applied Surface Science, 107:63–67, 1995.
- [40] MIYAKE, K., M. ISHIDA UND H. SHIGEKAWA: *Selective chemical reaction of HBO₂ molecules on the Si(111)-(7 × 7) surface studied by scanning tunneling microscopy*. Applied surface science, 130-132:78–83, 1997.
- [41] JEUTTER, N.: *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [42] WEISEMÖLLER, THOMAS: *X-Ray Analysis of Praseodymia*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2009.
- [43] <http://www.lesker.com>.
- [44] BRUNS, DANIEL: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxid-schichten auf Si(111)*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.

- [45] U. SCHEITHAUER, G. MEYER und M. HENZLER: *A new LEED Instrument for Quantitative Spot Profile Analysis*. Surface Science, 178:441–451, 1986.
- [46] DIVISION, PHYSICAL ELECTRONICS: *Technical Manual Model 10-155 Cylindrical Auger Electron Optics*. Perkin Elmer, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344.
- [47] W. CALIEBE, U. BRÜGGMANN, M. LOHMANN und P. MACHEK: *Annual Report: New Equipment at W1*. Technischer Bericht, HASYLAB @ DESY, 2007.
- [48] LAWRENCE E. DAVIS, NOEL C. MACDONALD, PAUL W. PALMBERG GERALD E. RIACH ROLAND E. WEBER: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 2. Auflage, 1976.
- [49] S. GEVERS, J. I. FLEGE, B. KAEMENA D. BRUNS T. WEISEMOELLER J. FALTA J. WOLLSCHLÄGER: *Reduced formation of silicate interface layers for epitaxy of ultrathin praseodymia films on chlorine-passivated Si(111)*. Appl. Phys. Lett. (submitted), 2010.
- [50] http://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html.
- [51] BRAUER, HAAG. *Z. Anorg. Chem.*, 267:198, 1952.
- [52] S.GEVERS, T.WEISEMOELLER, D. BRUNS J. WOLLSCHLÄGER A.GIUSSANI T.SCHROEDER: *Post deposition annealing of praseodymia films on Si(111) in the range of 100°-300° (in preparation)*. 2010.
- [53] S. GEVERS, T. WEISEMOELLER, B. ZIMMERMANN F. BERTRAM C. DEITER J. WOLLSCHLÄGER: *Structural phase transition of ultra thin PrO₂ films on Si(111)*. J. Phys. Condensed Matter, 21:441, 2009.
- [54] T. WEISEMOELLER, F. BERTRAM, S. GEVERS A. GREULING C. DEITER H. TOBERGTE M. NEUMANN A. GIUSSANI T. SCHROEDER J. WOLLSCHLÄGER: *Post deposition annealing induced transition from hexagonal Pr₂O₃ to cubic PrO₂ films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 105:124108, 2009.
- [55] A. SCHAEFER, V. ZIELASEK, TH. SCHMIDT A. SANDELL M. SCHOWALTER O. SEIFARTH L. E. WALLE CH. SCHULZ J. WOLLSCHLÄGER T. SCHROEDER A. ROSENAUER J. FALTA und M. BÄUMER.: *Growth of praseodymium oxide on Si(111) under oxygen-deficient conditions*. Physical Review B, 80:045414, 2009.
- [56] http://www.vacom.de/files/katalog/13_ionengetterpumpen.pdf.
- [57] SCHMIDT, T.: *Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur*. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik Hannover, 1990.
- [58] SCHMIDT, THOMAS: *Umbau des SPA-LEEDs*.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Die fünf 2D-BRAVAIS-Gitter und die WIGNER-SEITZ-Zelle.	4
2.2.	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Überstruktur auf einem hexagonalen Gitter.	5
2.3.	Skizzen zur BRAGG-Bedingung bzw. LAUE-Bedingung.	7
2.4.	EWALD-Konstruktion.	8
2.5.	N-Spalt-Funktion.	12
2.6.	Intensitätsverteilung im reziproken Raum.	14
2.7.	Säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Elektronenbeugung.	15
2.8.	Gangunterschied an einer Stufenkante.	16
2.9.	Energiebandschema zum AUGER-Effekt.	18
2.10.	Inelastische, mittlere freie Weglänge für Elektronen als Funktion ihrer Energie.	19
2.11.	Messgeometrie für XRR- und spekulare XRD-Messungen.	19
2.12.	Reflexion an einer Schicht.	20
2.13.	Simulierte XRR-Kurve für eine Pr ₂ O ₃ -Schicht auf Silizium.	20
3.1.	Silizium-Einheitszellen.	23
3.2.	Si(111)-7x7-Rekonstruktion.	24
3.3.	Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids.	25
3.4.	Basisstrukturen des Praseodymoxids und ihre Einheitszellen.	26
3.5.	Basisstrukturen des Praseodymoxids: Aufsicht und Seitenansicht.	28
3.6.	Modell der Boradsorption auf der Siliziumoberfläche.	29
4.1.	Skizze der UHV-Kammer.	32
4.2.	Beugungsbild einer (7 × 7)-Rekonstruktion.	35
4.3.	AES-Spektrum der Si(111)-(7 × 7)-Substratoberfläche.	36
4.4.	Funktionsweise eines Molekularstrahlverdampfers.	37
4.5.	Beugungsbild der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Überstruktur.	38
4.6.	AES-Spektrum der mit Bor passivierten Silizium-Oberfläche.	39
4.7.	Farbveränderung des Pr ₆ O ₁₁ -Pulvers während des Temperns.	41
4.8.	Schematische Skizze des SPA-LEED-Instruments.	42
4.9.	Ewald-Konstruktion für a) die klassische LEED-Methode und b) die SPA-LEED-Methode.	43
4.10.	Prinzipieller Aufbau einer AES-Optik nach [46].	44
4.11.	Schematischer Aufbau der Sechskreisdiffraktometer (W1 und BW2).	47
5.1.	SPA-LEED Beugungsbilder für verschiedene Substrattemperaturen.	50
5.2.	Komplette AES-Spektren aller gemessenen Proben.	52
5.3.	AES-Spektren für verschiedene Substrattemperaturen.	53
5.4.	AES-Spektren für verschiedene Substrattemperaturen.	53
5.5.	Modelle zur Simulation der XRR-Messkurven.	55
5.6.	XRR-Messdaten und Simulationen.	56
5.7.	Vergleich ROI-Messkurve mit manuellem Fit der MYTHEN-Zeile.	57
5.8.	Fits der Mythen-Zeile für die in Abbildung 5.7 gezeigten Punkte.	58
5.9.	XRD-Messungen (00L) für verschiedene Substrattemperaturen.	60
5.10.	XRD-Messung (00L) bei T _s = 700 °C; Vergleich mit Pulverspektrum.	61
5.11.	SPA-LEED Beugungsbilder für verschiedene Oxidschichtdicken.	64

5.12. AES-Spektren der Oxidoberfläche für verschiedene Schichtdicken. . .	65
5.13. XRD-Messungen (00L) für verschiedene Oxidschichtdicken bei 500 °C.	67
5.14. GIXRD-Messungen der 01L-Stange für verschiedene Schichtdicken. . .	68
5.15. Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange der Probe SiBPr05 und zugehörige Reflex-Halbwertsbreiten.	72
5.16. Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange der Probe SiBPr06 und zugehörige Reflex-Halbwertsbreiten.	73
5.17. Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange der Probe SiBPr07 und zugehörige Reflex-Halbwertsbreiten.	74
5.18. Abbildung des reziproken Raumes in der Nähe der (00)-Stange der Probe SiBPr11 und zugehörige Reflex-Halbwertsbreiten.	75
A.1. Schematischer Aufbau des neuen Manipulators und der Probenhalterung.	82
A.2. Schematischer Aufbau eines Trioden-Pumpelements.	83
A.3. Einseitig verschlissene Titan-Streifen-Kathode.	83
A.4. Seitenansicht des Oktopols mit Linse.	85
A.5. Aufbau der Elektronenkanone.	86
A.6. Frontansicht des SPA-LEED-Instruments.	86
A.7. Rückansicht des SPA-LEED-Instruments.	87
A.8. Pinbezeichnungen: E-Gun- und Oktopolstecker.	87
A.9. Beugungsbild vor dem Austausch der Verkabelung der Oktopolplatten.	88
A.10. Beugungsbild nach dem Austausch der Verkabelung der Oktopolplatten.	89
A.11. Potenziometer für die Verstärkung der Oktopol-Ablenkspannungen. .	89
A.12. Schemazeichnung der Vorverstärker-Halterung.	90
A.13. Der SPA-LEED-Vorverstärker vor und nach dem Bau der Halterung.	91

Tabellenverzeichnis

4.1. Monolagenzeit für Stickstoff (N_2) bei verschiedenen Drücken.	31
5.1. Probenübersicht.	49
5.2. Relative Abweichung der Fitparameter für ROI-Daten bzw. MYTHEN-Fits.	59
5.3. Vergleich der simulierten Dispersions- und Absorptionswerte mit den Literaturwerten für Praseodymoxide.	66
5.4. Übersicht über die aus den XRD-Messungen ermittelten Größen.	67
5.5. Laterale Kristallitgröße D_{lat} und mittlerer Mosaikwinkel α	76
A.1. Pinbelegungen des E-Gun- und Oktopolsteckers.	90

Abstract

In the course of this thesis thin crystalline films of praseodymium oxide were deposited on Si(111) substrates using molecular beam epitaxy under ultra high vacuum conditions. Prior to oxide evaporation the substrate surface was passivated by boron via evaporation of boric acid and subsequent annealing of the substrate to 900 °C as described in [37]. The film surface was examined using low energy electron diffraction and AUGER electron spectroscopy immediately after film deposition. Afterwards samples were covered by an amorphous Si-cap and examined by X-ray reflectometry, X-ray diffraction and grazing incidence X-ray diffraction at HASYLAB, Hamburg. In order to determine best conditions for crystalline oxide film growth in a first step identical amounts of oxide were evaporated on different samples using different substrate temperatures during evaporation. The results show that at a substrate temperature of 500 °C a crystalline oxide film is formed. At lower substrate temperatures (400 °C) no crystalline growth is achieved. Using higher substrate temperatures (600 °C and 700 °C) the passivation effect is lost and crystalline islands consisting of PrSi₂ are formed. Subsequently varying amounts of oxide were deposited on different samples at constant substrate temperatures of 500 °C in order to study the influence of film thickness on crystal parameters. All sample surfaces show a (1 × 1)-structure in low energy electron diffraction, with a three-fold symmetry, which is consistent with a cubic oxide phase. X-ray diffraction measurements show the existence of b-oriented cubic Pr₂O₃. In addition another species is recognized which shows hexagonal properties. This species doesn't correspond to an oxide phase but is most probably caused by a contamination of the oxide film. The influence of this additional structure prevents a meaningful quantitative analysis of the films parameters with respect to film thickness. Nevertheless, a good lateral crystallite size and a low mosaic spread of the crystallites can be determined using X-ray diffraction data. Additionally simulations of X-ray reflectometry data yield good accordance to the data when using a model without an interface layer between oxide film and substrate. This is a significant improvement compared to previous investigations on non-passivated Si substrates [42].

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Herr Prof. Dr. Joachim Wollschläger für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit und die interessante Themenstellung. Er hatte auch bei Fragen und Problemen stets ein „offenes Ohr“ für mich, was sicherlich nicht selbstverständlich ist.

Der gesamten Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ danke ich für die nette Atmosphäre sowohl während der Arbeit als auch bei zahlreichen privaten Treffen. Bei Euch habe ich mich wohl gefühlt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Sebastian Gevers, dem das Gelingen dieser Arbeit immer am Herzen lag. Er stand mir bei allen Umbau- und Reparaturmaßnahmen an „unserem Pott“ und bei der Auswertung der Messergebnisse tatkräftig zur Seite und opferte viel Zeit für die Korrektur dieser Arbeit.

Dr. Thomas Weisemöller danke ich für die Unterstützung und die vielen Ratschläge, auch über die Universität hinaus.

Gregor Steinhoff danke ich für die technische Unterstützung, insbesondere für etliche Stunden gemeinsamer Schrauberei an der UHV-Anlage.

Ich danke auch meinen Kommilitonen(/-innen) Henrik Wilkens, Daniel Taubitz, Anika Kruse, Marco Cichon, Susanne Hahne und Kristin Springfeld, die mich während des Studiums durch „dick und dünn“ begleitet haben und aus denen über die Jahre Freunde geworden sind. Henrik möchte ich als meinem Denkkzellen-Kollegen besonders dafür danken, dass er das Arbeiten auf engstem Raum mit mir ausgehalten hat und wir dennoch immer etwas zu lachen hatten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt bedanken, ohne deren schnelle und kompetente Hilfe wohl so manches technische Problem ungelöst geblieben wäre.

Aber auch außerhalb der Universität habe ich viel Hilfe erhalten. Ich danke meinen Eltern und meiner gesamten Familie für den uneingeschränkten Rückhalt, ohne den ich mein Studium nicht in dieser Form hätte beenden können.

Bedanken möchte ich mich auch bei einer handvoll guter Freunde, welche mich teilweise seit der Schulzeit oder noch länger kennen, und auf die ich mich immer verlassen konnte. Neben der Doppelkopf-Runde, Christian, Tanja, Stephan und Andy seien hier insbesondere René und Daniela inklusive Border Collie „Bommel“ genannt, die es verstanden mich immer wieder „auf den Teppich“ zu holen, wenn es mal nicht so gut lief.

Herzlichen Dank Euch allen!