



**SPA-LEED-Untersuchungen von
Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten**

Diplomarbeit

Autor: Sebastian Gevers
Betreuer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Abgabe am 19. Oktober 2007

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

Osnabrück, den 11. September 2007

(Sebastian Gevers)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	2
2.1	Oberflächen- und Überstrukturen	2
2.2	Kinematische Elektronenbeugung	4
2.3	Korrelation und instrumentelle Verbreiterung	7
2.4	Die Streuphase S	9
2.5	Atomare Stufen	10
2.6	Vertikale Rauigkeit	13
2.6.1	G(S)-Analyse	13
2.6.2	G(Θ)-Analyse	15
2.7	Laterale Rauigkeit	16
2.7.1	Gegenphaseprojektion	17
2.7.2	H(S)-Analyse	19
2.8	Mosaik	21
2.8.1	Mosaik ohne Vorzugsrichtung	21
2.8.2	Mosaik mit Vorzugsrichtung	22
3	Das Material	25
3.1	Das Substrat: Silizium(111)	25
3.2	Das Adsorbat: Praseodymoxid	26
3.2.1	Phasenübergänge von Praseodymoxid	27
3.2.2	Oberflächenstruktur und Bekanntes zum Wachstum auf Si(111)	28
4	Experimenteller Aufbau	31
4.1	Aufbau der Ultrahochvakuumkammer	31
4.2	Erzeugung des Ultrahochvakuums	32
4.2.1	Warum UHV?	32
4.2.2	Vakuumpumpen	33
4.2.3	Techniken zur Druckkontrolle	35
4.3	Probenhalterung und -manipulation	36
4.4	SPA-LEED	37
4.4.1	Arbeitsweise	37
5	Probenpräparation und Durchführung der Messungen	40

6	Messergebnisse und Diskussion	42
6.1	Messungen am Substrat Si(111)	42
6.1.1	Profilanalyse des zentralen Reflexes	44
6.1.2	Diskussion der Substratmessungen	44
6.2	Messungen an der Probe [N ₂ 5NM]	45
6.2.1	Profilanalyse des zentralen Reflexes	48
6.2.2	Analyse der zusätzlichen Reflexe	50
6.2.3	Diskussion der Messungen	51
6.3	Messungen an der Probe [N ₂ 10NM]	53
6.3.1	Profilanalyse des zentralen Reflexes	55
6.3.2	Analyse der zusätzlichen Reflexe	57
6.3.3	Diskussion der Messungen	58
6.4	Messungen an der Probe [O ₂ 5NM]	60
6.4.1	Profilanalyse des zentralen Reflexes	61
6.4.2	Analyse der zusätzlichen Reflexe	64
6.4.3	Diskussion der Messungen	66
6.5	Messungen an der Probe [O ₂ 10NM]	69
6.5.1	Profilanalyse des zentralen Reflexes	71
6.5.2	Analyse der zusätzlichen Reflexe	75
6.5.3	Diskussion der Messungen	75
6.6	Vergleich der gemessenen Proben	79
7	Zusammenfassung und Ausblick	81
A	Das Fitprogramm „ReflexFit“	82
B	Fitfunktionen	85
C	Fehlerbetrachtung	87
	Literatur	91
	Abbildungsverzeichnis	94
D	Danksagung	95

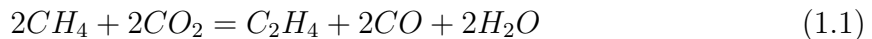
1 Einleitung

Seltene Erdoxide wie Praseodymoxid stehen gegenwärtig verstärkt im Blickpunkt der Industrie und Forschung. So werden sie im Bereich der Mikroelektronik, der Elektrooptik und der Sensorik eingesetzt [1, 2, 3].

Die hohe Sauerstoffmobilität und -speicherkapazität der Seltenen Erdoxide eröffnet mit der heterogenen Katalyse ein weiteres Einsatzgebiet. Die Oxide werden dort als Dotiermaterial eingesetzt, um neue katalytische Reaktionen zu ermöglichen.

Die heterogene Katalyse selbst wird als Schlüsseltechnologie bezeichnet [4], da rund 90% aller chemischen Produktionsprozesse katalytisch ablaufen. Außerdem ermöglicht der Einsatz von Katalysatoren die Nutzung von zusätzlichen Ressourcenquellen. So können einige Basisprodukte der Kunststoffindustrie synthetisiert werden, anstatt sie aus dem Rohstoff Erdöl zu raffinieren.

Ethylen, welches zur Produktion des Kunststoffs Polyethylen (PE) benötigt wird, lässt sich zum Beispiel auch aus Methan und Kohlenstoffdioxid erzeugen:



Bei dieser Reaktion ist insbesondere Praseodymoxid aufgrund seiner Selektivität für C₂-Verbindungen interessant, um einen hohen Ethylenenertrag zu erzielen [5]. Der Vorgang der Katalyse ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Bekannt ist lediglich, dass die Instabilität der Sauerstoff-Gitteratome einen wesentlichen Beitrag zum Mechanismus der Katalyse liefert.

Einen Erklärungsansatz bieten hier Modellsysteme von heteroepitaktischen Oxidfilmen, an denen der Sauerstofftransport untersucht werden kann [6]. Aussagekräftige Resultate werden jedoch nur von Filmen mit guter Qualität geliefert.

Diese Güte erreicht man durch die Verwendung von Silizium(111) als Substratmaterial, da Praseodymoxid epitaktisch mit einer geringen Gitterfehlانpassung von bis zu 0,5 % aufwächst [6, 7].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Praseodymoxidfilme mit unterschiedlicher Schichtdicke auf ihre Oberflächenstruktur hin untersucht. Die verwendete Messmethode ist SPA-LEED (**S**pot **P**rofile **A**nalyses of **L**ow **E**nery **E**lectron **D**iffraction), eine weiterentwickelte Form der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED), bei der zusätzlich zum Beugungsbild die Reflexe genauer untersucht werden können. Im Mittelpunkt steht der Temperprozess im Ultrahochvakuum und seine Auswirkungen auf die Oberflächenqualität. Temperprozesse sind interessant, da sie einen wichtigen Schritt im Rahmen der Weiterverarbeitung von epitaktischen Filmen darstellen.

Einleitend sollen zunächst in Kapitel 2 die notwendigen theoretischen Kenntnisse dargelegt werden, um dann im 3. Kapitel das untersuchte Material vorzustellen. Der experimentelle Aufbau und die Probenpräparation werden in Kapitel 4 und 5 behandelt. Im 6. Kapitel folgen eine Darstellung der Messungen und deren Diskussion sowie ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Proben. Den Abschluss der Arbeit bilden eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weitere Untersuchungen.

2 Theorie

2.1 Oberflächen- und Überstrukturen

Die Festkörperphysik unterscheidet streng zwischen dem Kristallvolumen und seiner Oberfläche. Im Volumen eines idealen Kristalls sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften an jeder Stelle identisch, da er periodisch aus Einheitszellen aufgebaut wird. Schneidet man den Kristall in zwei Teile, entstehen zwei Halb-unendliche Kristalle, an deren Grenzflächen sich die Eigenschaften aufgrund der ungesättigten Atomverbindungen ändern.

Dieser Bereich reicht im Allgemeinen einige Atomlagen in den Kristall hinein und wird als Oberfläche bezeichnet. Um sie zu beschreiben, werden zwei Oberflächengitter definiert. Das Substratgitter bezeichnet die Ebene, unter der sich das Kristallvolumen befindet, und besitzt dessen laterale Periodizität. Die vierzehn dreidimensionalen Bravaisgitter, die den Kristall beschreiben [8], werden für dieses Gitter in die entsprechenden zweidimensionalen Koordinaten der betrachteten Ebene transformiert.

Oberhalb dieser Ebene beginnt das Oberflächengitter, welches eine andere Periodizität besitzen kann als das Substrat. Dieser Fall tritt auf, wenn sich die Rekonstruktion des Gitters als energetisch günstiger erweist. Dies kann sich sowohl beim Substrat selbst ereignen als auch beim Aufbringen eines anderen Materials auf das Substrat. Oberflächen- und Substratgitter können nun durch fünf zweidimensionale Bravais-Gitter dargestellt werden [8]:

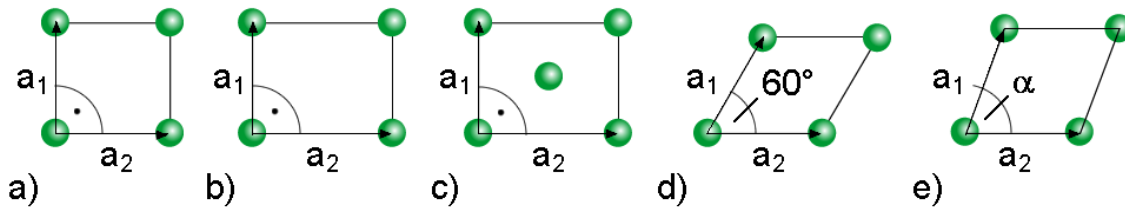


Abbildung 2.1: Die zweidimensionalen Bravais-Gitter: a) quadratisch [$a_1 = a_2$, $\alpha = 90^\circ$] b) primitiv rechteckig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$] c) rechteckig zentriert [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$] d) hexagonal [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 60^\circ$] e) schiefwinklig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha \neq 90^\circ$].

Die Position der Atome auf den Gitterplätzen wird mathematisch durch die Translationsvektoren

$$\vec{T}_{Substrat} = h \cdot \vec{a}_1 + k \cdot \vec{a}_2 \quad \text{und} \quad \vec{T}_{Adsorbat} = h' \cdot \vec{b}_1 + k' \cdot \vec{b}_2 \quad (2.1)$$

beschrieben. Dabei sind \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{b}_1 und \vec{b}_2 die Basisvektoren des jeweiligen Gitters, die mit den ganzzahligen Faktoren h , h' , k und k' multipliziert werden.

Die Oberfläche baut sich analog zum Kristallvolumen mit primitiven Einheitszellen auf. Bei der Deklaration dieser Zellen haben sich zwei Nomenklaturen durchgesetzt. Sie stellen jeweils eine Beziehung zwischen dem Oberflächengitter und dem Substrat her. Die Kurznotation nach Wood liefert den Ausdruck

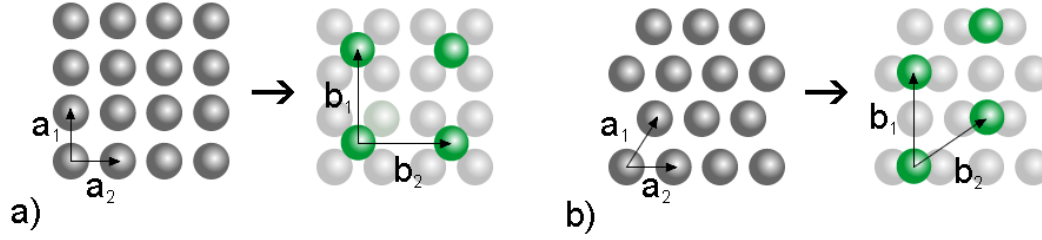


Abbildung 2.2: Zwei Beispiele zur Nomenklatur nach Wood: a) Ni(100)(2×2)-O Struktur, b) Ni(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)/R30°-O Struktur (rechts ist jeweils das Substrat mit seinen Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 zu sehen, links die Überstruktur mit den entsprechenden Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2).

$$R(hkl) \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) / \alpha - D. \quad (2.2)$$

$R(hkl)$ gibt das Substrat und dessen Oberfläche an, während D das verwendete Adsorbat bezeichnet. Weiterhin werden die Beträge der Basisvektoren des Substratgitters (\vec{a}_1, \vec{a}_2) mit denen des Oberflächengitters (\vec{b}_1, \vec{b}_2) in Relation gesetzt. Sind die beiden Gitter zueinander verdreht, gibt α zusätzlich den Rotationswinkel zwischen ihnen an. Abbildung 2.2 veranschaulicht die Wood'sche Kurznotation an zwei Beispielen.

Die Beschreibung nach Wood ist jedoch unzulässig, wenn die Winkel zwischen den Gittervektoren des Substrats und des Adsorbates nicht identisch sind. In diesem Fall sind die Gitter inkommensurabel und die Matrixdarstellung nach Park und Madden wird angewandt [9]. Die Basisvektoren

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2 \quad (2.4)$$

werden direkt durch \vec{a}_1 und \vec{a}_2 dargestellt und können über die Einträge m_{ij} mit einer Matrixdarstellung der Oberflächenvektoren ausgedrückt werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Die beiden Beispiele aus Abbildung 2.2 lassen sich ebenfalls durch diese Matrixdarstellung beschreiben:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad : \text{Ni(100)(2×2)-O Struktur} \quad (2.6)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad : \text{Ni(100)(}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{)/R30°-O Struktur} \quad (2.7)$$

Während beide Nomenklaturen für das erste Beispiel offensichtlich äquivalent sind, soll dies für das zweite Beispiel rechnerisch hergeleitet werden. Die Basisvektoren des hexagonalen Substratgitters

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

transformieren sich durch die Matrix in die Basisvektoren der Oberfläche

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 3/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Ein Vergleich der Beträge zeigt, dass die Gittervektoren der Oberfläche um den Faktor $\sqrt{3}$ größer als die des Substrats sind. Der Winkel zwischen den Vektoren liefert über das Skalarprodukt

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = |\vec{a}_i| |\vec{b}_i| \cos \angle(\vec{a}_i, \vec{b}_i) \quad (2.10)$$

einen Wert von 30° . Daher sind die beide Nomenklaturen auch für dieses Beispiel äquivalent.

Werden beim Wachstum von Schichten zwei unterschiedliche Materialien für Substrat und Adsorbat verwandt, spricht man von Heteroepitaxie. In diesem Fall muss sorgfältig zwischen den Begriffen Überstruktur und Oberflächenstruktur unterschieden werden, falls die Messungen relativ zum Substrat durchgeführt werden. Das Adsorbat kann mit einer anderen Einheitszellengröße auf das Substrat aufwachsen und eine vermeintliche Überstruktur erzeugen. Streng genommen darf hier nicht von einer Überstruktur gesprochen werden, da die Struktur nicht durch Rekonstruktion entstanden ist.

2.2 Kinematische Elektronenbeugung

In dieser Arbeit werden Proben unter Verwendung von niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Das Ziel ist, Informationen über die Struktur der Oberfläche zu erhalten, wobei die resultierenden Ergebnisse nur durch Fouriertransformation mit dem Ortsraum verknüpft sind. Anstatt ein direktes Bild zu erzeugen, wird die Oberflächenbeschaffenheit mit rein statistischen Größen beschrieben. Diese Statistik erlaubt Aussagen über das gesamte Oberflächenverhalten, da bei der Messung über weite Bereiche der Oberfläche gemittelt wird. Die bildgebenden Verfahren stellen dagegen im Vergleich nur einen kleinen Teil der Probe exakt dar.

Die Energie der verwendeten Elektronen liegt in einem Bereich von 20 eV bis 500 eV, wodurch die Eindringtiefe auf $0,5 \text{ \AA}$ bis 10 \AA beschränkt ist. Dies entspricht den ersten atomaren Lagen der Probe und erklärt die hohe Oberflächensensitivität der Methode und deren verstärkten Einsatz im Bereich der Oberflächenphysik. In diesem Abschnitt sollen Theorie und Auswertungsverfahren der Elektronenbeugung im Sinne der kinematischen Näherung nachvollzogen werden.

Bei der Beugung von Elektronen wird der einfallende Elektronenstrahl als Welle angesehen. Die de-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen entspricht den Größenordnungen der Gitterabstände im untersuchten Material.

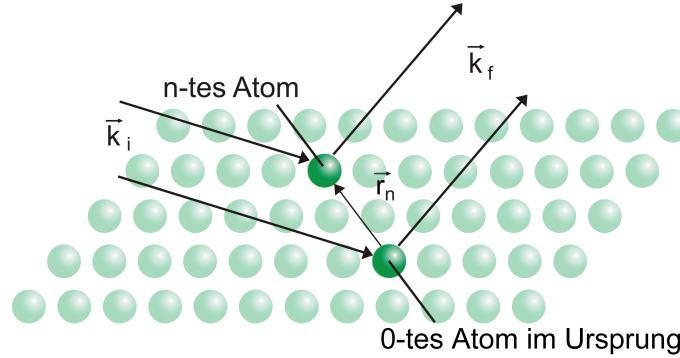


Abbildung 2.3: Streuung einer Elektronenwelle an einem zweidimensionalen Gitter von Atomen.

Dies ist notwendig, um atomare Auflösung zu erreichen. Zur mathematischen Beschreibung des Streuprozesses wird zunächst die Streuung an einem Atom eines zweidimensionalen Gitters betrachtet (Abbildung 2.3).

Dabei sind \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle. Der Vektor \vec{r}_n gibt die Verschiebung des n -ten Atoms vom Atom im Ursprung an. Nach der Fraunhofer'schen Beugungstheorie kann die gestreute Welle als eben angesehen werden. Diese Näherung ist aufgrund der großen Entfernung zwischen Elektronenquelle und Probe relativ zur Wellenlänge möglich.

Die am Ursprungsatom gestreute Welle besitzt die Amplitude

$$\Psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}. \quad (2.11)$$

Der Faktor f_0 wird als atomarer Formfaktor bezeichnet. Er berechnet sich aus der Verteilung der Elektronen im Atom und enthält Informationen über dessen Streuverhalten.

Bei der Erweiterung des Modells auf die Streuung an einem zweidimensionalen Atomgitter kann dieser Formfaktor für jedes Atom variieren. So hat jedes Element eine eigene Elektronendichteverteilung, welche sich beim Einbau eines freien Atoms in einen Kristall weiter verändert. Dabei bestimmt die Umgebung des Atoms den energetischen Zustand und damit die Elektronenverteilung.

Es ist also zunächst für jedes n -te Atom ein eigener Atomformfaktor anzunehmen. Des Weiteren ist die Streuamplitude des n -ten Atoms gegenüber Ψ_0 um den Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ phasenverschoben. Man erhält für das n -te Atom eine Streuamplitude

$$\Psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{R}_n) = f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.12)$$

Im Experiment werden jedoch nicht die Amplituden der gestreuten Elektronenwellen gemessen, sondern deren Gesamtintensität. Diese ist allerdings mathematisch über

$$I = |\Psi_n|^2 = I_0 \cdot \underbrace{\left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2}_{=1} \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2 \quad (2.13)$$

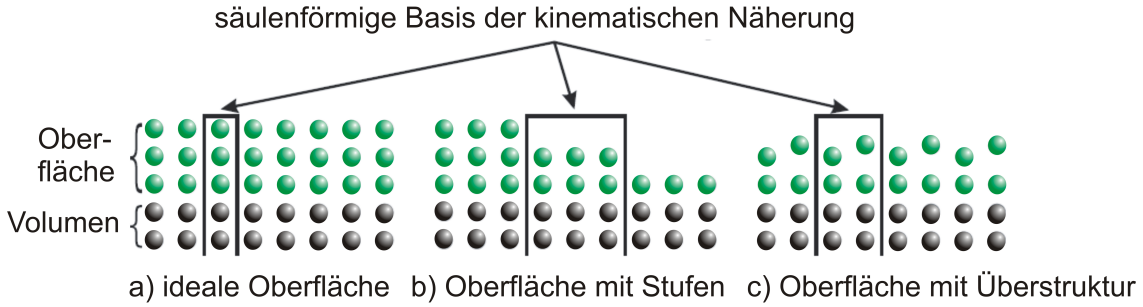


Abbildung 2.4: Einige Beispiele für säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugung.

mit der Streuamplitude verknüpft. Der zu eins gesetzte Ausdruck entspricht dem Betragsquadrat des Einheitskreises. An dieser Stelle gehen die Phaseninformationen der Wellenfunktionen am Ort \vec{r} verloren, so dass es nicht mehr möglich ist, direkt von der Intensität der Elektronenwellen auf die Oberfläche zurückzutransformieren. Weiterhin ist N die Gesamtzahl der streuenden Atome.

In der kinematischen Beugungstheorie werden nun einige Annahmen gemacht, um die mathematische Beschreibung weiter zu vereinfachen. Wie Abbildung 2.4 zeigt, wird die Oberfläche in säulenförmige Einheitszellen unterteilt, die beliebig weit in das Material hineinreichen können. Es können so beispielweise Stufenkanten, welche ein anderes Streuverhalten besitzen als der Rest der Oberfläche, ausgeglichen werden. Die Umgebung und das Streuverhalten ist damit für alle Einheitszellen identisch und der atomare Formfaktor kann für jedes Streuzentrum vereinheitlicht werden.

Elektronen besitzen einen hohen Streuquerschnitt und werden daher mit höchster Wahrscheinlichkeit mehr als einmal gestreut, bevor sie die Probe verlassen. Diese Mehrfachstreuung kann nur durch erheblichen Rechenaufwand und mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie genau beschrieben werden. Um dies zu vermeiden, wird die Mehrfachstreuung nach Referenz [10] näherungsweise durch die Summation in die „Kristalltiefe“, also durch die säulenförmigen Einheitszellen berücksichtigt. Mit \vec{R}_n für die Lage der Einheitszellen und $\vec{\gamma}_m$ als Lage der Atome in den Einheitszellen separiert die Gesamtintensität

$$I = \frac{I_0}{N} \cdot \left| \sum_{n,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\gamma}_m)} \right|^2 = \frac{I_0}{N} \cdot \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{k}_i, \vec{k}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{\gamma}_m} \right|^2}_{F(\vec{E}_i, \vec{K})} \cdot \underbrace{\left| \sum_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \right|^2}_{G(\vec{K})} \quad (2.14)$$

durch die Annahmen der kinematischen Beugung in zwei Anteile. Der vordere Anteil $F(\vec{E}_i, \vec{K})$ bezeichnet den dynamischen Formfaktor, er beschreibt dynamische Prozesse und bestimmt die absolute Intensität des Beugungsreflexes. Der Formfaktor ist schwach von der parallelen Komponente des Streuvektors \vec{K} , aber stark von dessen Betrag und somit von der Elektronenenergie abhängig.

Dagegen bezeichnet $G(\vec{K})$ den Gitterfaktor, er beschreibt die Form und Position

der Reflexe in lateraler Richtung. Für die Profilanalyse ist der Gitterfaktor somit von höherer Bedeutung als der Formfaktor.

2.3 Korrelation und instrumentelle Verbreiterung

Ein gemessenes Beugungsprofil liefert aufgrund der fehlenden Phaseninformation im Wesentlichen statistische Ergebnisse zu den Abständen von Streuzentren. Um dies besser zu beschreiben, wird der Gitterfaktor ausgehend von den Gleichungen (2.13) und (2.14) umgeschrieben:

$$|\Psi_n|^2 = \Psi_n \Psi_n^* \Rightarrow G(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \quad (2.15)$$

Die Differenz der Vektoren \vec{R}_n und \vec{R}_m gibt den Abstand zwischen der n -ten und der m -ten Einheitszelle an. Es wird nun eine Indexverschiebung vorgenommen, bei der sich der Wert der unendlichen Doppelsummen nicht ändert. Der Laufindex m des Gitterfaktors

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{n+m} - \vec{R}_m)} \quad (2.16)$$

summiert somit nur noch über Abstände gleichen Betrages. Im nächsten Schritt werden die Abstände bezüglich m gemittelt:

$$G(\vec{K}) = \sum_n \left\langle e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{n+m} - \vec{R}_m)} \right\rangle_m \quad (2.17)$$

Um den Gitterfaktor weiter umschreiben zu können, wird angenommen, dass sich die Atome auf Gitterplätzen befinden. Die Ortsvektoren

$$\vec{R}_{\vec{n}} = \vec{R}_{n_x, n_y} = \vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y + \vec{d}_z h_{\vec{n}} \quad (2.18)$$

werden dann durch die ganzzahligen Koeffizienten n_x, n_y und $h_{\vec{n}}$ und die Basisvektoren \vec{a}_x, \vec{a}_y und \vec{d}_z beschrieben. Dabei zeigen \vec{a}_x und \vec{a}_y in laterale und \vec{d}_z in vertikale Richtung. Wird der Streuvektor \vec{K} ebenfalls in \vec{K}_\perp und \vec{K}_\parallel aufgespalten, ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung (2.17) der Gitterfaktor

$$G(\vec{K}_\perp, \vec{K}_\parallel) = \sum_n \left\langle e^{i(\vec{K}_\perp + \vec{K}_\parallel) \cdot (\vec{a}_x(n_x + m_x) + \vec{a}_y(n_y + m_y) + \vec{d}_z(h_{(\vec{n} + \vec{m})} - h_{(\vec{m})}) - \vec{a}_x m_x - \vec{a}_y m_y)} \right\rangle_{\vec{m}} \quad (2.19)$$

Mit $\vec{K}_\perp \cdot \vec{a}_x = 0$, $\vec{K}_\perp \cdot \vec{a}_y = 0$ und $\vec{K}_\parallel \cdot \vec{d}_z = 0$ vereinfacht sich die Gleichung zu

$$G(\vec{K}_\perp, \vec{K}_\parallel) = \sum_n \left\langle e^{i\vec{K}_\perp d_z (\vec{h}_{(\vec{n}+\vec{m})} - \vec{h}_{\vec{n}})} \right\rangle_m \cdot e^{i\vec{K}_\parallel (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.20)$$

$$= \sum_n \Phi(\vec{n}, \vec{K}_\perp) e^{i\vec{K}_\parallel (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)}. \quad (2.21)$$

$\Phi(\vec{n}, K_\perp)$ bezeichnet die Phasenkorrelation und ist die Fouriertransformierte des gemessenen Beugungsbildes. Mit der Phasenkorrelation hängt wiederum die Paarkorrelation $C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h)$ zusammen. Dies ist die Wahrscheinlichkeit, zwei Streuer zu finden, deren Abstand in lateraler Richtung $\vec{r}_{(n,\parallel)} = \vec{a}_1 n_x + \vec{a}_2 n_y$ und in vertikaler Richtung $\vec{d}_z h_{\vec{n}}$ beträgt. Die Paarkorrelation liefert dann die Phasenkorrelation

$$\Phi(\vec{n}, \vec{K}_\perp) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) \cdot e^{i\vec{K}_\perp dh}. \quad (2.22)$$

Werden ideale Oberflächen ohne Höhenunterschiede betrachtet, erhält man für die Paarkorrelation $C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h)$ eine δ -Funktion. Es folgt dann für die Phasenkorrelation

$$\Phi(\vec{n}, \vec{K}_\perp) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \delta(h) \cdot e^{i\vec{K}_\perp dh} = 1, \quad (2.23)$$

und für den Gitterfaktor

$$G_{ideal}(\vec{K}_\perp) = \sum_n e^{i\vec{K}_\parallel (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.24)$$

$$= \sum_{\vec{G}_\parallel} \delta(\vec{K}_\parallel - \vec{G}_\parallel). \quad (2.25)$$

Die Summation der δ -Funktionen stellt das gesamte zweidimensionale Beugungsbild dar, da über die lateralen reziproken Gittervektoren

$$\vec{G}_\parallel = \frac{2\pi}{a} (\vec{G}_1, \vec{G}_2) \quad \text{mit } G_i \in \mathbb{Z} \quad (2.26)$$

summiert wird. Man erwartet anhand der Gleichung (2.25) unendlich scharfe Reflexe in zwei Dimensionen des \vec{k} -Raumes. Sie bilden den so genannten Stangenwald. Da LEED jedoch kein unendliches Auflösungsvermögen besitzt, werden die δ -Funktionen bei der Messung zwangsweise verbreitert. Um exakte Ergebnisse zu liefern, muss diese instrumentelle Verbreiterung mit in die Analyse der Profile einbezogen werden. Als mathematische Beschreibung dient eine Faltung des idealen Reflexprofils mit einer Instrumentfunktion $T(\vec{K})$:

$$I_{real} = I_{ideal} \otimes T(\vec{K}) \quad (2.27)$$

Die Instrumentenfunktion kann durch eine Gaußfunktion genähert werden. Durch den Kehrwert der Halbwertsbreite wird die Transferweite des Instrumentes bestimmt. Die Transferweite wiederum gibt den maximalen Strukturabstand im reziproken Raum an, der durch die LEED-Apparatur aufgelöst werden kann. Näherungsweise kann die instrumentelle Verbreiterung an sehr glatten Oberflächen (Si(111)) im Experiment bestimmt werden. Hier wird der Beitrag zur Halbwertsbreite während der In-Phasen nur durch die endliche Auflösung des Instruments und nicht durch Oberflächendefekte erbracht. In diesem Fall lässt sich über die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes Δk_x und dem Abstand zweier Beugungsreflexe k_{10} sowie dem zugehörigen Atom- bzw. Reihenabstand a_0 die Transferweite

$$T = a_0 \frac{\Delta k_x}{k_{10}} \quad (2.28)$$

abschätzen.

2.4 Die Streuphase S

An dieser Stelle wird die Streuphase S eingeführt, bevor weitere Betrachtungen zu Oberflächendefekten folgen. Die Streuphase ist ein in der Oberflächenphysik gebräuchlicher Begriff und überführt die Elektronenenergie E in eine systemunabhängige, dimensionslose Größe. Je nach Wert spezifiziert die Streuphase, ob an Stufen konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 2.5, in der die Streuung an zwei Terrassenstufen mit dem Höhenunterschied d gezeigt wird.

Aufgrund der Geometrie des Streuprozesses besteht zwischen den beiden gestreuten Wellen der Gangunterschied

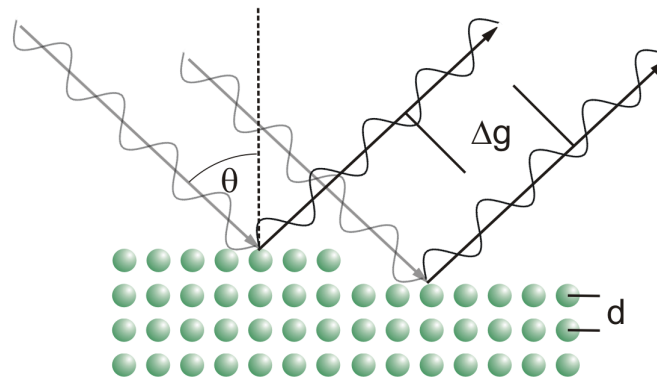


Abbildung 2.5: Gangunterschied zweier Elektronenwellen an einer Stufenkante.

$$\Delta g = S\lambda = 2d \cdot \cos(\Theta), \quad (2.29)$$

wobei Θ den Einfallswinkel der Welle angibt. Alternativ kann dieser Gangunterschied auch als Vielfaches S der Wellenlänge λ angegeben werden. Durch Einsetzen der Wellenzahldefinition

$$|\vec{k}| := \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.30)$$

erhält man mit S die Definition der Streuphase

$$S = \frac{|k_{\perp}^{\vec{}}| d}{2\pi} := n \quad \text{mit} \quad |k_{\perp}^{\vec{}}| = |\vec{k}| \cdot \cos(\theta). \quad (2.31)$$

Dies zeigt, dass die Streuphase anschaulich angibt, wie oft die Wellenlänge im Gangunterschied zu finden ist.

Außerdem zeigt Gleichung (2.29), dass die Interferenz von Elektronenwellen, die von unterschiedlichen Stufenhöhen ausgehen, durch die Bragg-Bedingung beschrieben werden kann. Bei ganzzahligen Streuphasen ist daher die Interferenz konstruktiv, da ihr Gangunterschied ein geradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Destruktive Interferenz herrscht dagegen bei halbzahligen S . Wie sich dies auf die gemessenen Reflexprofile auswirkt, wird in den Abschnitten 2.5 und 2.6 näher beschrieben.

Der nächste Schritt ist die Verknüpfung der Streuphase mit der Energie. Dazu wird in Gleichung (2.29) die de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2.32)$$

eingesetzt, was zu der gesuchten Energie-Streuphasen Beziehung führt:

$$S = \frac{d \cos(\theta) \sqrt{2m_e E}}{\pi\hbar} \quad (2.33)$$

$$\Leftrightarrow E[eV] = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{S}{d \cos(\theta)} \right)^2 = 37,6 \left(\frac{S}{d[\text{\AA}] \cos(\theta)} \right)^2. \quad (2.34)$$

Mit dieser Beziehung ist es möglich, für jedes Material die gewünschte Streuphase über die Elektronenenergie einzustellen, sofern der Lagenabstand d bekannt ist.

2.5 Atomare Stufen

Bisher wurden nur perfekte Kristalloberflächen betrachtet. Dieser Idealfall ist jedoch nicht zu beobachten, da Oberflächen immer von Stufen, Versetzungen und anderen

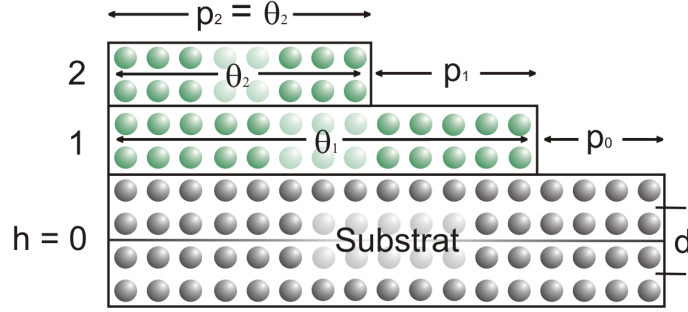


Abbildung 2.6: Modell einer Oberfläche mit atomaren Stufen. Das Substrat wird zum Teil von zwei Schichten Θ_1 und Θ_2 bedeckt. Durch p_h wird der sichtbare Anteil der Schichten bezeichnet, wobei für die oberste Schicht $p_h = \Theta_h$ gilt.

Defekten geprägt sind. Diese Strukturdefekte sind der Grund für die Verbreiterung der Reflexprofile bei realen Oberflächen, zusätzlich zum Einfluss den das nicht ideale Instrument ausübt.

Häufig auftretende Defekte sind atomare Stufen. Sie entstehen durch Verschiebung der Einheitszellen um ein Vielfaches des Schichtabstandes ($\vec{d}_z \cdot h\vec{n}$) in vertikaler Richtung. Nach der Verschiebung befinden sich die Atome jedoch immer noch auf Gitterplätzen des Kristalls.

Mittels Profilanalyse können Aussagen über die Struktur der atomaren Stufen an der Oberfläche gemacht werden. Da sie durch relativ einfache Modelle beschrieben werden können, liefert deren Theorie die Grundlage für die weiterführende Analyse von Oberflächen. Abbildung 2.6 zeigt ein Modell, mit dem sich solche Stufen beschreiben lassen.

Θ_h und p_h stehen für die relativen und sichtbaren Bedeckungen, wobei $p_h = \Theta_h - \Theta_{h+1}$ gilt. Gleichzeitig gibt p_h die Wahrscheinlichkeit an, ein streuendes Oberflächenatom in der h -ten Lage zu finden.

Ersetzt die Streuphase aus Gleichung (2.31) den vertikalen Streuvektor K_\perp , kann die Veränderung des Reflexprofils über den Gitterfaktor

$$G(S, \vec{K}_\parallel) = \sum_n \Phi(\vec{n}, S) e^{i\vec{K}_\parallel(\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.35)$$

aus Gleichung (2.21) mit

$$\Phi(\vec{n}, S) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{r}_{(n,||)}, h) \cdot e^{i2\pi S h} \quad (2.36)$$

bestimmt werden. Da der Gitterfaktor die Fourier-Transformierte der Paarkorrelation ist, bestimmt das Aussehen der Korrelationsfunktion $C(\vec{r}_{(n,||)}, h)$ die Form der Reflexprofile. Das Verhalten von $C(\vec{r}_{(n,||)}, h)$ an den Grenzen kann nach Referenz [11] wie folgt beschrieben werden:

$$C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) \rightarrow \begin{cases} \sum_h p_{(l+h)} p_h \cdot [1 - \varphi_h(\vec{r}_{(n,\parallel)})] & \text{für } h \neq 0 \\ 1 - \sum_{h \neq 0} C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) & \text{für } h = 0. \end{cases} \quad (2.37)$$

Der exakte Verlauf von $\varphi_h(\vec{n})$ wird von der Terrassenlängenverteilung bestimmt. Ist der laterale Abstand unendlich groß, hängt die Wahrscheinlichkeit, zwei Streuer mit dem Höhenunterschied h zu finden, nur noch von den sichtbaren Bedeckungen ab. Der Grund dafür ist die Aufhebung von weit reichenden Höhenkorrelationen durch Störungen an der Oberfläche. Geht der laterale Abstand gegen null, können keine Streuer in unterschiedlichen Höhen gefunden werden. Zwischen den Grenzwerten bestimmt die Terrassenlängenverteilung die Höhenkorrelation. Durch eine Rücktransformation der Paarkorrelationen ergibt sich der Gitterfaktor

$$G(S, \vec{K}_{\parallel}) = \underbrace{G_0(S)}_{\text{Spitze}} \delta(\vec{K}_{\parallel}) + \underbrace{[1 - G_0(S)] \Phi_{\text{Schulter}}(S, \vec{K}_{\parallel})}_{\text{Schulter}} \quad (2.38)$$

mit

$$G_0(S) = \sum_h C_h \cos(2\pi h S) \quad (2.39)$$

als Variation der Zentralen Spitze und $\Phi_{\text{Schulter}}(S, \vec{K}_{\parallel})$ als Fouriertransformierte der Funktion $\varphi_h(\vec{r}_{(n,\parallel)})$ [11].

Gleichung (2.38) besteht somit aus zwei Anteilen, einer zentralen Spitze und einer diffusen Schulter. Die Spitze besitzt ein δ -förmiges Profil, wie es auch bei einer idealen Oberfläche zu finden ist. Die Schulter dagegen entsteht durch destruktive Interferenz an den Stufen und ist daher verbreitert.

Beide Anteile sind aufgrund des Gangunterschieds der Elektronenwellen an den Stufen gegenphasig von der Streuphase (S) abhängig. Bei ganzzahligen S (In-Phasen)

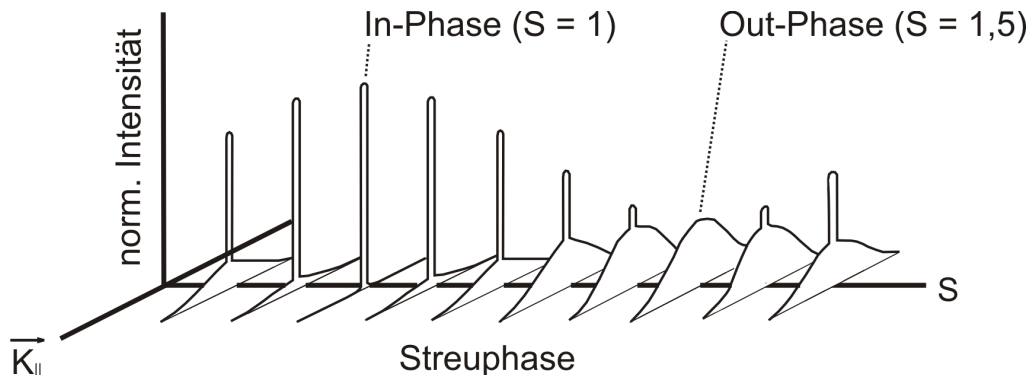


Abbildung 2.7: Streuphasen-Abhängigkeit des Reflexprofils bei gestuften Oberflächen nach Referenz [12].

ist nur die Spitze und bei halbzahligen S (Out-Phase oder Gegenphase) nur die Schulter zu beobachten. Zwischen diesen Phasen bestehen Mischzustände aus beiden Anteilen, wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist.

Die Analyse der Reflexprofile im Hinblick auf Intensität und Halbwertsbreite erlaubt nun Aussagen über die statistische Beschaffenheit der Oberfläche. Indem die Intensitäten von Spitze und Schulter in Beziehung gesetzt werden, lässt sich die vertikale Rauigkeit untersuchen. Die laterale Rauigkeit in Form von mittleren Terrassenlängen kann über die Halbwertsbreite der Schulter bestimmt werden.

2.6 Vertikale Rauigkeit

Die $G(S)$ - und die $G(\Theta)$ -Analyse sind zwei Modi zur Betrachtung der vertikalen Rauigkeit. Die $G(S)$ -Analyse wird bei Betrachtung der Oberfläche im statischen Zustand angewandt. Dies bedeutet, dass die Oberfläche im Experiment nicht weiter verändert wird. Soll dagegen das Wachstum einer Schicht beobachtet werden, verwendet man die $G(\Theta)$ -Analyse.

2.6.1 $G(S)$ -Analyse

Bei unveränderter Bedeckung erlaubt die Analyse des Gitterfaktors G in Abhängigkeit von der Streuphase S eine Aussage über die Schichtverteilung einer bestehenden Oberfläche. Nach Referenz [10] gilt bei $K_{||} \approx 0$ für den Anteil der zentralen Spitze an der Gesamtintensität

$$G_0(S) = \left| \sum_h p_h e^{i2\pi h S} \right|^2 \quad (2.40)$$

$$= \sum_{h,l} p_{(h+l)} p_l \cdot e^{i2\pi(h+l)S} \cdot e^{-i2\pi l S} \quad (2.41)$$

$$= \sum_h C_h \cdot e^{i2\pi h S} \quad \text{mit} \quad C_h = \sum_l p_{(h+l)} p_l. \quad (2.42)$$

Eine wichtige statistische Größe, die sich aus der $G(S)$ -Kurve gewinnen lässt, ist die Rautiefe oder quadratische Rauigkeit Δ (RMS-roughness = root-mean-squared roughness). Sie ist ein Maß für die Standardabweichung der Höhenverteilung. Aus dem Mittel der Abweichungsquadrate berechnet sich die Rautiefe

$$\Delta = \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} = \sqrt{\sum_{h>0} C_h h^2} \quad \text{nach Referenz [11].} \quad (2.43)$$

Die Krümmung der $G(S)$ -Kurve liefert die Rautiefe über die zweifache partielle Ableitung

$$\frac{\delta^2 G}{\delta S^2} = -4\pi^2 \sum_h C_h h^2 = -4\pi^2 \Delta^2. \quad (2.44)$$

Nach Referenz [12] lässt sich $G_0(S)$ aus Gleichung (2.38) durch eine Taylorentwicklung in der Nähe der In-Phase Bedingungen (S ganzzahlig) entwickeln. Eine anschließende Fouriertransformation dieser Entwicklung ergibt einen Zusammenhang zwischen der Rautiefe Δ und der Variation der zentralen Spitze

$$G_0(S) = [1 - \Delta^2(\delta S)^2] \approx e^{-\Delta^2(2\pi(S-S_0))^2}. \quad (2.45)$$

Durch die Näherung mit einer Gaußfunktion auf der rechten Seite folgt die RMS-Rauigkeit direkt aus der Halbwertsbreite ΔS :

$$\Delta = \frac{\sqrt{\ln 2}}{2\pi(\Delta S)}. \quad (2.46)$$

Wie angesprochen ist das Experiment auf die Aufnahme von Intensitäten beschränkt. Daher erhält man den Gitterfaktor

$$G(S) \equiv \frac{F(E)}{\langle F(E) \rangle} \frac{\int_{Spitze} d\vec{K}_{||} G(\vec{K}_{||}, S)}{\underbrace{\int_{BZ} d\vec{K}_{||} G(\vec{K}_{||}, S)}_{=1}} = \int_{Spitze} d\vec{K}_{||} G(\vec{K}_{||}, S) \quad (2.47)$$

durch die Normierung der integralen Spitzenintensität auf die integrale Gesamtintensität. Der Formfaktor kann durch die Normierung herausgekürzt werden und muss nicht weiter beachtet werden.

Je nach Bedeckung variiert der Verlauf der $G(S)$ -Kurve, da sich das Verhältnis zwischen den an geraden und ungeraden Stufen gebeugten Elektronenwellen verändert. Abbildung 2.8 zeigt den $G(S)$ -Verlauf für ein ideales Zweischichtsystem bei unterschiedlichen Bedeckungen.

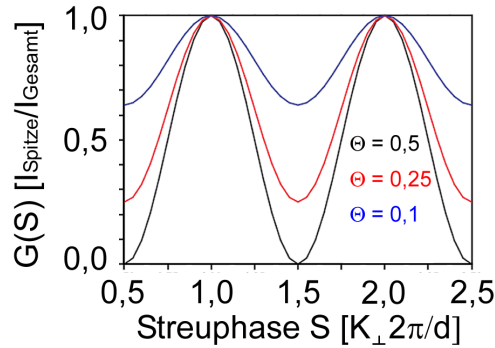


Abbildung 2.8: Theoretischer Verlauf einer $G(S)$ -Kurve für ein Zweischichtsystem.

2.6.2 G(Θ)-Analyse

In Abbildung 2.8 ist $G(S)$ für unterschiedliche Bedeckungen gezeigt. Die hieraus resultierende Variation von $G(S)$ während der Gegenphase ist die Grundlage des zweiten Modus zur Betrachtung der vertikalen Rauigkeit. In diesem Fall wird die Streuphase konstant gehalten, während die Bedeckung Θ des Substrats durch das Adsorbat erhöht wird. Je nach Art des Wachstums ergibt sich ein charakteristisches Verhalten für den Gitterfaktor $G(S)$.

Lage-für-Lage Wachstum: Beim Lage-für-Lage Wachstum wächst die Schicht immer auf eine zuvor geschlossene Lage auf und wird danach zur Unterlage für die nächste Schicht. Dieses Wachstum ist nur dann möglich, wenn die adsorbierten Atome genügend Diffusionsenergie besitzen, um die Energiebarrieren an Stufenkanten zu überwinden (step crossing [13]). Die unterste Lage kann somit vollständig geschlossen werden, bevor es zu weiterer Inselbildung kommt. Da während des Wachstums immer nur zwei Lagen die Oberfläche bilden, gilt mit Gleichung (2.38) für die Variation der zentralen Spitze

$$G_0(S) = |p_0 + p_1 \cdot e^{i2\pi h S}|^2 \quad (2.48)$$

$$= 1 - 2\Theta(1 - \Theta)[1 - \cos(2\pi S)]. \quad (2.49)$$

Die relativen Bedeckungen Θ definieren sich über: $p_0 = 1 - p_1$ und $p_1 = \Theta$. Da eine geschlossene Lage zum Substrat für die nächste Lage wird, muss eine Umindizierung von p_1 zu p_0 erfolgen.

Bei steigender Bedeckung ist in der Gegenphase ein oszillierender, parabelförmiger Funktionsverlauf zu erwarten (Abbildung 2.9 a)). Das System besitzt nach Referenz [10] die Rautiefe

$$\Delta_{LfL} = \sqrt{\Theta(1 - \Theta)}. \quad (2.50)$$

Wenn Abweichungen vom Lage-für-Lage Wachstum auftreten, entstehen Inseln auf unvollständigen Lagen. Die beobachtete Oszillation wird in diesem Fall durch die ansteigende Rauigkeit gedämpft, da vermehrt Anteile mit destruktiver Interferenz auftreten.

Statistisches Wachstum: Das statistische Wachstum stellt einen Extremfall in der Abweichung vom Lage-für-Lage Wachstum dar. Die Diffusionsenergie der adsorbierten Atome ist nicht groß genug, um Stufenkanten zu passieren. Sie können daher die Schicht nicht verlassen, auf der sie adsorbiert sind. Referenz [10] schlägt ein einfaches Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der sichtbaren Fläche p_h vor:

$$\frac{dp_h}{d\Theta} = \begin{cases} p_{h-1} - p_h & \text{für } h \geq 0 \\ -p_0 & \text{für } h = 0. \end{cases} \quad (2.51)$$

Mit einer glatten Ausgangsfläche ergibt sich für die sichtbare Fläche eine Poissonverteilung. Aus dieser Verteilung berechnet sich die Bedeckung der Schichten

$$p_h(\Theta) = \frac{\Theta_h}{h!} e^{-\Theta_h}, \quad (2.52)$$

$$\text{mit } \Theta_h = 1 - e^{-\Theta} \sum_{j=0}^{h-1} \frac{\Theta^j}{j!}. \quad (2.53)$$

Es gilt für die Variation der Spitze

$$G_{0,Stat}(S, \Theta) = e^{-2\Theta[1-\cos(2\pi S)]}. \quad (2.54)$$

Bei steigender Bedeckung und fester Streuphase fällt die Spitzenintensität exponentiell ab, während Oszillationen nicht mehr zu beobachten sind. Die Rautiefe

$$\Delta_{Stat} = \sqrt{\Theta} \quad (2.55)$$

nimmt dagegen immer weiter zu. Dies gilt nach Referenz [10] auch für ein raues Substrat, lediglich der Startwert von $G(S)$ ist von den Anfangsbedingungen abhängig. Der Kurvenverlauf von $G(S)$ variiert mit der eingestellten Streuphase (Abbildung 2.9 b)), da der destruktiv gestreute Anteil vom Gangunterschied abhängt.

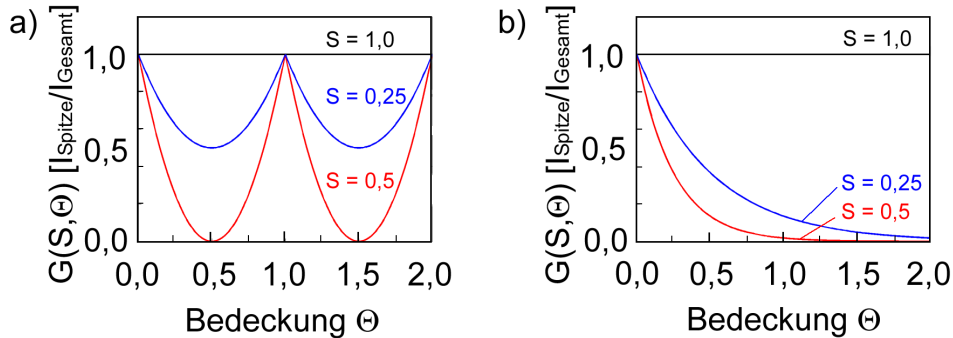


Abbildung 2.9: $G(S)$ -Kurve bei drei verschiedenen Streuphasen für a) Lage-für-Lage Wachstum und b) statistisches Wachstum.

2.7 Laterale Rauigkeit

Eine Analyse des Schulterprofils gibt Aufschluss über die laterale Anordnung an der Oberfläche. Im Gegensatz zur $G(S)$ -Analyse werden hier die Informationen in erster Linie aus dem Verhalten der Halbwertsbreite gewonnen. Dieses Verhalten ist abhängig von den Defekten, die auf der Schicht zu finden sind, da eine höhere Defektdichte zu einer Verbreiterung des Schulterprofils führt.

2.7.1 Gegenphaseprojektion

Zunächst wird eine Oberfläche betrachtet, die nur Stufen mit der Höhe einer Monolage aufweist. Aufgrund der Gleichungen (2.29) und (2.31) ist der Gangunterschied zwischen zwei Stufen bei Gegenphase immer ein $(m + \frac{1}{2})$ -faches der Wellenlänge, dabei ist $m \in \mathbb{N}$. Die Interferenz der Elektronenwellen ist daher destruktiv und führt zu einer Projektion aller Schichten auf ein Zwei-Schicht System (Abbildung 2.10). Die Verbreiterung der Schulter kann für dieses System nach den Referenzen [10, 14] durch

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) = \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle \langle \Gamma_B \rangle} \frac{1}{[1 - \cos(K_{\parallel}a)]} \left[\frac{(1 - \alpha)(1 - \beta)}{(1 - \beta\alpha)} + Rest \right] \quad (2.56)$$

beschrieben werden. Die Koeffizienten

$$\alpha = \langle e^{iaK_{\parallel}\Gamma_A} \rangle_{\Gamma_A} = \sum_{\Gamma_A} P_A(\Gamma_A) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_A} \quad (2.57)$$

$$\text{und } \beta = \langle e^{iaK_{\parallel}\Gamma_B} \rangle_{\Gamma_B} = \sum_{\Gamma_B} P_B(\Gamma_B) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_B} \quad (2.58)$$

entsprechen der Mittelung über die mittleren Terrassenlängen des Substrats $\langle \Gamma_A \rangle$ und des Adsorbates $\langle \Gamma_B \rangle$. Sie ergeben sich aus den Terrassenlängenverteilungen $P_A(\Gamma_A)$ und $P_B(\Gamma_B)$. Bei Änderungen der Streuphase bleibt die Halbwertsbreite der Schulter konstant, während die Intensität anhand des Vorfaktors von Gleichung (2.38) periodisch ab- und zunimmt. Zur weiteren Analyse ist es notwendig, die Terrassenlängenverteilungen genauer anzugeben. Es werden hierbei grundsätzlich zwei Verteilungen herangezogen:

Geometrische Verteilung: Diese Verteilung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wahrscheinlichkeit für Terrassen exponentiell mit deren Länge abnimmt. Mit $N = \langle \Gamma \rangle^{-1}$ als Normierungskonstante lässt sich die Verteilung durch

$$P(\Gamma) = N e^{-\frac{\Gamma}{\langle \Gamma \rangle}} \quad (2.59)$$

beschreiben. Durch Einsetzen in Gleichung (2.56) ergibt sich das Profil der Schulter zu

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) \propto \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{\parallel})^2} \quad \text{mit } \kappa = \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle} + \frac{1}{\langle \Gamma_B \rangle}. \quad (2.60)$$

Dies ist eine Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite

$$a\Delta K_{\parallel} = 2\kappa = \frac{2}{\langle \Gamma_A \rangle} + \frac{2}{\langle \Gamma_B \rangle}. \quad (2.61)$$

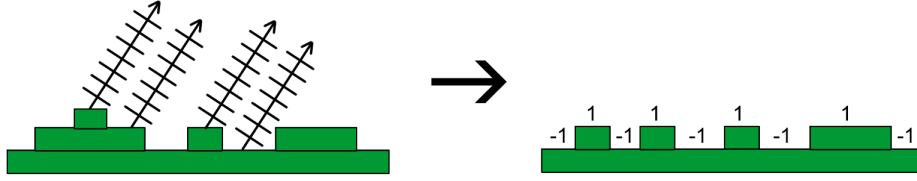


Abbildung 2.10: Projektion einer Oberfläche auf ein Zwei-Schicht-System bei halbzahlicher Streuphase.

Im Experiment werden häufig die Abstände und Halbwertsbreiten in Prozent der Brillouin-Zone (also in Einheiten des Abstandes zum nächsten Nachbarreflex) gemessen, daher ist eine Umrechnung in die Einheit [%BZ] sinnvoll:

$$\Delta\tilde{K}_{\parallel} = \frac{a\Delta K_{\parallel}}{2\pi} \cdot 100\% = \frac{100\%}{\pi} \left(\frac{1}{\langle\Gamma_A\rangle} + \frac{1}{\langle\Gamma_B\rangle} \right) \quad (2.62)$$

Die Summe der Kehrwerte der mittleren Terrassenlängen beschreibt die Reflexhalbwidthe, daher hat die Schicht mit den kleineren Domänen einen größeren Einfluss auf die Verbreiterung des Reflexes. Beim Übergang zu zwei Dimensionen [10] ergibt sich für die Lorentzfunktion aus Gleichung (2.60)

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) \propto \left(\frac{1}{\kappa^2 + (aK_{\parallel})^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.63)$$

Dies gilt jedoch nur, wenn die Korrelationsfunktion als isotrop vorausgesetzt werden kann. Weiterhin korrigiert sich die Halbwertsbreite zu

$$a\Delta K_{\parallel} = 2\sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1} \cdot \kappa = \sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1} \cdot \left(\frac{2}{\langle\Gamma_A\rangle} + \frac{2}{\langle\Gamma_B\rangle} \right). \quad (2.64)$$

Der Vorfaktor ist eine rein mathematische Konsequenz aus dem Übergang zur Lorentzfunktion höherer Ordnung in Gleichung (2.63).

Es wird angenommen, dass die Bedeckung der Schicht durch das Adsorbat einer halben Lage entspricht. In diesem Fall sind die mittleren Terrassenlängen von Substrat und Adsorbat identisch. Man erhält

$$a\Delta K_{\parallel} = \frac{4\sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1}}{\langle\bar{\Gamma}\rangle} \Leftrightarrow \langle\bar{\Gamma}\rangle = \frac{4\sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1}}{a\Delta K_{\parallel}} \quad \text{mit} \quad \langle\bar{\Gamma}\rangle = \langle\Gamma_A\rangle = \langle\Gamma_B\rangle, \quad (2.65)$$

und

$$\langle\bar{\Gamma}\rangle = \frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1}}{\pi\Delta\tilde{K}_{\parallel}} \cdot 100\% \approx \frac{0.49 \cdot 100\%}{\Delta\tilde{K}_{\parallel}} \quad (2.66)$$

für Einheiten in [%BZ]. Somit ergibt sich die mittlere Terrassenlänge aus dem Kehrwert der Halbwertsbreite mit einem konstanten Vorfaktor.

Gammaverteilung: Dieser Fall soll nur kurz angesprochen werden, da in der vorliegenden Arbeit lediglich geometrische Verteilungen auftreten. Eine Gammaverteilung liegt dann vor, wenn die Wahrscheinlichkeit für Terrassenlängen um einen bestimmten Wert gehäuft auftritt und nicht monoton mit der Länge abfällt. Es gilt dann

$$P(\Gamma) \approx \Gamma^{\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma^2} - 1} \cdot e^{-\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma} \Gamma} \quad (2.67)$$

mit der Varianz $\sigma^2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$. Die Profilform lässt sich nach Referenz [14] durch sogenannte Henzler-Ringe darstellen. Dies sind zwei gleichermaßen vom Zentrum verschobene Lorentzfunktionen und ergeben die Verbreiterung

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) \propto \frac{1}{\left(\frac{\Delta K_{\parallel}}{2}\right)^2 + (K_{\parallel} - \delta)^2} + \frac{1}{\left(\frac{\Delta K_{\parallel}}{2}\right)^2 + (K_{\parallel} + \delta)^2}. \quad (2.68)$$

Über diese Gleichung lassen sich die Terrassenlängen berechnen, wobei eine gute Übereinstimmung mit den Messungen nur bei Verteilungen mit geringer Varianz erzielt wird.

2.7.2 H(S)-Analyse

Bisher wurden die Schulterprofile lediglich bei Gegenphase betrachtet. Es ist jedoch auch möglich, die Halbwertsbreite H analog zur G(S)-Analyse für alle Streuphasen S zu bestimmen. Diese H(S)-Analyse liefert für ein Zwei-Schicht-System eine konstante Halbwertsbreite, da die Profilform laut Gleichung (2.56) nicht von der Streuphase abhängt.

Interessanter ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung einer extrem rauen Oberfläche, bei der neben der Terrassenlängenverteilung eine Stufenhöhenverteilung $P_{Stufen}(h)$ zu beobachten ist. Im Grenzfall $\Delta \rightarrow \infty$ weist die mathematische Beschreibung durch Referenz [14] eine ähnliche Struktur wie im Zwei-Schicht-System auf. Die Verbreiterung des Profils resultiert zu

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) = \frac{1}{2[1 - \cos(K_{\parallel}a)]} \left[\frac{(1 - \beta_S)(1 - \beta_T)}{(1 - \beta_S\beta_T)} + Rest \right] \quad (2.69)$$

mit den Fouriertransformierten der Stufenhöhenverteilung

$$\beta_S = \sum_h P_S(h) e^{i2\pi Sh} \quad (2.70)$$

und der Terrassenlängenverteilung

$$\beta_T = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) e^{iaK_{\parallel}\Gamma}. \quad (2.71)$$

An diesem Punkt verursacht Gleichung (2.70) eine Abhängigkeit des Schulterprofils von der Streuphase. Wird eine geometrische Terrassenlängenverteilung und eine symmetrische Stufenhöhenverteilung angenommen, beschreibt eine Lorentzfunktion die Verbreiterung

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) \propto \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{\parallel})^2} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1 - \beta_S(K_{\perp})}{\langle \Gamma \rangle}. \quad (2.72)$$

Die entsprechende Halbwertsbreite ergibt sich zu

$$a\Delta K = \frac{2(1 - \beta_S(S))}{\langle \Gamma \rangle} \Rightarrow a\Delta K = \frac{2(1 - \cos(2\pi S))}{\langle \Gamma \rangle}, \quad (2.73)$$

und für die Umrechnung in Prozent der Brillouin-Zone gilt

$$\Delta \tilde{K}_{\parallel} = \frac{100\%BZ}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Gamma \rangle}. \quad (2.74)$$

Die Näherung der Stufenhöhenverteilung mit einer Cosinusfunktion in Gleichung (2.73) und (2.74) gilt, wenn ausschließlich Einfachstufen am Streuprozess beteiligt sind. An Gleichung (2.74) ist abzulesen, dass für die Gegenphasebedingung die Halbwertsbreite bis auf einen konstanten Vorfaktor die Form von Gleichung (2.66) annimmt.

Zwei Besonderheiten seien hier noch erwähnt: Zum einen beobachtet man im Experiment entgegen der Theorie schon bei einer endlichen Rautiefe Variationen der Halbwertsbreite. Zum anderen ist bei extrem rauen Oberflächen die Spitze nur in der In-Phase zu beobachten. Für alle anderen Phasen verschwindet sie vollkommen. Abbildung 2.11 zeigt den Einfluss einer rauen Oberfläche auf die Halbwertsbreite.

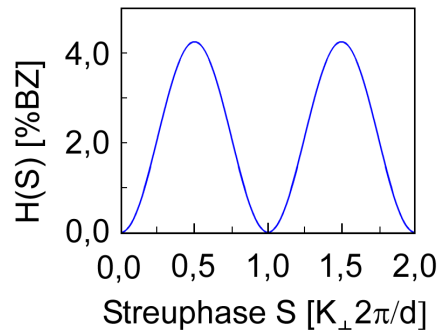


Abbildung 2.11: Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Streuphase bei extrem rauer Oberfläche.

2.8 Mosaike

Mosaikstrukturen sind kleine, geringfügig gegeneinander verkippte Bereiche der Kristalloberfläche (Abbildung 2.12 b). Die Atome sitzen hier nicht mehr auf den Gitterplätzen des Kristalls, daher müssen die reziproken Beugungsstangen den Kippwinkeln folgen. Dies resultiert in einer Verbreiterung der Reflexe bei höheren Elektronenenergien, da die Winkel zwischen den Kristalliten schwanken. In Abbildung 2.12 b) ist eine solche Verbreiterung gezeigt.

Es muss nun zwischen Mosaiken mit und ohne Vorzugsrichtung unterschieden werden. Während die Kippwinkel bei Mosaiken ohne Vorzugsrichtung um 0° schwanken, verteilen sie sich um einen bestimmten Winkel ungleich 0° , wenn eine Vorzugsrichtung vorliegt. Die Breite der Winkelverteilung beschreibt man in beiden Fällen durch eine gaußförmige Glockenkurve. Es wird zunächst näher auf die Mosaike ohne Vorzugsrichtung eingegangen.

2.8.1 Mosaike ohne Vorzugsrichtung

Die Ursache für solche Mosaike liegt häufig in der falschen Präparation des Substrats. Die geeigneten Bereiche setzen sich anschließend durch die aufgebrachtene Adsorbate fort und in Folge dessen kann es zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Reflexe kommen. Dies begrenzt die Auflösung bei höheren Energien. Weiterhin können die Mosaike bei der Heteroepitaxie entstehen, da sich die Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat unterscheiden. In diesem Fall entstehen Verspannungen, welche über Mosaikebildung abgebaut werden.

Im Folgenden wird die Standardabweichung der Mosaikeverteilung in Grad berechnet. Es gilt

$$\frac{\Delta k_{\parallel}}{2 \cdot |k_{\perp}|} = \tan\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right) \approx \frac{\Delta\vartheta}{2} \cdot \frac{\pi}{180}. \quad (2.75)$$

Die Näherung auf der rechten Seite kann aufgrund der sehr kleinen Mosaikeverteilungswinkel

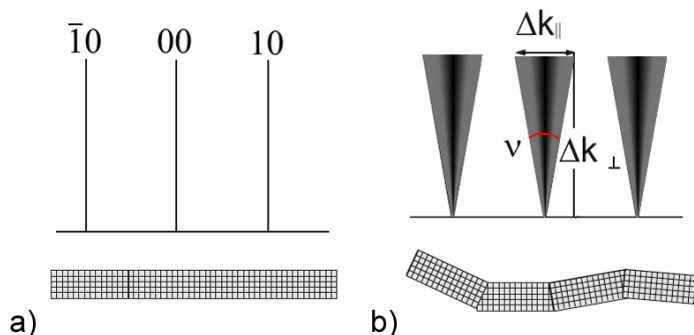


Abbildung 2.12: Darstellung einer idealen Oberfläche a) und einer Oberfläche mit Mosaiken b) (oben im reziproken Raum, unten im Realraum)

gemacht werden. Setzt man nun Gleichung (2.31) und den mittleren Teil von (2.62) in Gleichung (2.75) ein, so erhält man für die Mosaikwinkelvarianz

$$\frac{\Delta\vartheta}{2} \approx \frac{2\pi \cdot \Delta\tilde{K}_{||}}{a \cdot 100\%BZ} \cdot \frac{d}{4\pi S} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{d \cdot \Delta\tilde{K}_{||}}{a \cdot 200\%BZ \cdot S} \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (2.76)$$

Da der Lagenabstand d und der nächste Nachbarabstand a vom Material abhängen, ändert sich auch die Berechnung der Standardabweichung entsprechend. In dieser Arbeit werden alle Messungen relativ zum Substrat durchgeführt, daher werden die Werte für Silizium zur Berechnung der Winkelvarianz angenommen. Anschaulich gibt der Wert $\Delta\vartheta$ die Halbwertsbreite der gaußförmigen Winkelverteilung wieder. Befinden sich neben den Mosaiken auch atomare Stufen auf der Oberfläche, dann wird die zuvor besprochene H(S)-Analyse von den Mosaiken beeinflusst. Das Resultat ist eine Addition des Stufenbeitrags mit dem Beitrag der Mosaike:

$$\Delta\tilde{K}_{||,Gesamt} = \Delta\tilde{K}_{||,Stufen}(S) + \Delta\tilde{K}_{||,Mosaike}(S). \quad (2.77)$$

Eine Kombination der Gleichungen (2.74) und (2.76) liefert die Halbwertsbreite

$$\Delta\tilde{K}_{||,Gesamt} = 100\%BZ \left[\frac{1}{\pi} \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Gamma \rangle} + \sqrt{2} \Delta\vartheta \cdot S \right]. \quad (2.78)$$

Die Mosaike vergrößern die Halbwertsbreiten in der H(S)-Analyse also linear. Dies wird durch eine Ursprungsgerade mit der Steigung $100\%BZ\sqrt{2}\Delta\vartheta$ beschrieben. Aus dieser Gerade lässt sich dann relativ einfach die Breite der Winkelverteilung bestimmen. Abbildung 2.13 zeigt eine exemplarische Messkurve für ein solches System.

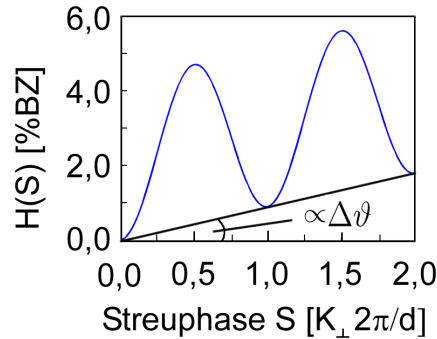


Abbildung 2.13: Theoretische H(S)-Analyse für eine Oberfläche mit atomaren Stufen und Mosaiken.

2.8.2 Mosaike mit Vorzugsrichtung

Besitzen Mosaike eine Vorzugsrichtung, so variiert der Mosaikwinkel ϑ um einen Wert ungleich Null. Dies führt zu zusätzlichen Reflexen anstelle einer isotropen

Verbreiterung der Profile mit steigender Streuphase. Die Reflexe bewegen sich mit höherer Elektronenenergie vom Zentrum weg und unterliegen gleichzeitig einer Verbreiterung des Profils wie in Abbildung 2.14 zu sehen.

Die Entstehung solcher Mosaik geschieht häufig während des Schichtwachstums durch den Ausgleich von Spannungen aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen den Materialien des Films und des Substrats. Ein zusätzlicher Grund kann das Überwachsen von Substratstufen sein.

Je nachdem, ob die Flächennormale der Mosaik in klar definierte Kristallrichtungen zeigt oder diese Richtung statistisch verteilt ist, können unterschiedliche Satellitenreflexstrukturen entstehen. Im ersten Fall erscheinen schärfere Reflexe, die sich in die vorgegebenen Kristallrichtungen bewegen. Ein Beispiel hierfür ist das System NaCl auf Ge(100) [15]. Im zweiten Fall ist eine isotrope Ringstruktur, ein sogenannter Henzler Ring, zu beobachten. Bei steigender Streuphase wächst der Durchmesser des Rings analog zur Bewegung der Reflexe im ersten Fall. Als Beispiel kann hier das System Mg auf Pd(100) genannt werden [16].

Im eindimensionalen Fall können sowohl die Satellitenreflexe als auch die Henzler Ringe durch Lorentz-Profile der Ordnung 3/2 beschrieben werden. Bei den Henzler Ringen sind dabei jedoch immer zwei Profile mit identischem Abstand vom Zentrum erforderlich. Im Gegensatz zu den Mosaiken ohne Vorzugsrichtung kann der Mosaikwinkel aus dem Verhalten der Reflexposition $P(S)$ ermittelt werden. Es gilt analog zur Gleichung (2.76) aus Kapitel 2.8.1

$$\vartheta \approx \frac{d \cdot P(S)}{a \cdot 100\%BZ \cdot S} \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (2.79)$$

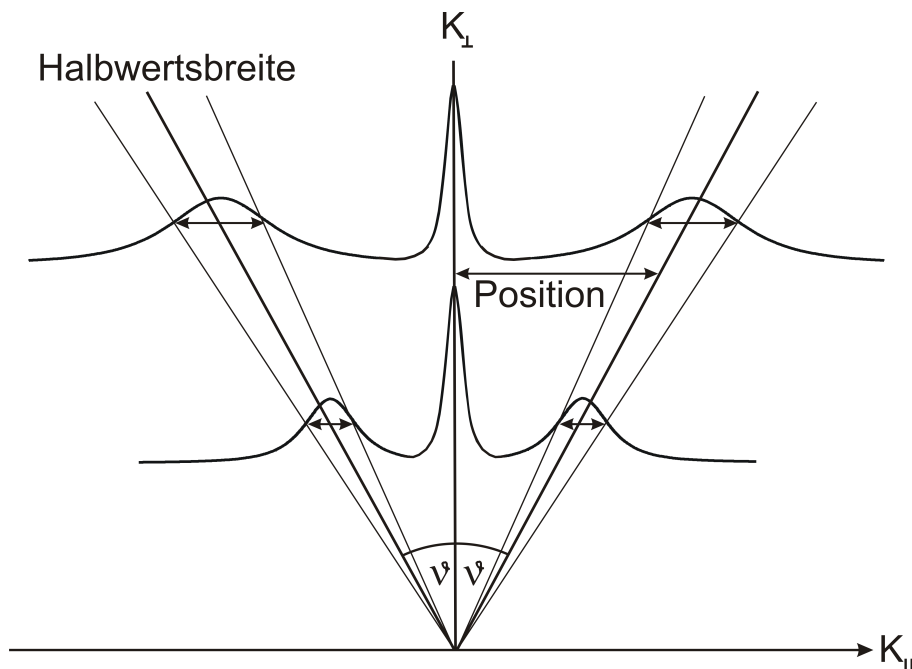


Abbildung 2.14: Darstellung von Mosaiken mit Vorzugsrichtung im reziproken Raum.

Mit der Halbwertsbreite der Satellitenreflexe kann die Schwankung der Mosaikwinkel um die Vorzugsrichtung charakterisiert werden, da sich aus der Verbreiterung mit steigender Streuphase die Halbwertsbreite $\Delta\vartheta$ der gaußförmigen Winkelverteilung $P(\Theta)$ bestimmen lässt. Es gilt

$$\tan\left(\vartheta + \frac{\Delta\vartheta}{2}\right) = \frac{d \cdot \left(P(S) + \frac{\tilde{K}_{\parallel}}{2}\right)}{a \cdot 100\%BZ \cdot S} \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (2.80)$$

Durch die Näherung von $\vartheta + \Delta\vartheta$ mit kleinen Winkeln erhält man für die Mosaikwinkelvarianz

$$\Delta\vartheta = \frac{d \cdot \Delta\tilde{K}_{\parallel}}{a \cdot 100\%BZ \cdot S} \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (2.81)$$

3 Das Material

3.1 Das Substrat: Silizium(111)

Silizium ist ein Halbmetall der vierten Hauptgruppe im Periodensystem und kristallisiert in der Diamantstruktur. Diese Struktur lässt sich aus zwei kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gittern konstruieren, wobei eines um $1/4$ der Raumdiagonalen verschoben wird. Wie in Abbildung 3.1 a) zu sehen, enthält die Einheitszelle der Diamantstruktur acht Siliziumatome. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt $5,43 \text{ \AA}$ [8] und die Schmelztemperatur liegt bei $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ [17].

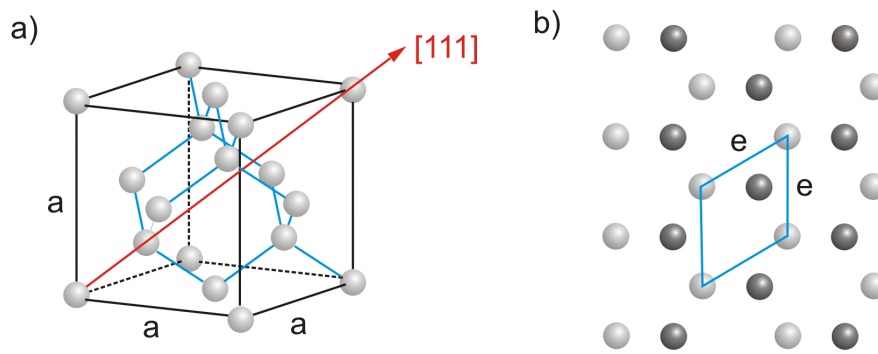


Abbildung 3.1: a) Dreidimensionale Einheitszelle von Silizium mit eingezeichneter $[111]$ Richtung (rot) und b) unrekonstruierte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit eingezeichneter, zweidimensionaler Einheitszelle (blau). Die dunkel eingefärbten Si-Atome liegen in der zweiten Schicht unterhalb der grauen Oberflächenatome.

In dieser Arbeit werden Bor-dotierte Siliziumwafer mit einer (111) Oberfläche und einer Stärke von $(525 \pm 15) \mu\text{m}$ als Substrat für die Praseodymoxid-Schichten verwendet. Die Fehlneigung δ der Wafer beträgt $(0,35 \pm 0,05)^\circ$ und der spezifische Widerstand liegt im Bereich von $5 \Omega\text{cm} - 15 \Omega\text{cm}$.

Betrachtet man die unrekonstruierte (111) Oberfläche, so erhält man eine rhomboedrische Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $e = 3,84 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.1b)). Diese Oberflächenstruktur ist jedoch energetisch sehr ungünstig, da einige Atome nicht vollständig gebunden sind („dangling bonds“). Um die Energie herabzusetzen, findet daher eine Rekonstruktionen der Oberflächenstruktur statt. So erhält man beispielsweise eine $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ -Überstruktur, wenn die Oberfläche direkt durch Spalten im Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt wird [18].

Eine andere Überstruktur bildet sich aus, wenn die Siliziumoberfläche thermisch behandelt wird. Je nach Präparationsmethode entsteht dann bei einer Kristalltemperatur von $380 \text{ }^\circ\text{C} - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ eine $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Überstruktur [18, 6]. Während diese Struktur schon seit 1959 bekannt ist, wurde sie erst im Jahre 1985 von Takayanagi strukturell erforscht [19].

Zur Beschreibung der Einheitszelle schlägt Takayanagi das DAS-Modell (**D**imer **A**atom **S**tacking-fault-Modell) vor. Es besagt, dass die Oberflächeneinheitszelle aus neun Dimeren und zwölf beweglichen Adatomen besteht. In der linken Hälfte weist sie einen Stapelfehler auf (AaC statt AaB, Abbildung 3.2 a)) und enthält Ins-

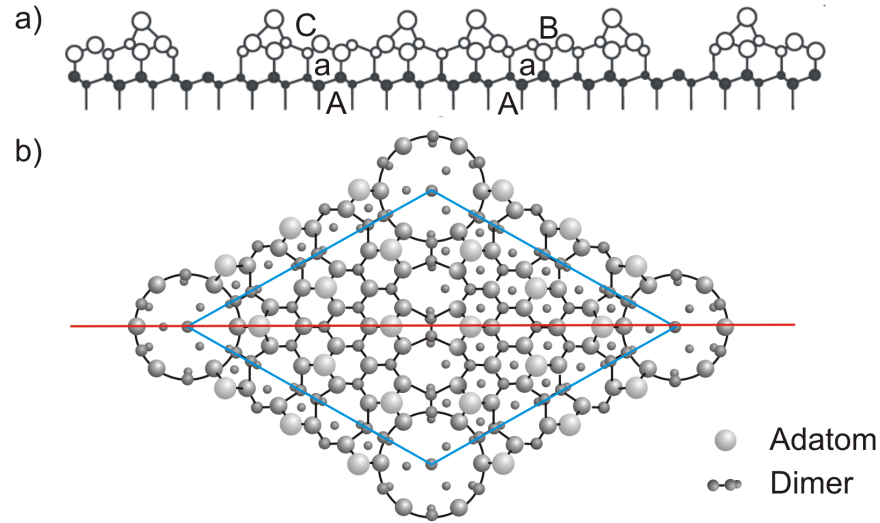


Abbildung 3.2: a) Schnitt durch die rekonstruierte (7x7)-Überstruktur (rote Linie) b) Aufsicht auf die (7x7)-Überstruktur mit eingezeichneter Einheitszelle (blau).

gesamt 102 Atome in den ersten zwei Atomlagen. Die Einheitszelle ist in Abbildung 3.2 b) zu sehen, ihre Form ist rhomboedrisch mit einer Gitterkonstanten von $e = 27,19 \text{ \AA}$ [20]. Dies erklärt die (7x7)-Überstruktur, da die Einheitszelle der unrekonstruierten Oberfläche im reziproken Raum siebenmal größer ist als die der rekonstruierten.

Durch die Rekonstruktion wird die Zahl der ungesättigten Bindungen von 49 an der unrekonstruierten Oberfläche auf 19 reduziert [18], wobei hier jeweils die Bindungen pro Fläche der (7x7)-Einheitszelle gezählt werden. Dadurch ist die Si(7x7)-Überstruktur sehr stabil.

3.2 Das Adsorbat: Praseodymoxid

Praseodym ist ein Element der Seltenen Erden und gehört zur Gruppe der Lanthanoide. Seine relative Atommasse beträgt 140,9 u und der Schmelzpunkt liegt bei 931 °C. Die von Praseodym gebildeten Oxide mit unterschiedlichen Stöchiometrien sind Gegenstand dieser Arbeit. Es sind mehrere Phasen mit unterschiedlichen Stöchiometrien von $\text{PrO}_{1,5}$ bis PrO_2 bekannt, da Praseodym sowohl dreifach (Pr^{+3}) als auch vierfach (Pr^{+4}) oxidiert sein kann [21]. Trotz der verschiedenen Phasen werden im Allgemeinen drei Basisstrukturen genannt [22]. Das kubische PrO_2 , das hexagonale Pr_2O_3 und das kubische Pr_2O_3 (PrO_2 -kub, Pr_2O_3 -hex, Pr_2O_3 -kub).

Das kubische PrO_2 bildet ein Fluorit-Gitter (Abbildung 3.3 a)). Die Einheitszelle besteht aus vier Praseodym- und acht Sauerstoffatomen, seine Gitterkonstante beträgt $a = 5,39 \text{ \AA}$. Aus dieser Struktur lassen sich die anderen Oxide mit der Stöchiometrie Pr_2O_3 herleiten. Sie unterteilen sich wiederum in drei Unterklassen: A-Typ (hexagonal), B-Typ (monoklin) und C-Typ (kubisch) und können durch thermische Behandlung ineinander überführt werden [23].

Der A-Typ wird durch das hexagonale Pr_2O_3 dargestellt (Abbildung 3.3 b)), wel-

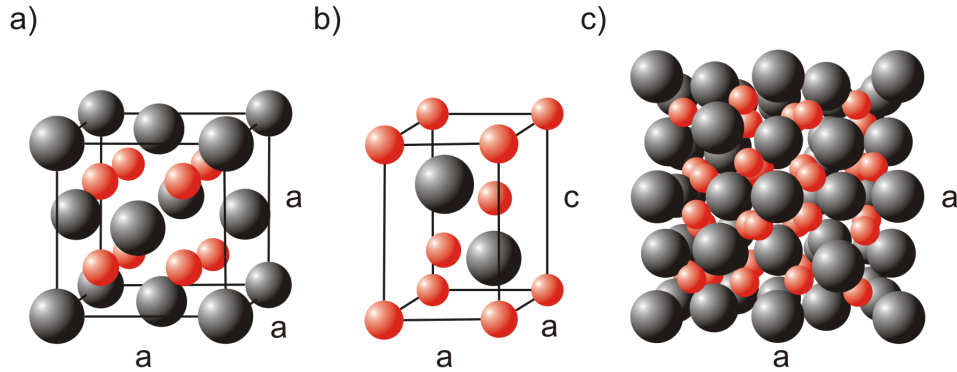


Abbildung 3.3: Einheitszellen des PrO_2 -kub, des Pr_2O_3 -hex und des Pr_2O_3 -kub.

ches eine Einheitszelle mit zwei Praseodym- und drei Sauerstoffatomen besitzt. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,86 \text{ \AA}$ und $c = 6,01 \text{ \AA}$.

Das kubische Pr_2O_3 entspricht dem C-Typ und weist eine Fluoritstruktur auf, in der ein Viertel aller Sauerstoffatome entfernt wurde (Abbildung 3.3 c)). Dadurch wird die Symmetrie der Kristallstruktur verringert und die Einheitszelle ist mit 48 Sauerstoff- und 32 Praseodymatomen sehr groß. Ihre Gitterkonstante a beträgt $11,15 \text{ \AA}$. Weiterhin sind die Praseodymoxide nach Referenz [24] stark hygroskopisch und bilden Hydroxidverbindungen im Material aus.

3.2.1 Phasenübergänge von Praseodymoxid

Aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität im Praseodymoxid sind die im letzten Abschnitt angesprochenen Basisstrukturen in ihrer Zusammensetzung sowohl vom Sauerstoff-Partialdruck, als auch von der Temperatur abhängig [25]. Die Struktur von Praseodymoxid kann daher insbesondere unter UHV-Bedingungen stark von der Ausgangsstruktur abweichen, da ein extrem niedriger Sauerstoff-Partialdruck von etwa 10^{-11} mbar bei einem Gesamtdruck von 10^{-10} mbar herrscht. Dies macht sich dahingehend bemerkbar, dass PrO_2 bereits bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 60 mbar und einer Temperatur von $270 \text{ }^\circ\text{C}$ komplett zu Pr_6O_{11} umgewandelt wird [26]. Die Umwandlung setzt sich bei niedrigeren Partialdrücken und höheren Temperaturen fort, bis die Struktur des Pr_2O_3 erreicht wird, welche nach [25] auch bei hohen Temperaturen und geringen Sauerstoff-Partialdrücken stabil bleibt. Der Schmelzpunkt von Praseodymoxid beträgt in diesem Fall etwa $2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Weiterhin ist zu bemerken, dass Pr_2O_3 -hex nur bei hohen Temperaturen stabil ist und bei Raumtemperatur in einen metastabilen Zustand übergeht. Dadurch wird ein Phasenübergang zu kubischem Pr_2O_3 möglich, welches die Tieftemperaturphase bildet [7].

Die hier dargelegten Erkenntnisse basieren auf Untersuchungen an Praseodymoxidpulvern. Sie sind daher nur bedingt auf die in dieser Arbeit untersuchten kristallinen Oxid-Schichten übertragbar. Einen Überblick über die Phasen von Praseodymoxid gibt das Phasendiagramm in Abbildung 3.4.

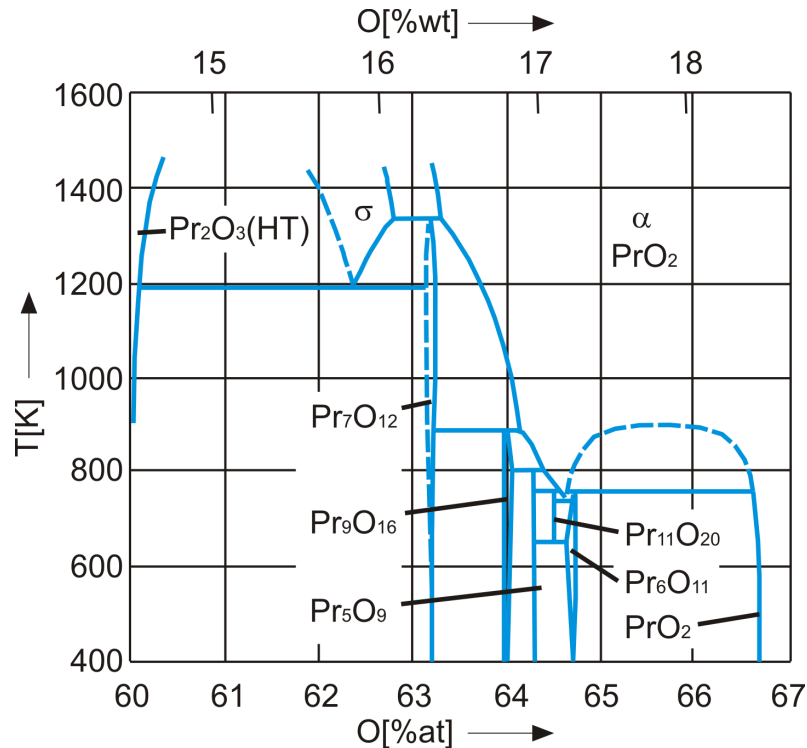


Abbildung 3.4: Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids.

3.2.2 Oberflächenstruktur und Bekanntes zum Wachstum auf Si(111)

Frühere Studien des epitaktischen Wachstums von Praseodymoxid auf Silizium(111)-Substraten belegen, dass Pr_2O_3 -hex durch übliche Aufdampfverfahren (z.B. MBE, Molecular Beam Epitaxie) in (0001)-Richtung auf das Substrat aufwächst [7]. Das Wachstum auf etwa 625°C heißen Silizium-Substraten ist dabei zunächst pseudomorph und die Größe der Oberflächeneinheitszelle passt sich an die des unrekonstruierten Substrats ($a = 3,84 \text{ \AA}$) an.

Die Si(111)(7x7)-Überstruktur des Silizium-Substrats verschwindet. Ab einer kritischen Schichtdicke d_{krit} von etwa 3 nm beginnt der Oxidfilm jedoch wieder in Richtung der Kristallstruktur ($a = 3,859 \text{ \AA}$) des Pr_2O_3 -hex zu relaxieren und ab 4,2 nm tritt ein Phasenübergang zu Pr_2O_3 -kub auf. Dies lässt sich durch die Abnahme des Stabilisierungseffektes des Substrats bei steigender Schichtdicke erklären, welcher die Hochtemperaturphase des Pr_2O_3 -hex nicht mehr stabil halten kann.

Unterhalb der kritischen Schichtdicke lässt sich der Praseodymoxidfilm durch eine Abfolge von PrO^+ - und PrO_2^- -Lagen beschreiben (siehe Abbildung 3.5 a)), deren Lagenabstand d etwa $6,01 \text{ \AA}$ beträgt. Dieser Wert kann durch Spannungen zwischen Substrat und Adsorbat um 0,6 % auf $6,05 \text{ \AA}$ angehoben sein [7]. Die Größe der Oberflächeneinheitszelle liegt in diesem Bereich bei $a = 3,846 \text{ \AA}$.

Filme aus kubischem Pr_2O_3 auf Silizium werden nicht direkt aufgedampft. Stattdessen werden Pr_2O_3 -hex Filme in Stickstoff und aktuell auch in dünner Sauerstoffatmosphäre getempert, um einen Phasenübergang von der hexagonalen in die ku-

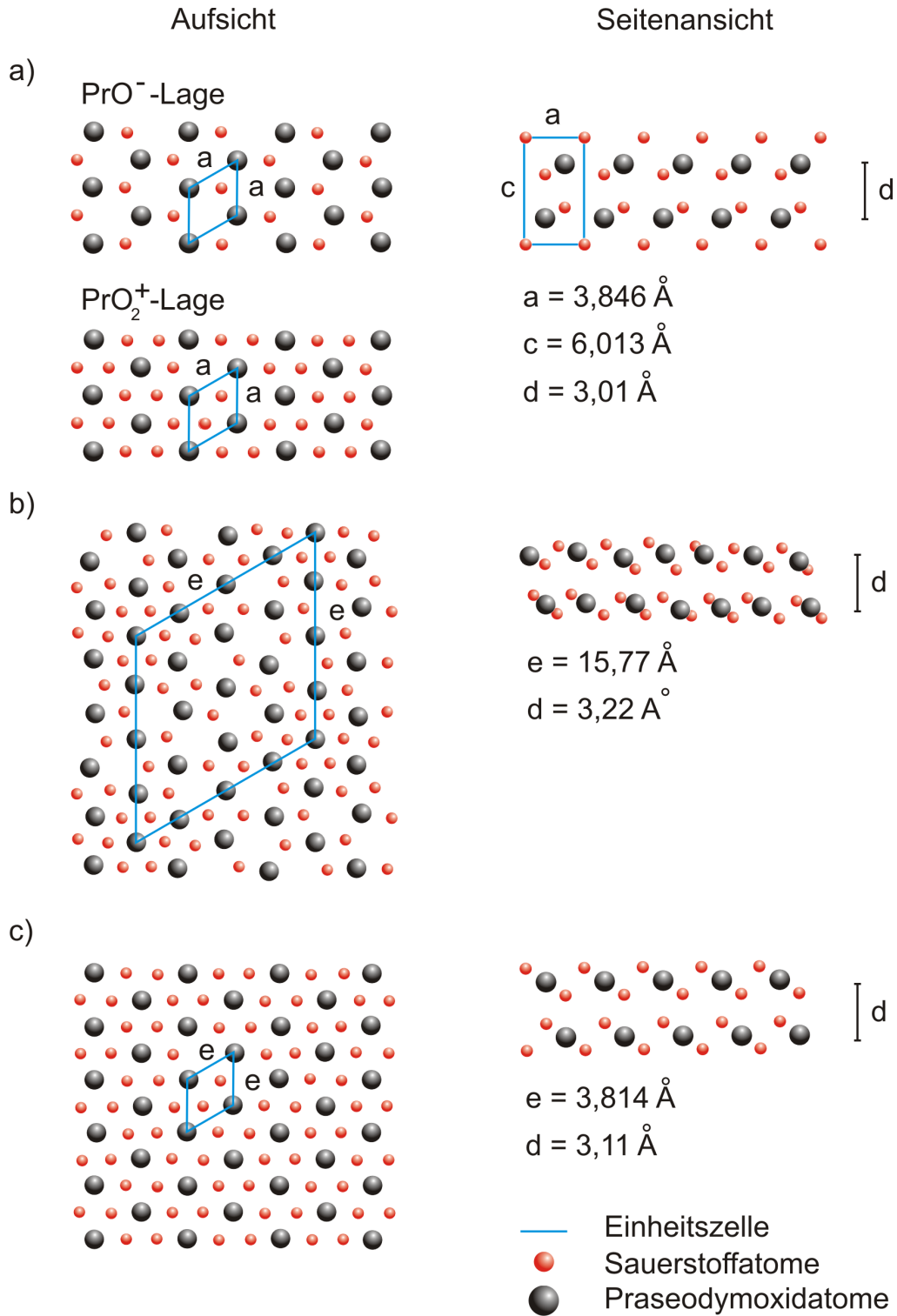


Abbildung 3.5: Die Basisstrukturen Pr₂O₃-hex a), Pr₂O₃-kub b) und PrO₂-kub c) in der Aufsicht und in der Seitenansicht. Die Einheitszellen der Strukturen sind jeweils in blau eingezeichnet.

bische Phase zu erreichen [27, 28]. Dieser Übergang wird durch die Entstehung einer amorphen Zwischenschicht hervorgerufen, welche das Oxid vom Si-Substrat abkoppelt und zu einer Destabilisierung der hexagonalen Pr_2O_3 -Schicht führt. Vorteil dieser Methode gegenüber einer direkten Epitaxie ist eine Oberfläche mit wenigen Stapelfehlern und weit reichender Ordnung [27, 28].

Pr_2O_3 ist auf dem Substrat in (111)-Richtung orientiert, wobei die Oxid-Schichten um 180° relativ zur vertikalen Achse der Siliziumstruktur gedreht sind (B-Orientierung, Abbildung 3.5 b)). Der Lagenabstand d beträgt $3,22 \text{ \AA}$ und die Größe der Oberflächeneinheitszelle liegt bei $e = 15,77 \text{ \AA}$. Sie ist somit viermal so groß wie die unrekonstruierte Einheitszelle des Siliziums. Es ist daher eine $\text{Pr}(111)(4 \times 4)$ -Überstruktur relativ zum Substrat zu erwarten.

Auch kubisches PrO_2 wird durch Tempern von Pr_2O_3 -hex Filmen in Sauerstoffatmosphäre erzeugt [29]. Allerdings liegt hier der Grund darin, dass PrO_2 schon unterhalb der Verdampfungstemperaturen von etwa 1400°C nicht mehr stabil ist und wie oben beschrieben in andere Phasenzustände übergehen kann. Die Praseodymoxid-Schichten sind dabei ebenfalls in (111)-Richtung orientiert. Unter der Annahme, dass der kubische PrO_2 -Film nach dem Tempern in seiner Phase stabil bleibt, beträgt der Lagenabstand im Festkörper $d = 3,11 \text{ \AA}$ und die Einheitszelle der Oberfläche besitzt eine Gitterkonstante von $a = 3,814 \text{ \AA}$. Relativ zum Silizium-Substrat erwartet man daher keine Überstrukturen, falls sich die Oberfläche des PrO_2 nicht rekonstruiert (Abbildung 3.5 c)).

4 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen an den Praseodymoxidfilmen finden in einer nichtmagnetischen Edelstahlkammer statt, in der über Vakuumpumpen ein Ultrahochvakuum (10^{-7} mbar bis 10^{-12} mbar) erzeugt werden kann. Weiterhin sind in der Kammer Messgeräte zur Kontrolle des Drucks und zur Durchführung der Messungen (SPA-LEED) eingebaut. Die Kammer verfügt zusätzlich über ein Schleusensystem, durch das die zu untersuchenden Proben eingebracht werden. Ein Manipulator nimmt die Probenhalterung auf und bietet die Möglichkeit, die Position der Probe in fünf Freiheitsgraden zu verändern.

4.1 Aufbau der Ultrahochvakuumkammer

In diesem Abschnitt soll zunächst der Aufbau der Messapparatur skizziert werden, um dann im Detail auf die Notwendigkeit des Ultrahochvakuums und die verwendeten Geräte einzugehen. Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze der Edelstahlkammer, in der die verwendeten Geräte zu sehen sind.

- 1) UHV-Kammer
- 2) Manipulator
- 3) Transfersystem
- 4) SPA-LEED
- 5) Titan-Sublimationspumpe
- 6) Turbomolekularpumpe
- 7) Ionengetterpumpe
- 8) Drehschieberpumpe
- 9) Extraktor-Ionisationsvakuummeter
- 10) Piranivakuummeter

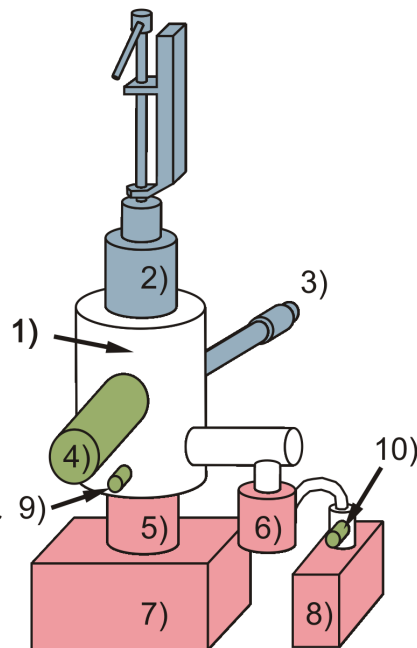


Abbildung 4.1: Skizze der Messapparatur, die Pumpsysteme sind rot, die Messgeräte grün und der Probenmanipulator blau hervorgehoben.

Einen Blick in das Innere der UHV-Kammer bietet Abbildung 4.2. Sie zeigt einen horizontalen Schnitt durch die Messebene der Kammer. Zu sehen ist zum einen die Anordnung beim Betrieb der SPA-LEED-Apparatur.

Die Probe ist in die Richtung der Apparatur gedreht und die gestrichelte Linie zeigt den Strahlengang der Elektronen während der Messung an. Zum anderen zeigt die Abbildung die Anordnung zur Temperaturmessung. Da diese nicht unmittelbar an der Probe stattfinden kann, wird sie außerhalb der Kammer über die von der Probe ausgehende Wärmestrahlung gemessen.

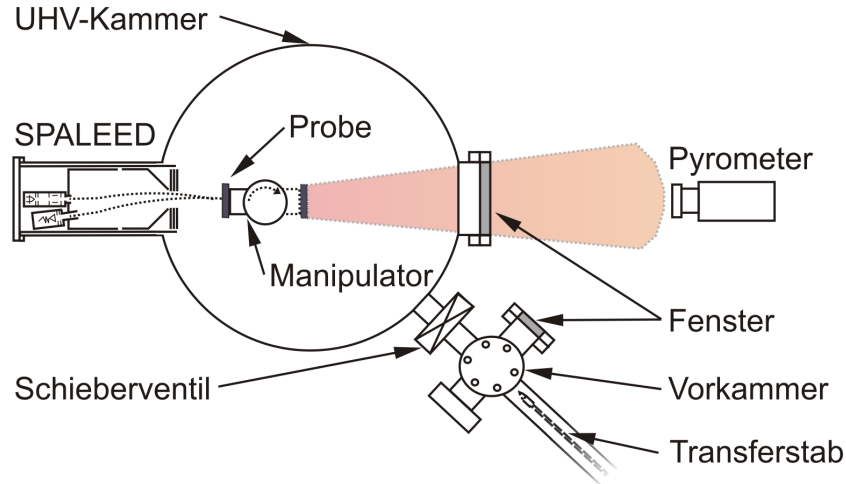


Abbildung 4.2: Horizontaler Schnitt durch die Hauptkammer. Die gestrichelte Linie zeigt den Strahlengang der Elektronen bei internem Messbetrieb. Der farblich markierte Bereich stellt die Richtung der Wärmestrahlung, welche zur Temperaturmessung dient, dar.

4.2 Erzeugung des Ultrahochvakuums

4.2.1 Warum UHV?

Da Ultrahochvakuum nur unter hohem technischen Aufwand erzeugt werden kann, stellt sich zunächst die Frage, aus welchem Grund dieser Aufwand betrieben wird. Die Antwort darauf ist, dass die mittlere freie Weglänge der bei der Messmethode verwendeten Elektronen groß genug sein muss, um nicht zu stark mit dem Restgas zu interagieren. Weiterhin sollen die untersuchten Oberflächen während des Experiments möglichst unverändert bleiben, da die Resultate andernfalls stark verfälscht werden können. In der Atmosphäre sind jedoch viele reaktive Gase enthalten, welche die Struktur der Oberfläche durch Adsorbate beeinflussen. Daher werden die Messungen der Proben unter Vakuumbedingungen durchgeführt.

Um die für das Experiment notwendige Qualität des Vakuums zu ermitteln, ist zunächst die Zeitdauer einer Messreihe abzuschätzen. Diese kann bei SPA-LEED-Untersuchungen bis zu einigen Stunden betragen. Unter der Vorgabe, dass in diesem Zeitraum weniger als eine Monolage des Restgases auf der Probe adsorbiert werden soll, kann der notwendige Druck

$$p = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{\tau} \quad (4.1)$$

nach Referenz [30] berechnet werden. Dabei ist m die Masse der Moleküle, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, n_0 die Anzahl der Moleküle pro Monolage und τ die Zeitkonstante für die Bildung dieser Monolage.

Für eine Monolage werden etwa 10^{15} Moleküle pro cm^2 benötigt, deren mittlere Masse als $m \approx 5 \cdot 10^{-26}$ kg (N_2) angenommen wird. In diesem Fall ermöglicht erst ein Druck ab 10^{-9} mbar eine Messzeit von über einer Stunde. Der Haftkoeffizient wird dabei mit eins genähert, so dass jedes Molekül sofort an der Probe gebunden wird. Trotz dieser Näherung ist die Abschätzung in der Praxis anwendbar, da ein kleinerer Haftkoeffizient lediglich zur Folge hat, dass weniger als eine Monolage in dem berechneten Zeitraum auf der Probe haften bleibt. Dies wird jedoch als Bedingung vorausgesetzt.

4.2.2 Vakuumpumpen

Um das Vakuum in den erforderlichen Bereich von 10^{-10} mbar zu bringen, ist eine Absenkung des Drucks über 13 Größenordnungen notwendig. Dies kann nur durch ein System von unterschiedlichen Pumpen erreicht werden, da keine einzelne Pumpe den gesamten Druckbereich abdeckt. Ein solches System besteht in der für diese Arbeit genutzten Anlage aus vier Pumpentypen, einer Drehschieberpumpe für den Vordruck, einer Turbomolekularpumpe zum Erreichen des Ultrahochvakuums und einer Verbindung aus Ionengetterpumpe und Titan-Sublimationspumpe für den Arbeitsdruck. Diese Pumpen sollen kurz vorgestellt werden:

- Die Drehschieberpumpe (Abbildung 4.3 a)) arbeitet nach dem Prinzip der Verdrängung und wird eingesetzt um die UHV-Kammer von Atmosphärendruck in ein Vorvakuum von bis zu 10^{-3} mbar zu bringen. Dabei gelangt das Restgas in der UHV-Kammer über den Einlass in das Pumpengehäuse zwischen Rotor und Schieber. Durch die Drehung des Rotors wird das Gas verdichtet und kann nur noch über das Auslassventil entweichen. Das Ölbad dient dabei als Abdichtung und als Schmiermittel für die beweglichen Komponenten. Mit dieser Methode beträgt das Pumpvermögen der verwendeten Drehschieberpumpe (EDWARDS, Typ: E2M5) 5,61/s.

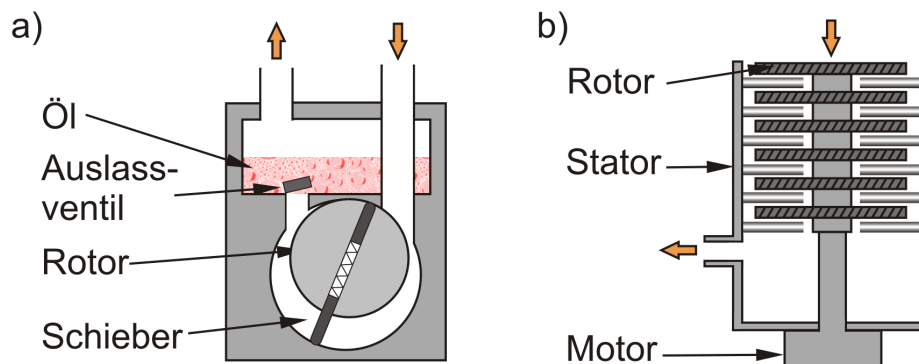


Abbildung 4.3: Schematische Zeichnung einer Drehschieberpumpe a) und einer Turbomolekularpumpe b).

- Die Turbomolekularpumpe (Abb. 4.3 b)) schließt an die Drehschieberpumpe an, da sie erst ab einem Druck von 10^{-2} mbar arbeitet. Sie erreicht bei optimalen Bedingungen einen Druckbereich von 10^{-10} mbar, wobei in der Praxis 10^{-8} mbar nicht unterschritten werden. In der Pumpe ist ein Satz von Rotoren mit Schaufelblättern eingebaut, die mit einer Geschwindigkeit von bis zu 100.000 Umdrehungen pro Minute rotieren. Dadurch werden die Moleküle des Restgases in Richtung der Auslassöffnung beschleunigt. Während die Absaugrate der Turbomolekularpumpe für schwerere Moleküle wie N_2 sehr hoch ist, können leichtere wie He oder H_2 nur mit verminderter Rate entfernt werden. Das Pumpvermögen der benutzten Pumpe (Pfeiffer, Typ: TFO 170) für Luft liegt bei 170 l/s.
- Auf einem anderen Prinzip beruht die Ionengetterpumpe. In ihr wird das Restgas über Stöße mit beschleunigten Elektronen ionisiert. Große Magnetschuhe (Abb. 4.4 a)) beschleunigen ihrerseits die Ionen auf mit Titan beschichtete Plattenkathoden. Durch den Aufschlag auf die Titanschicht wird das Titan zerstäubt und legt sich auf sämtliche Oberflächen der Pumpe. Durch chemische Reaktionen werden sowohl neutrale als auch ionisierte Restgasmoleküle in den Oberflächen begraben. Die Iongetterpumpe (Leybold-Heraeus, Typ: IZ 500) arbeitet in einem Druckbereich von 10^{-3} mbar bis 10^{-11} mbar und besitzt ein auf Luft bezogenes Nennsaugvermögen von 500 l/s. Für Edelgase sinkt das Saugvermögen jedoch auf 5 l/s - 50 l/s ab.
- Titan-Sublimationspumpen sind periodisch arbeitende Zerstäuberpumpen (Abb. 4.4 b)). Sie bringen bei jedem Arbeitsdurchgang einen frischen Titanfilm auf die Pumpenwände auf, indem sie Titan-Filamente durch elektrischen Strom zum Verdampfen bringen. Auf diesem Film adsorbieren bevorzugt aktive Restgasbestandteile wie N_2 , O_2 oder H_2 und diffundieren in den Film hinein. Die Titan-Sublimationspumpe (Leybold-Heraeus, Typ: V150-2) ermöglicht mit einer effektiven Saugleistung von ca. 3500 l/s (frischer Titanfilm) theoretische Arbeitsdrücke von 10^{-12} mbar. In der Praxis erreicht der Arbeitsdruck lediglich einen minimalen Wert von 10^{-11} mbar.

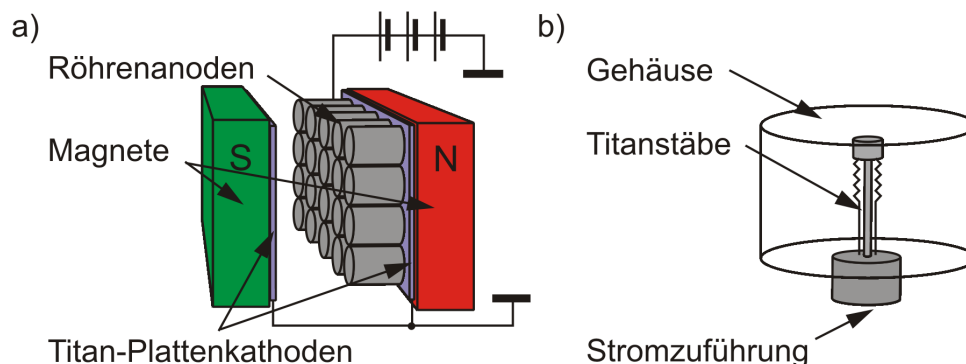


Abbildung 4.4: Ionengetterpumpe a) und Titan-Sublimationspumpe b).

Zusammenfassend ist in Abbildung 4.6 der Arbeitsbereich der verschiedenen Pumpentypen dargestellt.

4.2.3 Techniken zur Druckkontrolle

Ebenso wichtig wie die Erzeugung des UHVs ist die Kontrolle der Druckbedingungen. Ein plötzlicher Druckanstieg durch Lecks oder Ausfall einer Pumpe verfälscht nicht nur die Messergebnisse, eine Zerstörung der Messapparaturen und weiterer Pumpen ist ebenfalls nicht auszuschließen. Insbesondere die Turbomolekularpumpe und die Filamente der einzelnen Geräte reagieren sehr empfindlich auf höhere Drücke. In der genutzten UHV-Kammer gibt es daher zwei Druckmesser, ein Piranivakuummeter für den Vordruckbereich und ein Extraktor-Ionisationsvakuummeter im UHV Bereich.

- Das Piranivakuummeter (Balzers, Typ: TPG 030, Abb. 4.5 a)) misst den Druck in der Kammer nicht direkt, stattdessen wird die Änderung des Filamentwiderstands relativ zum Widerstand eines Referenzfilaments gemessen. Dies wird durch eine Wheatstonebrücke realisiert, in der die Referenz bei konstantem Druck gehalten wird. Das Messfilament ist dagegen dem Restgas ausgesetzt, so dass bei höherem Druck mehr Teilchenstöße auftreten und dem Filament Wärmeenergie entzogen wird. Dieser Prozess sorgt für eine Widerstandsdifferenz zwischen Messfilament und Referenz, welche einen zum Druck proportionalen Stromfluss über die Wheatstonebrücke erzeugt. Der Druckbereich des Piranivakuummeters liegt zwischen 1000 mbar und 10^{-3} mbar.
- Im Extraktor-Ionisationsvakuummeter (Leybold-Heraeus, Typ: IM510, Abb. 4.5 b)) wird das Restgas durch Elektronenstöße ionisiert und dann mit einem Ionenkollektor auf hohem negativen Potential aufgefangen. Der gemessene Ionenstrom ist dabei proportional zum Druck, wobei der kleinste messbare Wert durch Sekundärprozesse gegeben ist. Bei diesen Prozessen erzeugen Elektronen durch den Aufprall auf Materie Röntgenquanten, die ihrerseits Photoelektronen auf Oberflächen in der Umgebung des Messgerätes auslösen. Durch das negative Potential des Ionenkollektors können die Photoelektronen einen zusätzlichen

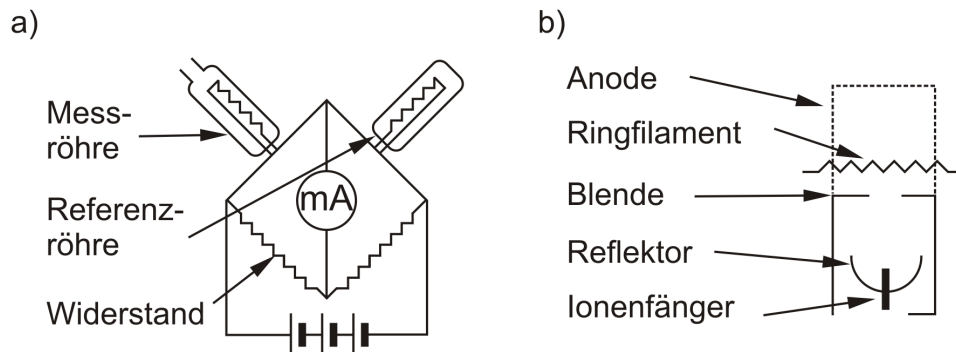


Abbildung 4.5: Das Piranivakuummeter a) und das Extraktor-Ionisationsvakuummeter b).

Beitrag zum Ionenstrom leisten. Aus diesem Grund ist die obere Grenze des Messbereichs auf 10^{-10} mbar begrenzt. Das Extraktor-Vakuummeter verringert den zusätzlichen Beitrag, indem zwischen dem Ionenkollektor und der Elektronenerzeugung eine Blende eingesetzt wird [31]. Die Anzahl der Photoelektronen die den Kollektor erreichen können, sinkt dabei beträchtlich und der Messbereich vergrößert sich zu 10^{-4} mbar bis 10^{-12} mbar.

Abbildung 4.6 zeigt den Messbereich der beiden Vakuummeter, wobei das Pirani-Messgerät nur die Güte des Vordrucks prüfen soll. Die eigentliche Druckmessung wird ausschließlich mit dem Extraktor-Ionisationsvakuummeter vorgenommen.

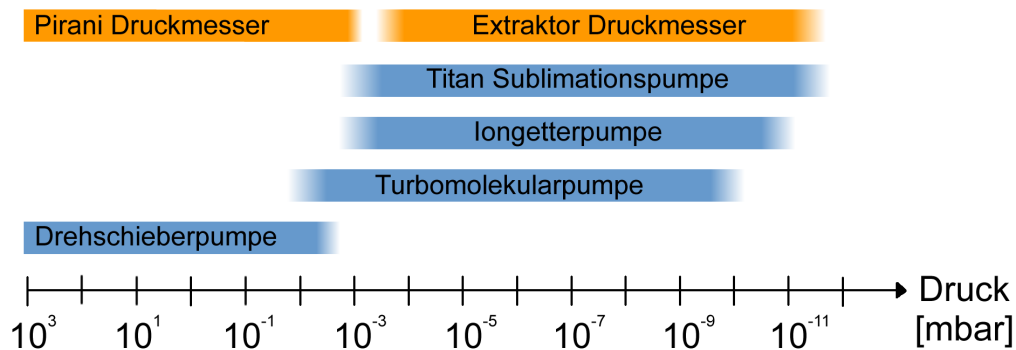


Abbildung 4.6: Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpentypen (blau) und Druckmessröhren (orange).

4.3 Probenhalterung und -manipulation

Die Probenhalterung (Abb. 4.7) besteht aus zwei Kupfer-Basisstücken, welche über einen Saphirkristall nicht leitend miteinander verbunden sind. Die Probe wird mit zwei Molybdänklammern auf dieser Basis befestigt, wobei eine der Klammern beweglich gelagert ist, um ein Zerbrechen der Probe beim Einbau zu verhindern. An den Seiten der Halterung befinden sich jeweils zwei Aussparungen, mit denen das System auf einem Transferstab befestigt werden kann.

Die Proben werden über ein von der Hauptkammer abgekoppeltes Schliesssystem gewechselt. Dazu wird die Vorkammer (Abb. 4.2) belüftet und die Probenhalterung auf den Transferstab gesetzt. Nachdem der Druck in der Vorkammer wieder einen Wert im Bereich von 10^{-8} mbar erreicht hat, wird das Schieberventil zur Hauptkammer geöffnet und die Halterung mit dem Transferstab in den Manipulator geschoben. Diese Prozedur hat den Vorteil, dass die Proben schnell und problemlos gewechselt werden können, ohne dass der Druck in der Hauptkammer zu stark gebrochen wird. Der Manipulator bietet die Möglichkeit, die Probenposition in fünf Freiheitsgraden zu verändern, so dass die gesamte Oberfläche der Probe durch die SPA-LEED-Apparatur gemessen werden kann. Die Aufhängung des Manipulators ist jedoch so konstruiert, dass die Position immer in mehreren Freiheitsgraden verändert wird (Off-Axis). Weiterhin wird die Drehdurchführung des Manipulators über die Drehschieberpumpe und eine zusätzliche kleine Iongetterpumpe differentiell gepumpt,

da die Durchführung gegen das Einströmen von Luft nicht komplett abgedichtet werden kann.

Um die Temperexperimente durchzuführen, wird die Probe auf bis zu 600°C erhitzt. Dazu fließt ein Strom über die Kupferbasis direkt durch die Probe und erwärmt diese über den probeneigenen Widerstand. Die Temperatur wird durch ein Pyrometer gemessen, welches die temperaturabhängige Intensität der von der Probe ausgehenden Wärmestrahlung erfasst. Für die Umrechnung in die Proben temperatur muss der Emissionsgrad ϵ der Probe bekannt sein. In diesem Fall wird der Emissionsgrad des Silizium-Substrats angenommen, da bei einer Schichtdicke von maximal 10 nm der Strahlungsbeitrag des Praseodymoxidfilms zu vernachlässigen ist. Das von der Temperatur der Probe abhängige ϵ , muss bei den Temperexperimenten entsprechend angepasst werden.

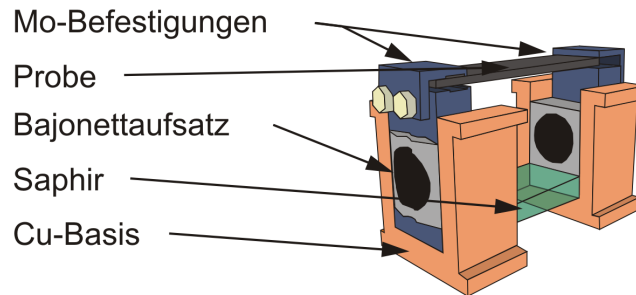


Abbildung 4.7: Die Probenhalterung.

4.4 SPA-LEED

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit SPA-LEED durchgeführt. Dies ist eine Weiterentwicklung der konventionellen LEED-Optik durch Henzler et al. aus den achtziger Jahren. Zusätzlich zur Analyse von Beugungsbildern und Reflexpositionen erlaubt SPA-LEED aufgrund seiner hochauflösenden Aufnahmen die Analyse der Reflexprofile selbst und damit Aussagen über die Morphologie der Oberfläche.

4.4.1 Arbeitsweise

In der internen Elektronenkanone der SPA-LEED-Apparatur (Abb. 4.8) werden thermische Elektronen in einem Triodensystem von Kathode, Wehnelt und Anode erzeugt. Als Kathode dient das Elektronen emittierende Wolframfilament, welches ein negatives Potential relativ zur Masse besitzt. Dieses Potential bestimmt die kinetische Energie der Elektronen und ist somit proportional zum Betrag des einfallenden Wellenvektors $|\vec{k}_i|$. Wehnelt und Anode bündeln den Elektronenstrahl, um eine punktförmige Elektronenquelle mit möglichst kleinem Durchmesser („cross-over“, [32]) zu erzeugen. Vor dem Austritt aus der Elektronenkanone passiert der Strahl die aus zwei Teillinsen bestehende Kanonenlinse, welche zunächst die Größe des

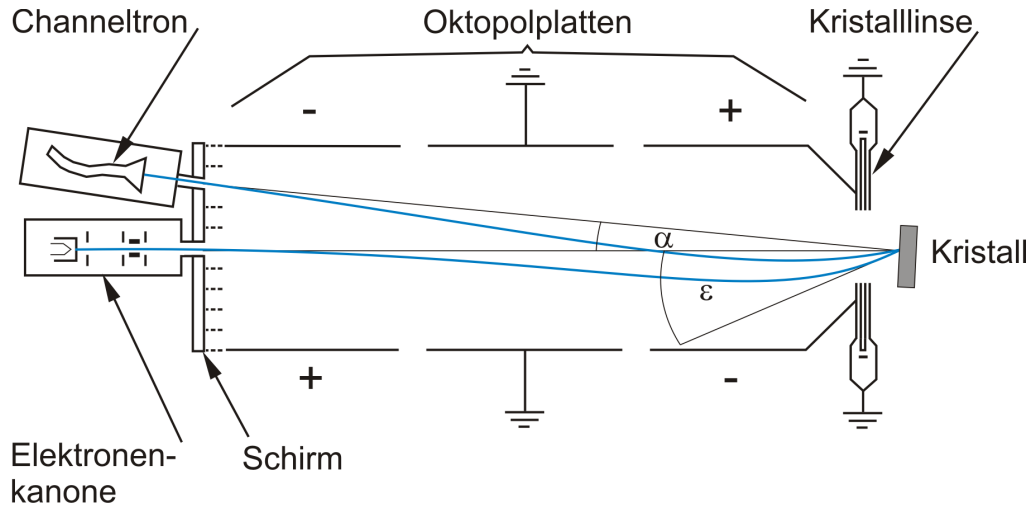


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur. Ein möglicher Strahlengang der Elektronen ist durch blaue Linien gekennzeichnet

Strahldurchmessers auf der Probe bestimmt. Zusammen mit der Kristalllinse wird der Strahl zusätzlich auf die Detektorebene fokussiert, wobei ein Abbildungsmaßstab von 1:1 gegenüber dem crossover angestrebt wird. Die Linsen müssen dabei so eingestellt werden, dass die Linsenfehler minimiert werden und ein scharfes Bild in der Detektorebene entsteht. Der Strahldurchmesser auf der Probe beträgt dabei wenige Millimeter.

Anschließend durchqueren die Elektronen die Ablenkeinheit. Diese besteht aus drei hintereinander liegenden Oktopolen, von denen die Platten des mittleren geerdet sind, während die vorderen und hinteren Platten jeweils eine wechselseitige Polung aufweisen. Diese Anordnung dient dazu, den Einfallswinkel ϵ des Elektronenstrahls auf der Probe zu verändern und somit durch kontinuierliche Spannungsänderungen den k -Raum in lateraler Richtung abtasten zu können. Es werden Oktopole verwendet, da sie ein sehr homogenes Potentialfeld erzeugen, wodurch Verzerrungen des Strahlengangs minimiert werden können. Weiterhin sorgt ein Spannungsverhältnis von 59:100 zwischen den vorderen und hinteren Platten für die Ortsstabilität des Strahls auf der Probe [32]. Im Bereich hoher Ablenkspannungen bzw. bei großen Einfallswinkeln ϵ kann der Strahl dennoch um bis zu 2 mm in lateraler Richtung wandern.

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen, folgt auf die Ablenkeinheit die zuvor angesprochene Kristalllinse. Der Elektronenstrahl muss sie zweimal durchqueren, um nach der Beugung an der Probe auf den Detektor fokussiert zu werden. Nach Referenz [32] wird diese doppelwirkende Linse mit der Probe zu einer einzigen Linse zusammengefasst. Die theoretische Transferweite des Linsensystems beträgt 2800 \AA und gibt an, in welchem Bereich der Strahl auf der Probe kohärent bleibt und exakte Ergebnisse liefert.

Bei der Beugung der Elektronen an der Probenoberfläche muss die Probe optimal positioniert werden. Dazu wird sie in der Instrumentenachse 4 mm - 5 mm vor die Kristalllinse bewegt, zusätzlich muss die Oberflächennormale in die Richtung der Winkelhalbierenden von α zeigen (s. Abb. 4.8). Diese beträgt bei der genutzten

SPA-LEED-Apparatur 4° . Bei optimaler Einstellung bleibt der Öffnungswinkel Θ zwischen einfallendem und reflektiertem Elektronenstrahl konstant, während der Einfallswinkel ϵ verändert wird (Abb. 4.9).

Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zwischen der konventionellen LEED-Optik und der SPA-LEED-Optik dar. Beim LEED wird ϵ konstant gehalten und sämtliche gestreute Elektronenwellen über einen Schirm gleichzeitig dargestellt. Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit dem Stangenwald geben dabei die möglichen \vec{k}_f -Werte an, bei denen Reflexe auftreten. Beim SPA-LEED werden jedoch die k -Vektoren des einfallenden und des gestreuten Strahls gleichermaßen verändert, so dass sich die gesamte Ewald-Kugel im k -Raum dreht. Es entsteht eine zweite, größere Kugel, deren Schnitte mit dem Stangenwald wiederum die Reflexpositionen angeben. Der Vorteil ist, dass der zu variierende Winkel ϵ kleiner sein muss, um beispielsweise die $(\bar{2}0)$ -Stange zu erreichen. Dadurch wird eine Vergrößerung des sichtbaren Ausschnitts im k -Raum erreicht.

Nach der Beugung lenken die Oktopolplatten den um 8° gekippten Strahl in die Detektoröffnung. Bevor er in den Detektor gelangt, muss der Strahl einen Suppressor passieren. Hier werden Elektronen herausgefiltert, die durch inelastische Stöße einen Teil ihrer Energie verloren haben. Dies dient der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.

Der Detektor selbst besteht aus einem Elektronenvervielfacher (Channeltron), in dem die eintreffenden Elektronen verstärkt wird. Sie erzeugen so elektrische Impulse, die von einem PC aufgenommen und mit dem Programm SPA4 ausgewertet werden. Es dient zur graphischen Darstellung der Messdaten und bietet im Wesentlichen zwei Anzeigemodi: Der erste Modus liefert einen zweidimensionalen Schnitt durch den k -Raum mit der senkrechten Komponente des Streuvektors \vec{k}_f als Flächennormale. Beim zweiten Modus, dem sogenannten „Linescan“, wird der zweidimensionale Schnitt eindimensional abgetastet und die aufgenommene Intensität über k_\perp aufgetragen.

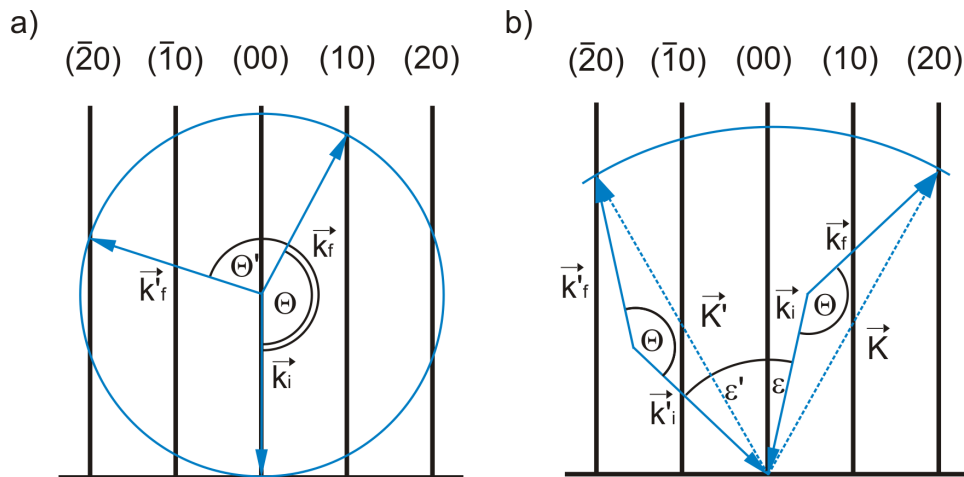


Abbildung 4.9: Ewaldkonstruktion für die konventionelle LEED-Optik a) und die SPA-LEED-Optik b), Hierbei sind \vec{k}_i und \vec{k}'_i die einfallenden Wellenvektoren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ϵ und ϵ' . Die Wellenvektoren der gestreuten Elektronen sind \vec{k}_f und \vec{k}'_f mit den resultierenden Streuvektoren \vec{K} und \vec{K}' .

5 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Die untersuchten Proben werden vom IHP-Microelectronics in Frankfurt(Oder) hergestellt. Dazu werden die Bor-dotierten Si(111)-Wafer mit dem „piranha etch“ Verfahren gereinigt [33] und 30 min in einer 40% NH_4F -Lösung geätzt. Danach wird die Siliziumoberfläche etwa 5 min mit entionisiertem Wasser gespült. Mit diesem Verfahren wird die natürliche SiO_2 -Schicht vom Substrat entfernt und eine glatte Oberfläche geschaffen [34]. Der Wasserstoff-passivierte Wafer wird nun ins Ultrahochvakuum gebracht und für 5 min auf 700°C erhitzt. Dies sorgt für eine qualitativ hochwertige Si(111)(7x7)-Überstruktur des Substrats.

Die Praseodymoxid-Schichten werden nun mittels Molekularstrahl-Epitaxie aufgedampft. Dabei beträgt die Temperatur des Wafers 625°C , während hexagonales Pr_2O_3 mit einem Schichtwachstum von $0,1\text{ nm/s}$ aufwächst. Insgesamt werden zwei Wafer mit einer Schichtdicke von 5 nm und zwei Wafer mit einer Schichtdicke von 10 nm hergestellt.

Von diesen Wafern werden zwei mit unterschiedlichen Schichtdicken jeweils 30 min in 1 bar N_2 getempert, um den Phasenübergang von Pr_2O_3 -hex zu Pr_2O_3 -kub zu durchlaufen [27]. Die übrigen beiden Wafer werden in einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar getempert. Dies führt zu einer Phasenumwandlung vom Pr_2O_3 -hex zu PrO_2 -kub. Einen Überblick über die untersuchten Proben zeigt Tabelle 1, hier sind zusätzlich die Umgebungsvariablen des Tempervorgangs eingetragen.

Probenbezeichnung	Schichtdicke	Temperatur	Dauer	Atmosphäre
[N_2 5NM]	5 nm	600°C	30 min	N_2
[N_2 10NM]	10 nm	600°C	30 min	N_2
[O_2 5NM]	5 nm	700°C	30 min	O_2
[O_2 10NM]	10 nm	700°C	30 min	O_2

Tabelle 1: Überblick über die untersuchten Proben und die Umgebungsvariablen beim Tempervorgang.

Aus den Wafern werden in Osnabrück Proben mit den Maßen $2,8\text{ mm} \times 0,8\text{ mm}$ gebrochen. Da die Wafer beim Transport von Frankfurt(Oder) nach Osnabrück und bei der Lagerung mit Luft in Kontakt kommen, müssen sie vor den Messungen erneut gereinigt werden. Dies geschieht durch Abwischen der Wafer mit Isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Danach erfolgt der Transfer der Proben in die UHV-Kammer.

Zur Durchführung der Experimente werden die Proben zunächst für mehrere Stunden über direkten Stromfluss auf 300°C erhitzt, um auf der Probe befindliche Restadsorbate zu entfernen. Die Temperatur wird dabei mit dem Pyrometer kontrolliert, wobei der Messfehler bei $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ liegt (zur Fehlerbetrachtung siehe Anhang C). Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Mitte der Probe über Sichtkontrolle etwa $4\text{ mm} - 5\text{ mm}$ an die Massenblende der SPA-LEED-Apparatur herangebracht und die Probenposition grob, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, ausgerichtet. Danach wird der Hauptreflex ins Zentrum des Beugungsbildes gebracht. Dies geschieht entweder, indem die Probe selbst über den Manipulator vorsichtig justiert wird oder durch Einstellen der Ablenkspannungen des

Oktopols. Es wird darauf geachtet, dass die Ablenkspannungen nicht zu hoch gewählt werden, da der Hauptreflex ansonsten bei Änderung der Elektronenenergie aus dem Zentrum des Beugungsbildes herauswandert. Durch Veränderung der beiden Linsenspannungen wird nun der Hauptreflex so eingestellt, dass er möglichst scharf und kreisförmig erscheint.

Mit der SPA-LEED-Apparatur werden zweidimensionale Beugungsbilder für die In-Phase bei 60,9 eV und für die Gegenphasen bei 46,6 eV und 77,0 eV aufgenommen. Diese Phasen gelten in Bezug auf das Silizium-Substrat. Die eindimensionalen Reflexprofile für die Profilanalyse werden in einem Phasenbereich von $S = 2,9$ bis $S = 5,0$ in Schritten von $\Delta S = 0,1$ aufgenommen. Bei einigen Messungen wird die Schrittweite nahe der In- und Gegenphase auf $\Delta S = 0,05$ verringert, um diese interessanten Gebiete genauer zu analysieren.

Anschließend wird die Probe in 50°C Schritten in einem Bereich von 300°C bis 600°C für jeweils 30 min getempert. Nach jedem Temperzyklus werden bei Raumtemperatur wiederum zwei- und eindimensionale Aufnahmen des Beugungsbildes gemacht. Die Temperatur ist mit einem Fehler von $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ belegt (siehe Anhang A), daher wird zusätzlich die vom Netzteil gelieferte Leistung bei entsprechender Proben­temperatur aufgenommen, um die Vergleichbarkeit der Temperexperimente zu überprüfen. In Abbildung 5.1 ist die Leistung über die Proben­temperatur exemplarisch für drei verschiedene Proben aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass die Leistungen relativ dicht beieinander liegen. Die Messungen zu den Temperversuchen sind daher vergleichbar, wobei die Leistungsdifferenz bei höheren Temperaturen deutlich zunimmt.

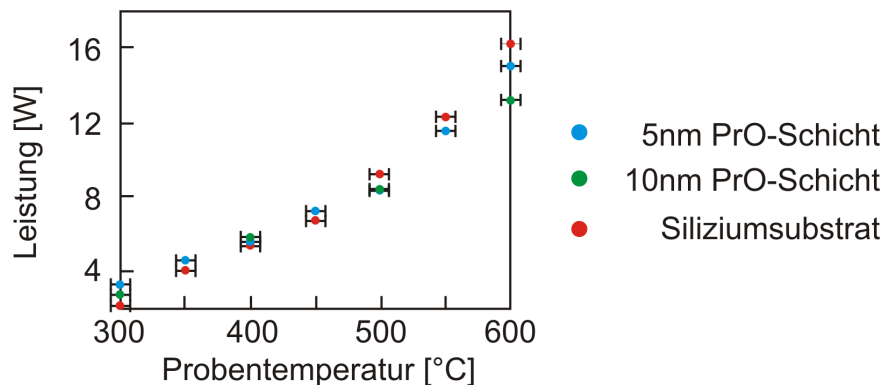


Abbildung 5.1: Die elektrische Heizleistung über die mit dem Pyrometer gemessene Proben­temperatur für drei verschiedene Proben.

6 Messergebnisse und Diskussion

6.1 Messungen am Substrat Si(111)

Vor den Messungen der Praseodymoxid-Schichten werden einige Experimente am Silizium-Substrat vorgestellt, in denen die Oberfläche des Substrats auf Mosaik untersucht wird. Diese können einen Einfluss auf die Mosaik an der Oberfläche des aufgetragenen Adsorbats haben (siehe Kapitel 2.8). Weiterhin soll hier die instrumentelle Verbreiterung der SPA-LEED-Apparatur experimentell ermittelt werden.

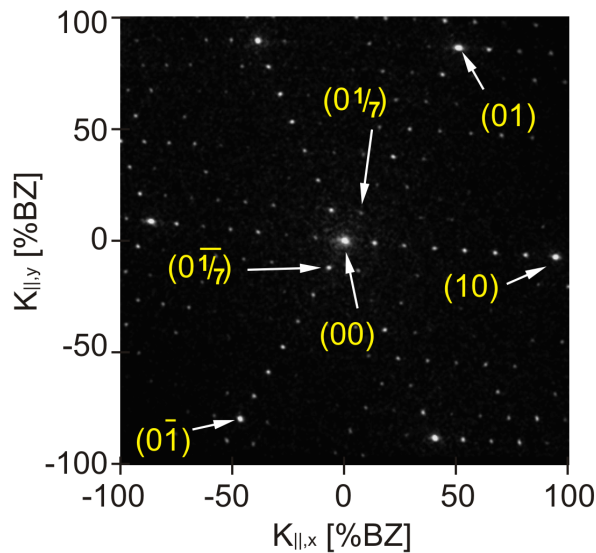


Abbildung 6.1: Zweidimensionales Beugungsbild der Si-Oberfläche bei der Streuphase $S \cong 4,0$.

Abbildung 6.1 zeigt ein zweidimensionales Beugungsbild der frisch präparierten Silizium-Oberfläche während der In-Phase ($S \cong 4,0$). Neben dem gut ausgeprägten (00)-Reflex und den Nebenreflexen sind typische (7x7)-Überstruktur-Reflexe zu erkennen, wobei einige dieser Reflexe nicht auszumachen sind.

Die Reflexe sind augenscheinlich sehr schmal, und es ist nur ein schwacher Untergrund zu erkennen. Werden jedoch die Abstände des (01)- und des (0 $\bar{1}$)-Reflexes zum (00)-Reflex miteinander verglichen, so erscheint das Beugungsbild verzerrt. Der (01)-Reflex befindet sich in einem größeren Abstand zum Zentrum der Brillouin-Zone als der (0 $\bar{1}$)-Reflex. Außerdem ist das Beugungsbild relativ zu den horizontalen und vertikalen Bildachsen verkippt. Diese Verzerrungen verfälschen eine Analyse der Reflex-Positionen und sind daher zunächst Gegenstand der Substrat-Messungen.

Um die Auswirkung der Verzerrungen auf die Reflex-Positionen zu untersuchen, wird die Lage der Nebenreflexe und die der (0 $\frac{1}{7}$)-Reflexe bei unterschiedlichen Streuphasen ermittelt.

Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, ist die Lage der (0 $\frac{1}{7}$)-Reflexe in Abhängigkeit der Streuphase bis auf eine geringe Variation nahezu konstant. Die Reflexe sind jedoch um 3,3% bzw. 4,7% links und rechts zum Rand der Brillouin-Zone hin verschoben.

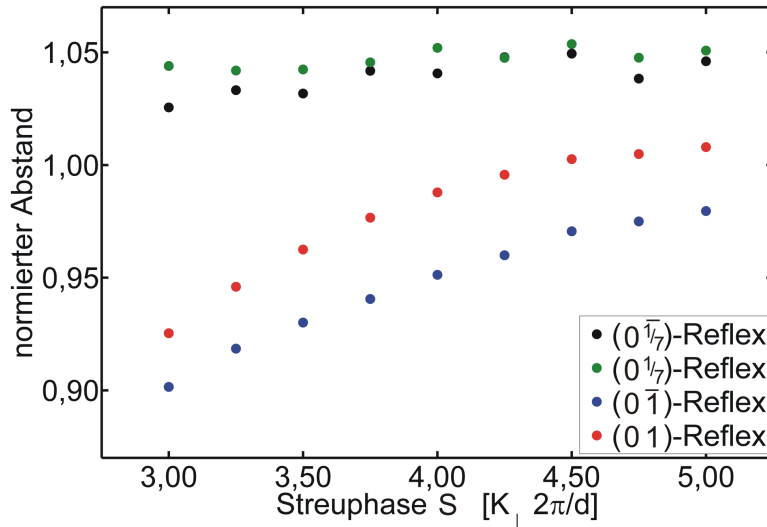


Abbildung 6.2: Die Reflexpositionen der Nebenreflexe und der $(0\frac{1}{7})$ -Reflexe, gemessen bei unterschiedlichen Streuphasen. Die Positionen sind auf die theoretischen Reflex-Positionen normiert.

Die Position der Nebenreflexe verschiebt sich im Gegensatz dazu mit absteigender Streuphase zum Zentrum. Die Verschiebung ist nicht linear und der (01) -Reflex ist im Mittel um 3,1% weiter in Richtung des Zentrums verschoben als der $(0\bar{1})$ -Reflex. Diese Differenz bleibt über den gesamten Streuphasenbereich nahezu konstant. Abbildung 6.3 zeigt für drei Streuphasen die absoluten Abstände der Überstrukturreflexe zum jeweils nächsten Nachbarn in Richtung des Zentrums. Die Abstände nehmen nach außen hin ab, und je weiter die Reflexposition vom Zentrum entfernt ist, desto größer ist diese Abnahme. Der Effekt ist links und rechts des Zentrums identisch.

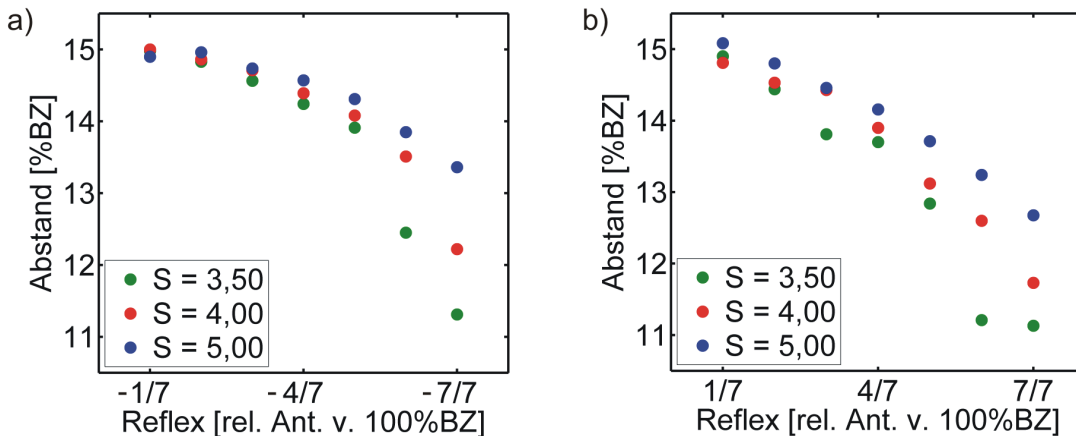


Abbildung 6.3: Die absoluten Abstände der Überstrukturreflexe a) in Richtung $[0\bar{1}]$ b) in Richtung $[01]$. Es ist der Abstand zum jeweils nächsten Reflex in Richtung des Zentrums angegeben.

6.1.1 Profilanalyse des zentralen Reflexes

Um Aussagen über die Mosaik an der Substrat-Oberfläche und die instrumentelle Verbreiterung zu erhalten, wird die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes in Abhängigkeit der Streuphase betrachtet. Dazu werden die aufgenommenen Reflexprofile mit einer Gaußfunktion für die zentrale Spitze und einer Lorentzfunktion für die Schulter angepasst (siehe Anhang B). In Abbildung 6.4 ist der Verlauf der Halbwertsbreite gegen die Streuphase aufgetragen. Die Halbwertsbreiten oszillieren mit der Streuphase, und die Werte steigen insgesamt mit zunehmender Streuphase linear an. Die resultierende Kurve der Halbwertsbreiten kann mit der Funktion (2.78) aus Kapitel 2.8 angepasst werden und liefert Werte für den Lagenabstand $d = (3,13 \pm 0,03) \text{ \AA}$, die mittlere Terrassenbreite $\Gamma = (524 \pm 76) \text{ \AA}$, die Varianz des Mosaikwinkels $\vartheta = (0,0265 \pm 0,0008)^\circ$ und die instrumentelle Verbreiterung $i = (0,548 \pm 0,007) \%BZ$. Die Verbreiterung ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt der linearen Steigung der Halbwertsbreiten.

6.1.2 Diskussion der Substratmessungen

Der Nachweis der (7x7)-Überstruktur im zweidimensionalen Beugungsbild und der schwache Untergrund sprechen augenscheinlich für eine gut geordnete Substrat-Oberfläche. Die fehlenden Reflexe lassen sich dabei durch die Wahl der In-Phase zur Messung des Beugungsbildes erklären. In diesem Fall sind die Reflexe zum Teil so scharf, dass die Auflösung von zwei Messpunkten pro 1 %BZ nicht ausreicht, um alle Reflexe zu erfassen.

Die Verzerrungen des Beugungsbildes werden durch Inhomogenitäten im Feld des Oktopols hervorgerufen, dadurch werden die Elektronen nicht mehr symmetrisch abgelenkt. Der Effekt verstärkt sich bei größeren Ablenkspannungen, da das Feld nach außen hin inhomogener wird [32].

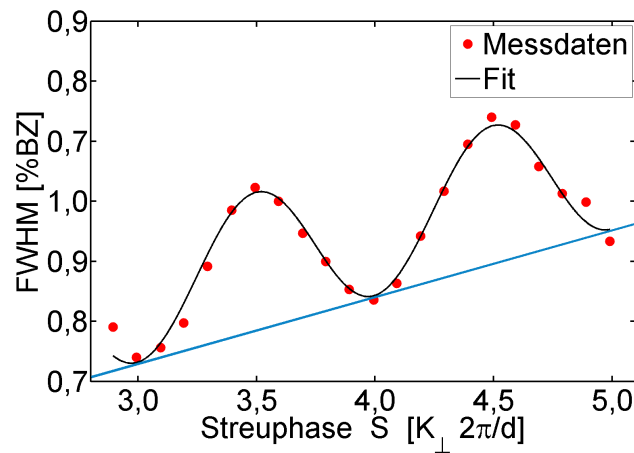


Abbildung 6.4: Halbwertsbreite des (00)-Reflexes gegen die Streuphase. Die lineare Steigung durch die Mosaik ist blau dargestellt.

Wie aus den Abstandsmessungen zu entnehmen, ist dieser Effekt auch von der Streu-

phase und somit von der Elektronenenergie abhängig. Aus diesem Grund sind Korrekturfaktoren für die Position der Reflexe nötig, da die Gitterkonstanten über einen Vergleich der Reflexpositionen relativ zum Silizium-Substrat berechnet werden. Dabei genügt es, für die Nebenreflexe der Oxidschicht die gleiche Skalierung (Sensitivität) des Beugungsbildes anzuwenden wie für das Silizium-Substrat. Zusätzlich auftretende Strukturreflexe müssen jedoch um einen Faktor verschoben werden, der von der Lage des Reflexes relativ zum Zentrum abhängt. Dazu wird bei entsprechender Energie die von der SPA-LEED-Apparatur verursachte Verschiebung des nächstgelegenen Si-Überstrukturreflexes betrachtet und die Position dementsprechend verändert. Die Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe und des zentralen Reflexes werden nicht korrigiert, da im ersten Fall die Verzerrung als klein gegenüber dem Messfehler betrachtet wird und sie im zweiten Fall in der Nähe des Zentrums vernachlässigbar ist.

Die Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse deuten auf eine regelmäßig gestufte Oberfläche mit monoatomaren Stufen hin. Mit $d = (3,13 \pm 0,03) \text{ \AA}$ entspricht die Stufenhöhe dem Literaturwert für den Lagenabstand der Si(111)-Oberfläche. Die theoretische Terrassenbreite Γ der gestuften Oberfläche kann aus der Fehlneigung δ des Siliziumwafers und dem Lagenabstand d berechnet werden. Es gilt

$$\Gamma = d/\tan(\delta). \quad (6.1)$$

Für die vom Hersteller der Si-Substrate angegebene Fehlneigung von $(0,35 \pm 0,05)^\circ$ ergibt sich eine Terrassenbreite von $(514 \pm 85) \text{ \AA}$. Dies stimmt gut mit der gemessenen Terrassenbreite von $\Gamma = (524 \pm 76) \text{ \AA}$ überein. Die bei einer regelmäßig gestuften Oberfläche auftretende Spaltung der Reflexe kann jedoch nur ansatzweise beobachtet werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass die Auflösung des SPA-LEED-Gerätes nicht mehr ausreicht, um die dicht beieinander liegenden Reflexe unterscheiden zu können.

Weiterhin kann das Auftreten von Mosaiken mit geringen Kippwinkeln durch die hohen Temperaturen während des Reinigungsprozesses der Si-Wafer erklärt werden. Der Wert für die instrumentelle Verbreiterung von $i = (0,548 \pm 0,007) \% \text{ BZ}$ lässt sich nach Gleichung (2.28) in eine Transferweite von 698 \AA umrechnen. Sie wird im Folgenden bei der Halbwertsbreitenanalyse der Oxidschicht-Messungen festgesetzt.

6.2 Messungen an der Probe [N₂ 5NM]

Zuerst wird eine bei der Herstellung in Stickstoff getemperte Probe betrachtet, diese sollte einen 5 nm dicken Pr₂O₃-Film in der kubischen Phase aufweisen. Abbildung 6.5 zeigt die zweidimensionalen Beugungsbilder ($S \cong 4,0$) nach den Tempervorgängen im UHV bei 300 °C bis 600 °C.

Nach dem ersten Temperschritt bei 300 °C ist eine dreizählige Reflexstruktur mit zusätzlichen Reflexen bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone zu beobachten. Diese Brillouin-Zone ist hier und in den folgenden Messungen auf die des Silizium-Substrats geeicht. Weitere Reflexe werden nur andeutungsweise im diffusen Untergrund sichtbar. Der zentrale Reflex ist dabei relativ breit. Im Verlauf des Temper-

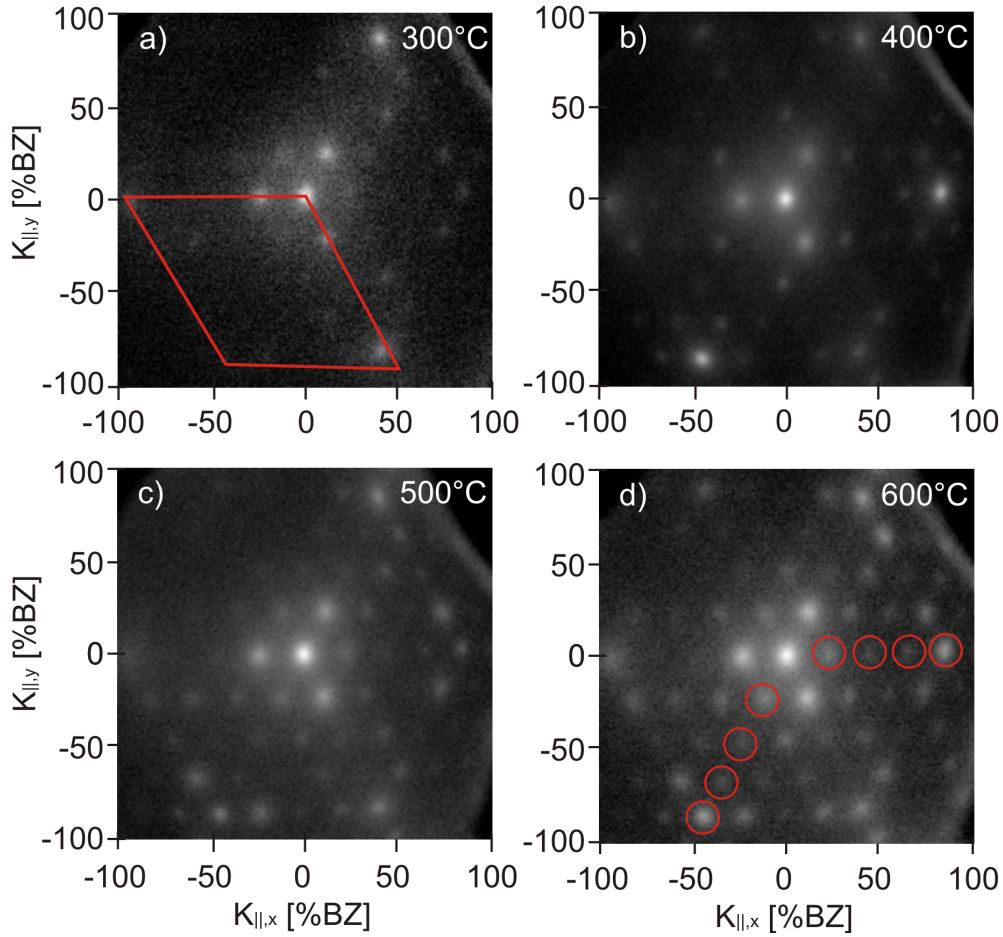


Abbildung 6.5: Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$. In a) ist die Oberflächeneinheit des Silizium-Substrats rot eingezeichnet, hieran werden die Reflexpositionen geeicht. In d) kennzeichnen die Kreise die Reflexe der $\text{Pr}_2\text{O}_3(111)(4 \times 4)$ -Struktur.

experiments tritt die dreizählige Reflexstruktur immer deutlicher zutage. Zusätzlich werden immer mehr Reflexe innerhalb der ersten Brillouin-Zone sichtbar, wobei einige Reflexe an Positionen auftreten, die einer sechszähligen Symmetrie entsprechen würden. Sie sind im Vergleich zu den Reflexen der dreizähligen Symmetrie jedoch schwächer ausgeprägt.

Nach dem Tempern auf 600°C ist eine (4×4) -Struktur der zusätzlichen Reflexe deutlich zu erkennen. In allen Beugungsbildern ist dabei im rechten oberen Bildausschnitt hauptsächlich Untergrundrauschen zu beobachten. Die Breite der Reflexe nimmt augenscheinlich nach dem Tempersschritt bei 500°C zu.

Um einen Anhaltspunkt zur Stabilität der Praseodymoxid-Schichten während der Tempervorgänge zu erhalten, wird diese Probe testweise bis 1100°C weiter getempert. In Abbildung 6.6 sind zwei Beugungsbilder nach den Tempersritten mit 800°C und 900°C zu sehen. Diese Bilder zeigen, dass nach dem Tempern bei 800°C alle Reflexe der (4×4) -Struktur verschwunden sind. Lediglich der Haupt- und die Nebenreflexe sind sehr stark verbreitert zu beobachten. Die beiden scharfen Reflexe

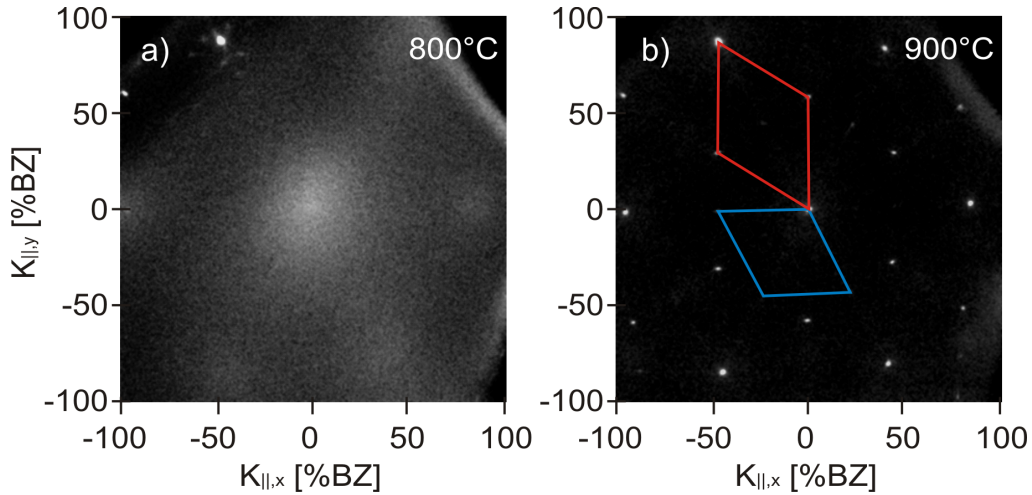


Abbildung 6.6: Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$. In b) ist die (2×2) - bzw. (2×1) -Überstruktur in blau und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/R30^\circ$ Überstruktur in rot dargestellt.

in der linken oberen Ecke sind durch das Wandern des Elektronenstrahls bei hohen Ablenkungen entstanden. Der dort gemessene Bereich besitzt eine andere Temperatur als der restliche Messbereich.

Wird die Probe weiter bei 900°C getempert, verschwinden die verbreiterten Reflexe der Praseodymoxid-Schicht vollständig (Abb. 6.6 b)). Das gemessene Beugungsbild unterscheidet sich deutlich von den vorhergehenden. Es sind scharfe Reflexe hoher Intensität zu erkennen, wobei die Reflexe im oberen rechten Bildausschnitt erhalten bleiben. Mit einer (2×2) - bzw. (2×1) - sowie einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/R30^\circ$ - können zwei nebeneinander bestehende Überstrukturen beobachtet werden. Dieses Beugungsbild reproduziert sich bis zu einer Tempertemperatur von 1100°C .

Um das Auftauchen zusätzlicher Reflexe innerhalb der ersten Brillouin-Zone während

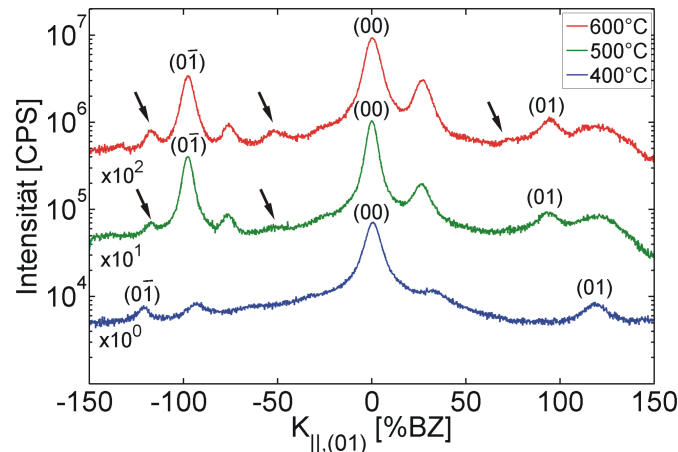


Abbildung 6.7: Eindimensionale Messungen in die $[01]$ -Richtung für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile deuten auf Reflexe, die während des Temperprozesses entstehen.

des Temperexperiments näher zu betrachten, sind in Abbildung 6.7 eindimensionale Messungen in $[01]$ -Richtung über die gesamte Brillouin-Zone gezeigt. Es fällt sofort auf, dass in der Messung nach dem Tempern bei 400°C die Nebenreflexe sehr weit nach außen verschoben sind, sie liegen bei etwa 120% BZ. Diese Verschiebung tritt bei den anderen Messungen nicht auf. Darüber hinaus sind weitere Reflexe lediglich in der Nähe des (00) - und des $(0\bar{1})$ -Reflexes auszumachen. Während des Tempervorgangs nimmt die Intensität dieser Reflexe zu und es bilden sich zusätzliche Reflexe mit eher geringer Intensität heraus, welche im Laufe des Experiments leicht zunimmt.

Die Intensität des zentralen Reflexes bleibt während des Temperns ebenfalls nicht stabil, sie erreicht ihr Maximum nach der Erhitzung auf 500°C und nimmt in der nächsten Messung leicht ab. Dies gilt auch für den Nebenreflex $(0\bar{1})$.

6.2.1 Profilanalyse des zentralen Reflexes

Um die Analyse der Reflexprofile durchzuführen, werden die Profile dieser Probe mit einer einzigen Lorentzfunktion angepasst (siehe Anhang B) und zunächst die Halbwertsbreiten im Streuphasenbereich von $S = 2,9$ bis $5,0$ betrachtet. Dabei ist in Abbildung 6.8 deutlich die Oszillation der Halbwertsbreiten zu erkennen. Die

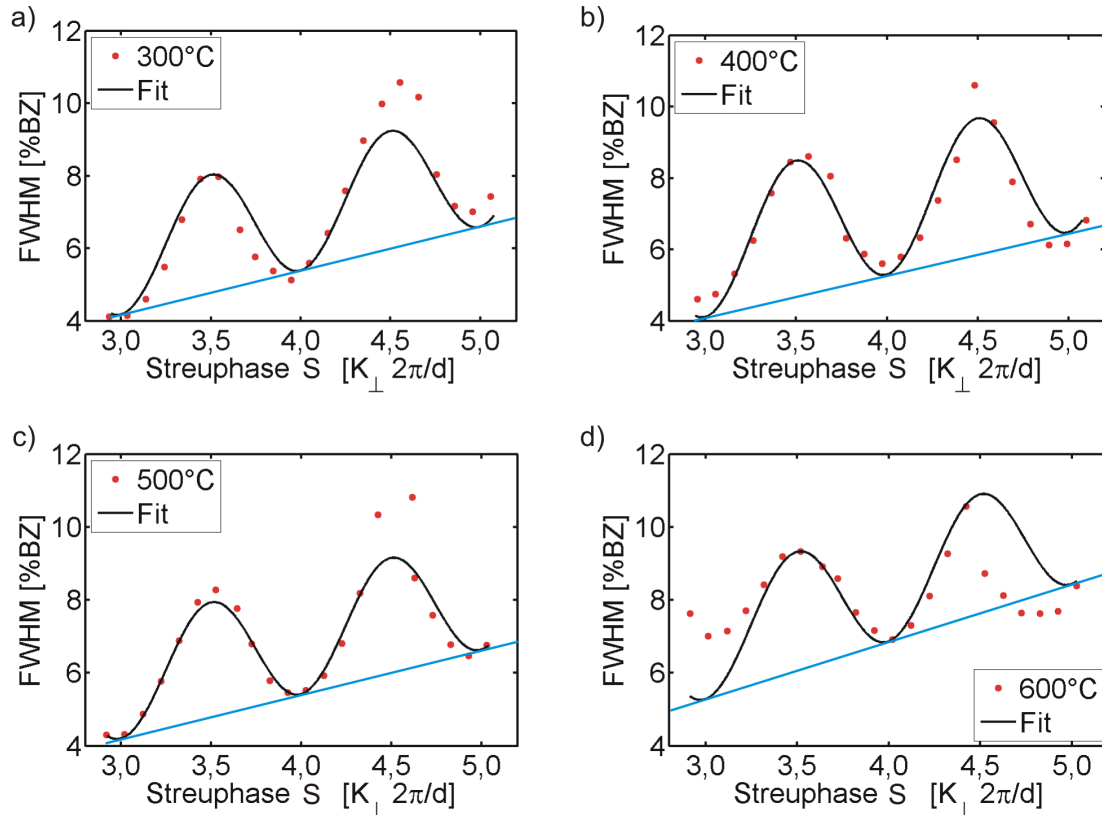


Abbildung 6.8: Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile gegen die Streuphase für Temperaturen von 300°C bis 600°C . In Schwarz sind die nach Gleichung (2.78) angepassten Kurven eingezeichnet. Die blaue Gerade kennzeichnet den Anstieg der Oszillationen.

Maxima liegen in der Nähe der Gegenphasen, während die Minima im Bereich der In-Phasen zu finden sind. Weiterhin ist ein linearer Anstieg der Oszillation mit fortschreitender Streuphase zu beobachten. Dieser Anstieg wird in Abbildung 6.8 durch eine blaue Linie gekennzeichnet.

Vergleicht man die Messungen bei verschiedenen Temperaturen miteinander, so ist für die ersten drei Temperaturen kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Es fällt jedoch auf, dass nach dem Temperschritt bei 600 °C die Oszillation stark verzerrt ist. Dieser Eindruck verstärkt sich zusätzlich, wenn die Halbwertsbreiten mit Gleichung (2.78) angepasst werden, da die Messdaten des letzten Temperschritts bei höheren Streuphasen stark von der angepassten Kurve abweichen. Außerdem sind die Halbwertsbreiten der Temperschritte von 300 °C bis 600 °C im Bereich von $S = 4,5$ im Vergleich deutlich erhöht. Die Resultate der H(S)-Analyse werden in Abbildung 6.9 wiedergegeben. Der Lagenabstand d (Abb. 6.9 a)) liegt zunächst mit $(3,20 \pm 0,08)$ Å in der Nähe des theoretischen Abstandes der Pr₂O₃-kub Struktur. Während des Tempervorgangs zeichnet sich eine Tendenz zu geringfügig kleineren Werten ab, diese liegen nach den letzten Temperschritten bei $(3,17 \pm 0,10)$ Å. Der Wert der mittleren Terrassenbreite Γ (Abb. 6.9 b)) liegt während des gesamten Vorgangs im Bereich von etwa (20 ± 9) Å.

Dagegen bleibt die Varianz des Mosaikwinkels ϑ (Abb. 6.9 c)) lediglich bis zu einer

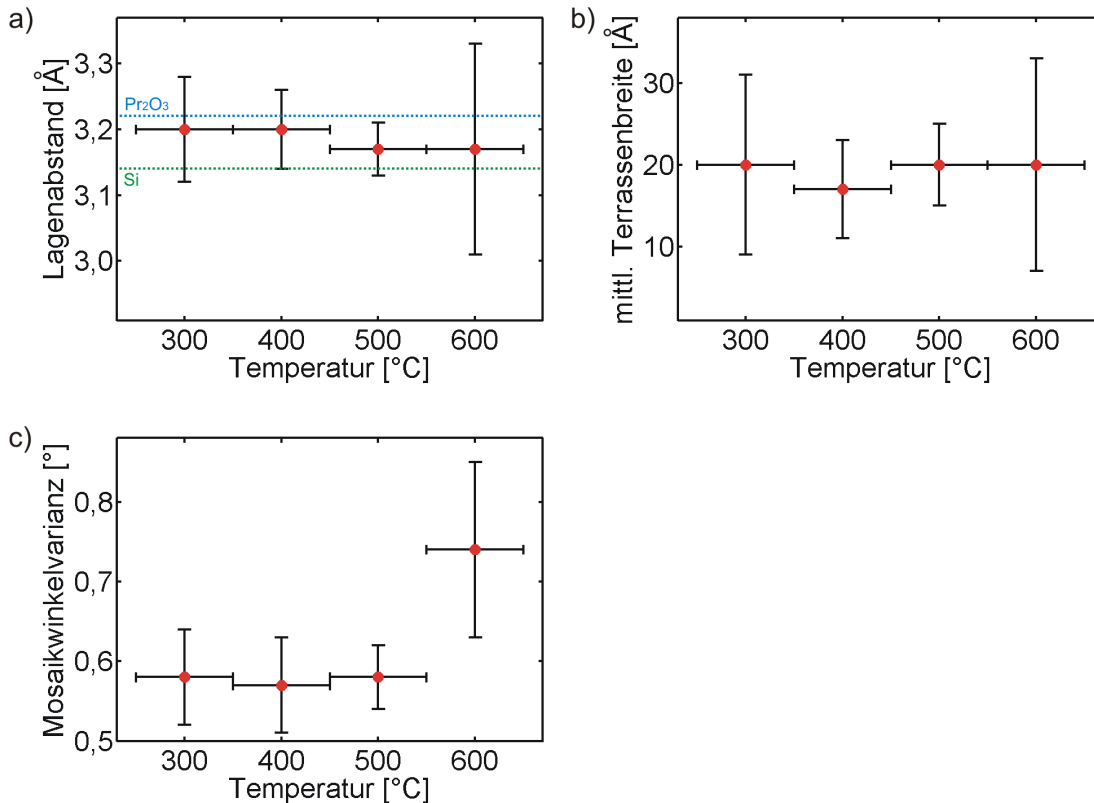


Abbildung 6.9: Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse aufgetragen gegen die Tempertemperatur. In a) sind die theoretischen Werte für die Lagenabstände im Festkörper eingetragen (blau Pr₂O₃-kub, grün Si).

Tempertemperatur von 500 °C um den Wert von $(0,58 \pm 0,05)^\circ$ stabil. Nach dem letzten Temperschritt steigt sie auf $(0,74 \pm 0,11)^\circ$ an.

6.2.2 Analyse der zusätzlichen Reflexe

Die Betrachtung der zusätzlichen Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone bildet den Abschluss der Messungen an der $[N_2\ 5NM]$ -Probe. Abbildung 6.10 zeigt dabei das Verhalten des Reflexes bezogen auf die auf den Hintergrund normierte Intensität, die Halbwertsbreite und die Position relativ zum zentralen Reflex.

Die normierte Intensität (Abb. 6.10 a)) steigt im Zuge des Tempervorgangs zunächst nur leicht an, um dann nach den Temperschritten bei 550 °C und 600 °C stärker zuzunehmen. Die Halbwertsbreite des Reflexes (Abb. 6.10 b)) zeigt währenddessen keine klare Tendenz und streut um einen Wert von 9 % BZ.

Auch die Position des Reflexes (Abb. 6.10 c)) unterliegt keinem Trend. Nach der Korrektur der Position zu kleineren Werten (Korrekturfaktor 5,8 %) schwankt sie meist leicht unterhalb des theoretisch angenommen Wertes für die Pr_2O_3 -kub Struktur von 24,4 %BZ. Lediglich nach dem Tempern bei 550 °C liegt die Position geringfügig oberhalb des theoretischen Wertes.

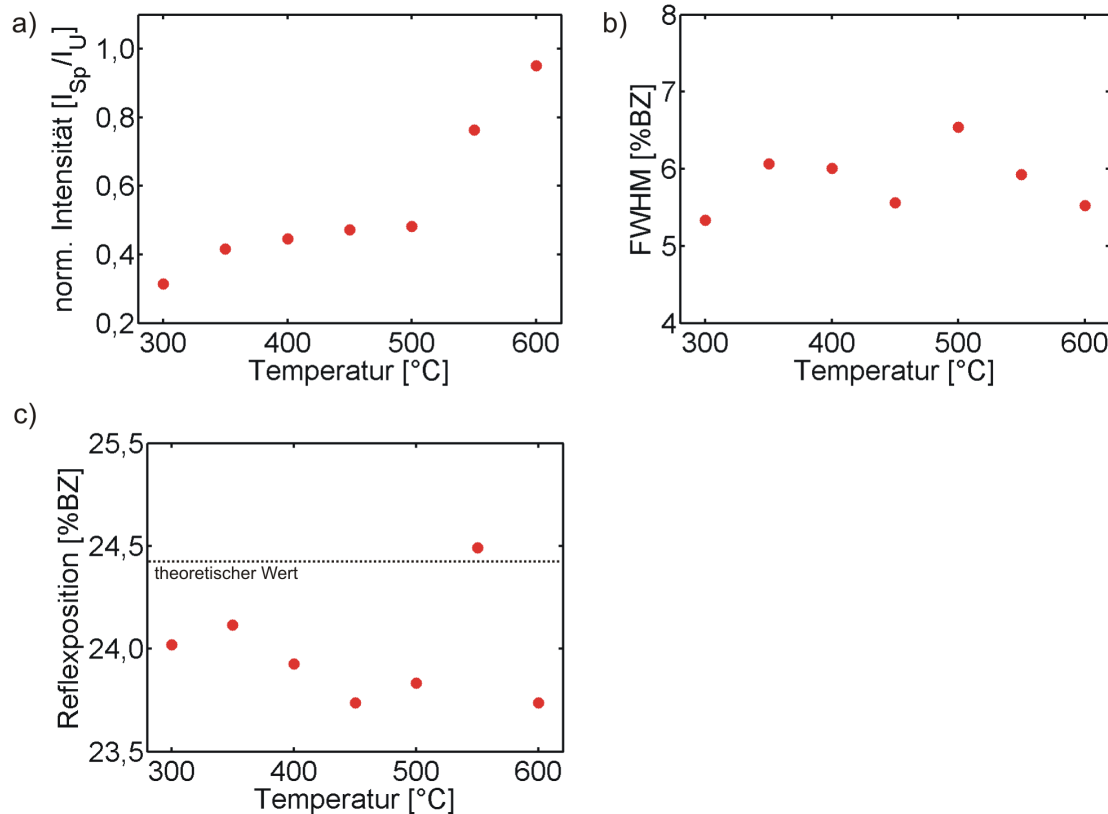


Abbildung 6.10: Verhalten der zusätzlichen Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone. Die Intensität ist auf den Hintergrund normiert, und in c) ist die theoretisch zu erwartende Position des Reflexes für die Pr_2O_3 -kub Struktur gekennzeichnet.

6.2.3 Diskussion der Messungen

Die dreizählige Symmetrie, welche bei der Analyse der zweidimensionalen Beugungsbilder beobachtet wird, ist typisch für die (111)-Ebene von kubischen Gittern. Dies deutet daher auf kubisches Pr₂O₃ an der Oberfläche hin, welches in [111]-Richtung auf das Substrat aufgewachsen ist. Die schwächer ausgeprägten Reflexe an den Positionen einer sechszähligen Symmetrie werden von der nächst tieferen Lage des kubischen Gitters erzeugt, welche um 60° gegenüber der ersten verdreht ist. Das SPA-LEED kann diese und einige Lagen darunter noch erfassen.

Die zusätzlichen Reflexe, welche im Zuge des Temperexperiments immer deutlicher werden und schließlich eine (4x4)-Struktur im Beugungsbild erzeugen, können ebenfalls auf die Pr₂O₃-kub Struktur zurückgeführt werden. Der Abstand dieser Reflexe beträgt im reziproken Raum ein Viertel des Abstandes der Nebenreflexe zum zentralen Reflex. Da die Beugungsbilder auf die (1x1)-Struktur des Silizium-Substrats geeicht werden, ist die Oberflächeneinheit zelle des Oxides im realen Raum viermal so groß wie die Einheitszelle der unrekonstruierten Silizium(111)-Oberfläche. Sie liegt somit im Bereich der theoretischen Größe der Einheitszelle der Pr₂O₃-kub (111)-Oberfläche ($a = 15,77 \text{ \AA}$). Eine genauere Betrachtung der Einheitszellengröße erfolgt im späteren Verlauf der Diskussion. Die Zunahme der Reflexe und deren Intensität spricht ferner für eine fortschreitende Entwicklung der Pr₂O₃-kub Struktur während des Temperexperiments.

Die eindimensionalen Linescans durch die erste Brillouin-Zone (Abb. 6.7) stützen diese Aussage, jedoch scheint sich die Pr₂O₃-kub Struktur erst nach dem Tempereschritt bei 500°C stärker zu entwickeln. Die Vergrößerung der Brillouin-Zone nach 400°C kann als Ausreißer angesehen werden, da die Verschiebung zu stark für einen Oberflächeneffekt ist und in keiner weiteren Messung beobachtet wird. Als Grund ist ein falscher Abstand der Probe zum SPA-LEED-System anzunehmen, was zu der Vergrößerung des Beugungsbildes führen kann.

Wird die Probe höher als 600°C getempert, spricht das Verschwinden der (4x4)-Reflexe und die starke Verbreiterung des Hauptreflexes für eine Dissoziation der Oxidschicht. Nach dem Tempern bei 900°C scheint die Dissoziation abgeschlossen zu sein. Das zu beobachtende Beugungsbild mit den koexistierenden (2x2) bzw. (2x1) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/R30^\circ$ Überstrukturen (Abb. 6.6b)) ist auf die Bildung von Submonolayer-Bedeckungen von metallischem Praseodym auf dem Silizium-Substrat zurückzuführen [35]. In Referenz [35] wird außerdem gezeigt, dass nach längerem Tempern von Pr₂O₃-hex Filmen bei hohen Temperaturen (780°C) kein Praseodymoxid auf der Oberfläche verbleibt. Die in dieser Arbeit untersuchten Pr₂O₃-kub Filme scheinen daher hitzebeständiger zu sein, da eine Temperatur von 900°C erforderlich ist, um identische Strukturen beobachten zu können.

Trotzdem werden die Proben im weiteren Verlauf nicht über 600°C getempert, da zum einen die Unsicherheit bei der Bestimmung der tatsächlichen Temperatur sehr groß ist und zum anderen der Temperaturgradient auf der Probe für zusätzliche Unsicherheit sorgt. Der Dissoziationsprozess ist schon nach dem Tempern auf 800°C weit fortgeschritten und die Abbildung 6.6 a) spricht für eine um etwa 100°C höhere Temperatur in der linken oberen Ecke. Hier ist der Elektronenstrahl in einen Bereich auf der Probe gewandert, in dem das Beugungsbild vergleichbar mit dem nach dem

Tempern bei 900 °C ist. Daher sinkt die Wahrscheinlichkeit deutlich, eine stabile Oberfläche bei 700 °C zu messen.

Die Profilanalyse beschränkt sich auf die Betrachtung der Halbwertsbreite des zentralen Reflexes. Das Fehlen eines Spitze-Schulter Verhaltens verhindert die G(S)-Analyse und deutet auf eine unendlich raue Oberfläche in vertikaler Richtung hin ($\Delta \rightarrow \infty$). Da die Spitze sogar während der In-Phase nicht zu beobachten ist, kann ebenfalls von einer hohen Punktdefektdichte auf der Oberfläche ausgegangen werden.

Die Oszillationen der Halbwertsbreiten während des Tempervorgangs werden durch Terrassenstufen mit mono-atomaren Stufenhöhen verursacht. Mosaik auf der Oberfläche sind dagegen der Auslöser für den linearen Anstieg der Halbwertsbreiten-Oszillation. Ein Vergleich der Werte mit den Mosaikwinkeln des Substrats zeigt, dass die Verkippungen an der Oberfläche des Oxids um den Faktor 22 größer sind, daher ist der Einfluss des Substrats nur gering. Die Mosaik entstehen somit wahrscheinlich durch Verspannungen beim Wachstum des Oxidfilms.

Die Ergebnisse der weiteren Analyse (Abb. 6.9) sprechen für eine konstante laterale Rauigkeit bis zum Temperschnitt von 500 °C, danach nimmt sie aufgrund der höheren Mosaikwinkelvarianz zu, während die mittlere Terrassenbreite stabil bleibt. Die Schichtdicke scheint nach dem Tempervorgang bei 500 °C leicht abzunehmen. Dies könnte ein Verspannungseffekt in der Oberflächeneinheit zelle sein, aber auch durch Messfehler verursacht werden.

Die größere Abweichung der Messdaten von den Anpassungskurven im Streuphasenbereich von 4,5 ist durch die geringe Intensität des Reflexes während dieser Gegenphase und das damit verbundene schlechte Signal-zu-Rauschverhältnis zu erklären. Die verzerrte Oszillation der Halbwertsbreite nach dem letzten Temperschnitt, insbesondere bei höheren Energien, ist schwieriger zu deuten. Eine Erklärung könnte die beginnende Dissoziation des Oxidfilmes durch zu hohe Temperaturen sein.

Die Betrachtung der zusätzlichen Reflexe neben dem Hauptreflex ermöglicht Aussagen über die Größe der Oberflächeneinheit zelle und somit über die Struktur des Oxidfilmes. Weiterhin kann das Verhalten von Domänen mit dieser Struktur in Bezug auf Größe und Anzahl während des Temperexperiments betrachtet werden. Wie die Fehlerbetrachtung (siehe Anhang C) vermuten lässt, unterliegt die Reflexposition keinem Trend, auch der Ausreißer nach dem Tempern bei 550 °C kann durch falsche Positionierung der Probe erklärt werden. Setzt man den gemittelten Wert der Reflexpositionen in Beziehung zum Beugungsbild des Silizium-Substrats, so berechnet sich die Oberflächeneinheit zelle zu $(16,0 \pm 3,2) \text{ \AA}$ und liegt im Bereich der theoretischen Einheit zelle der Pr_2O_3 -kub Struktur von $15,77 \text{ \AA}$.

Der Verlauf der normierten Intensität und der Halbwertsbreite dieser Reflexe legt nahe, dass die Domänen mit einer klaren Pr_2O_3 -kub Struktur während des Temperexperiments anfangs leicht und nach dem Tempern bei 500 °C stärker zunehmen. Die Größe der Domänen bleibt jedoch nahezu stabil.

6.3 Messungen an der Probe [N₂ 10NM]

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Probe [N₂ 10NM] präsentiert. Aufgrund des Temperns in Stickstoff während der Herstellung soll sie eine 10 nm dicke Schicht mit Pr₂O₃-kub Phase aufweisen. In Abbildung 6.11 sind dabei zunächst die zweidimensionalen Beugungsbilder während des Temperexperiments mit Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C zu sehen. Die Streuphase liegt jeweils bei $S \cong 4,0$. Nach dem Tempern bei 300 °C sind sowohl die Reflexe der dreizähligen als auch der sechszähligen Struktur zu erkennen. Die Reflexe der sechszähligen Struktur sind dabei schwächer ausgeprägt.

Bei einem Viertel der Brillouin-Zone relativ zur unrekonstruierten Siliziumoberfläche treten zusätzliche Reflexe auf, welche in einer dreizähligen Symmetrie angeordnet sind. Im Zuge des Temperexperiments bilden weitere Reflexe im Beugungsbild andeutungsweise eine (4x4)-Struktur, wobei das Beugungsbild nach dem Tempern bei 600 °C relativ verrauscht erscheint.

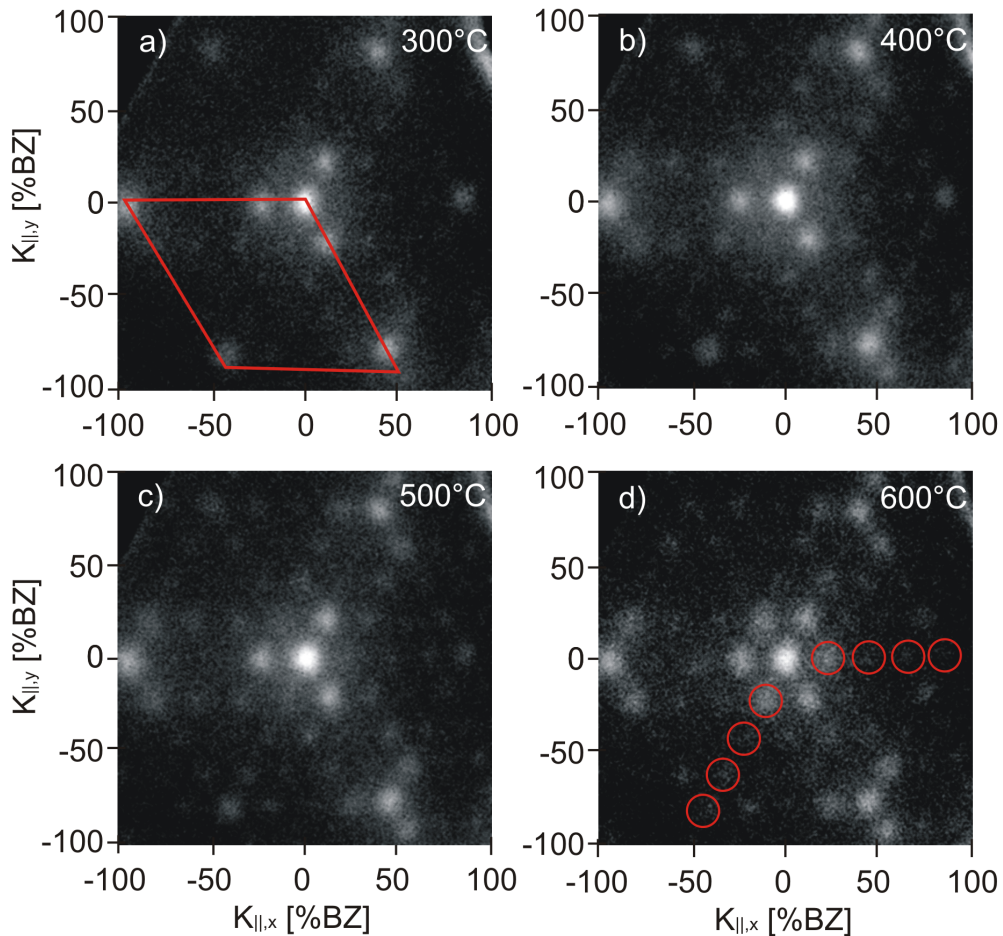


Abbildung 6.11: Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$. In a) ist die Oberflächeneinheit zelle des Silizium-Substrats rot eingezeichnet, hieran werden die Reflexpositionen geeicht. In d) kennzeichnen die Kreise die Reflexe der Pr₂O₃(111)(4x4)-Struktur.

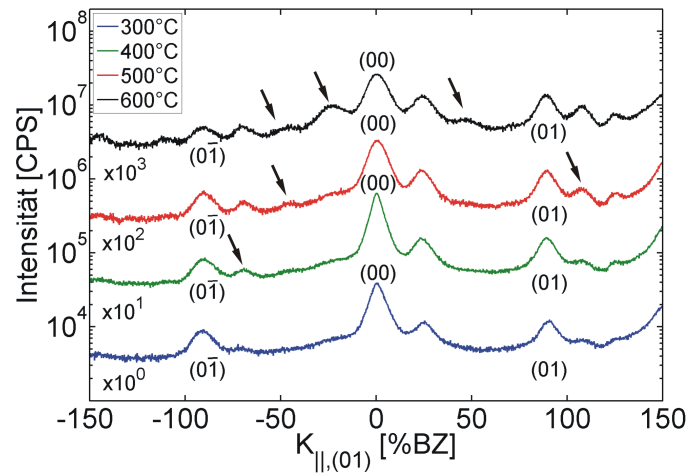


Abbildung 6.12: Eindimensionale Messungen in die $[01]$ -Richtung für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile deuten auf Reflexe, die während des Temperprozesses entstehen.

Die entstehenden Reflexe sind während des gesamten Experiments relativ breit und scheinen sich nach dem Tempern bei 600°C weiter zu verbreitern (Abb. 6.11 d)). Die eindimensionalen Messungen durch die Brillouin-Zone in $[01]$ -Richtung zeigen bei 300°C zunächst nur einen zusätzlichen Reflex rechts des Hauptreflexes und schwächere jeweils rechts der Nebenreflexe (Abb. 6.12). Während des weiteren Temperns entstehen in dieser Richtung erst nach 500°C deutlich ausgeprägte, zusätzliche Reflexe innerhalb der Brillouin-Zone. Nach dem letzten Tempersschritt sind erstmals drei Reflexe in Richtung $[0\bar{1}]$ zwischen dem Haupt- und dem Nebenreflex eindeutig zu erkennen.

Die Intensität des Reflexes rechts neben dem Hauptreflex nimmt im Zuge des Temperexperiments zu, dies gilt auch für diejenigen rechts der Nebenreflexe. Der Haupt-

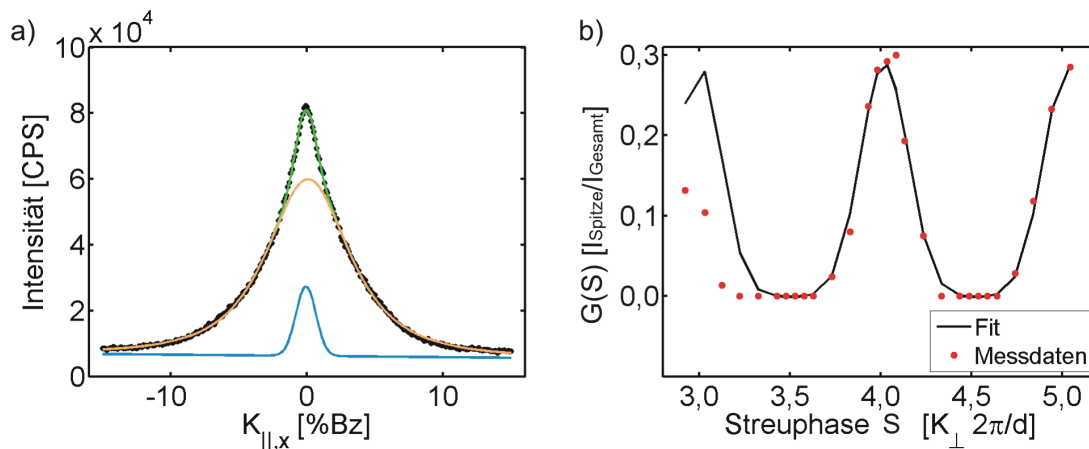


Abbildung 6.13: a) zeigt die Fitfunktionen des zentralen Reflexes nach dem Tempern bei 400°C ($S \cong 4,0$). Die Gaußfunktion für die zentrale Spitze ist blau, die Lorentzfunktion für die Schulter orange und die Gesamtfunktion grün eingezeichnet. b) zeigt die entsprechende angepasste $G(S)$ -Kurve.

reflex scheint dagegen nach dem Tempern bei 400 °C ein Intensitätsmaximum zu besitzen, welches danach absinkt. Ferner nimmt dessen Halbwertsbreite nach den letzten beiden Temperschritten jeweils deutlich zu.

6.3.1 Profilanalyse des zentralen Reflexes

Die Analyse der Reflexprofile nach den Temperschritten bei 300 °C, 500 °C und 600 °C erfordern eine Anpassung mit nur einer Lorentzfunktion (siehe Anhang B). Nach dem Tempern bei 400 °C zeigen die Profile jedoch in der Nähe der In-Phasen das Auftreten einer zentralen Spitze (Abb. 6.13 a)). In diesem Fall ist eine G(S)-Analyse der Reflexprofile möglich. Die entsprechende G(S)-Kurve ist in Abbildung 6.13 b) zu sehen. Auffällig ist, dass der G(S)-Wert nur in der Nähe der In-Phase ungleich null ist, weiterhin erreicht er lediglich einen maximalen Wert von 0,3.

Wird die Kurve nach Gleichung (2.45) mit gaußförmigen Funktionen angepasst, so beschreiben sie den Verlauf der G(S)-Kurve im Bereich von $S = 4,0$ und $S = 5,0$ relativ genau. Bei $S = 3,0$ sind die Werte der G(S)-Kurve jedoch erheblich niedriger, als es die angepasste Kurve vorgibt. Die Halbwertsbreite der angepassten Kurve ergibt nach Gleichung (2.46) eine RMS-Rauigkeit von $\Delta = 0,44$.

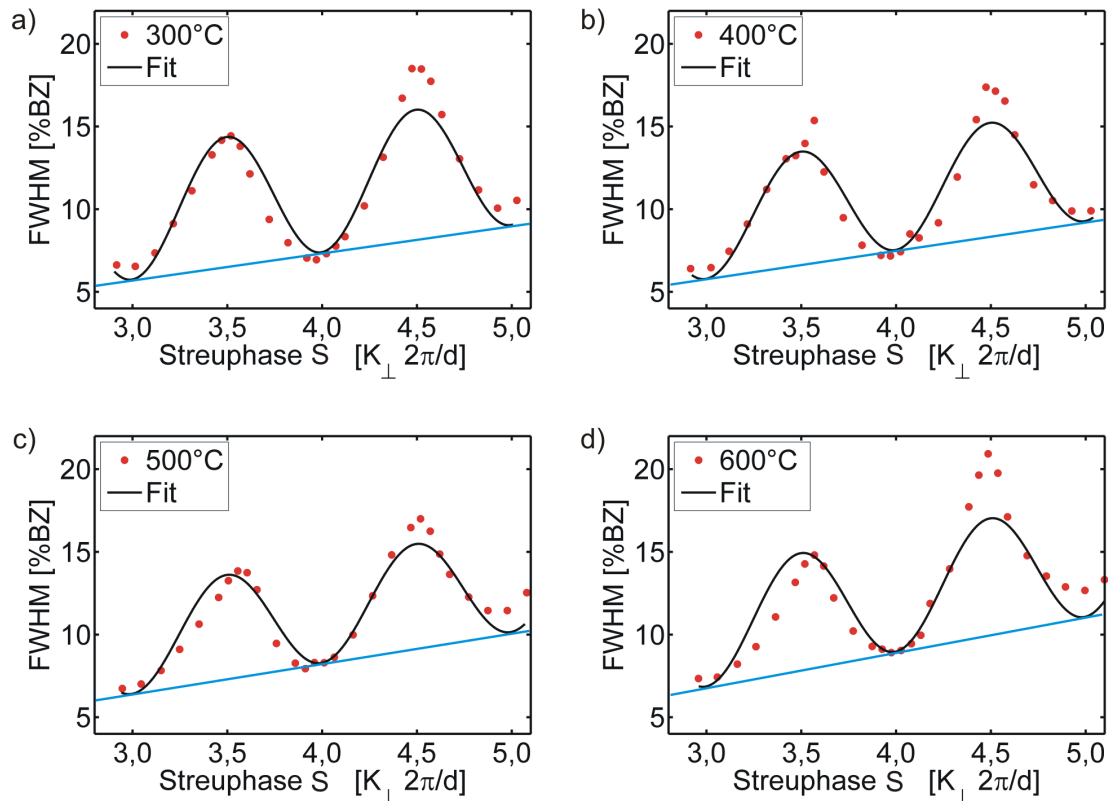


Abbildung 6.14: Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile gegen die Streuphase für Temperaturen von 300 °C bis 600 °C. In Schwarz sind die nach Gleichung (2.78) angepassten Kurven eingezeichnet. Die blaue Gerade kennzeichnet den Anstieg der Oszillationen.

Das Verhalten der Halbwertsbreiten während des Temperexperiments im Streuphasenbereich von $S = 2,9$ bis $5,0$ ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Die Oszillationen der Halbwertsbreiten mit Maxima während der Gegenphasen und Minima während der In-Phasen sind erneut für alle Temperschnitte zu beobachten. Dies gilt auch für die Halbwertsbreite der Schulter, welche nach dem Schritt bei 400 °C betrachtet wird. Ein Anstieg der Oszillation kann ebenfalls bei allen Messungen ausgemacht werden. Der Vergleich der Messungen zeigt keine signifikanten Unterschiede der Daten während des Temperexperiments und die Anpassung nach Gleichung (2.78) beschreibt die Messungen in allen Fällen relativ genau. Lediglich im Bereich von $S = 4,5$ sind die Daten deutlich gegenüber der Anpassungsfunktion erhöht.

Abbildung 6.15 stellt die Ergebnisse der H(S)-Analyse dar. Der Lagenabstand d steigt nach Abbildung 6.15 a) scheinbar linear mit fortschreitender Tempertemperatur an. Dabei liegt er mit $d = (3,15 \pm 0,06)\text{ Å}$ nach dem ersten Temperschnitt in der Nähe des theoretischen Lagenabstands des Silizium-Substrats und nach dem letzten Schritt im Bereich des Abstandes der Pr_2O_3 -kub Struktur.

Die mittlere Terrassenbreite schwankt während des Tempervorgangs um einen Wert von $\Gamma = (9 \pm 4)\text{ Å}$ und bleibt damit unter den Temperbedingungen relativ stabil. Im Zuge der ersten zwei Temperschnitte steigt auch die Mosaikwinkelvarianz nur leicht an, um dann nach dem Tempern bei 500 °C stärker anzusteigen. Nach Abschluss

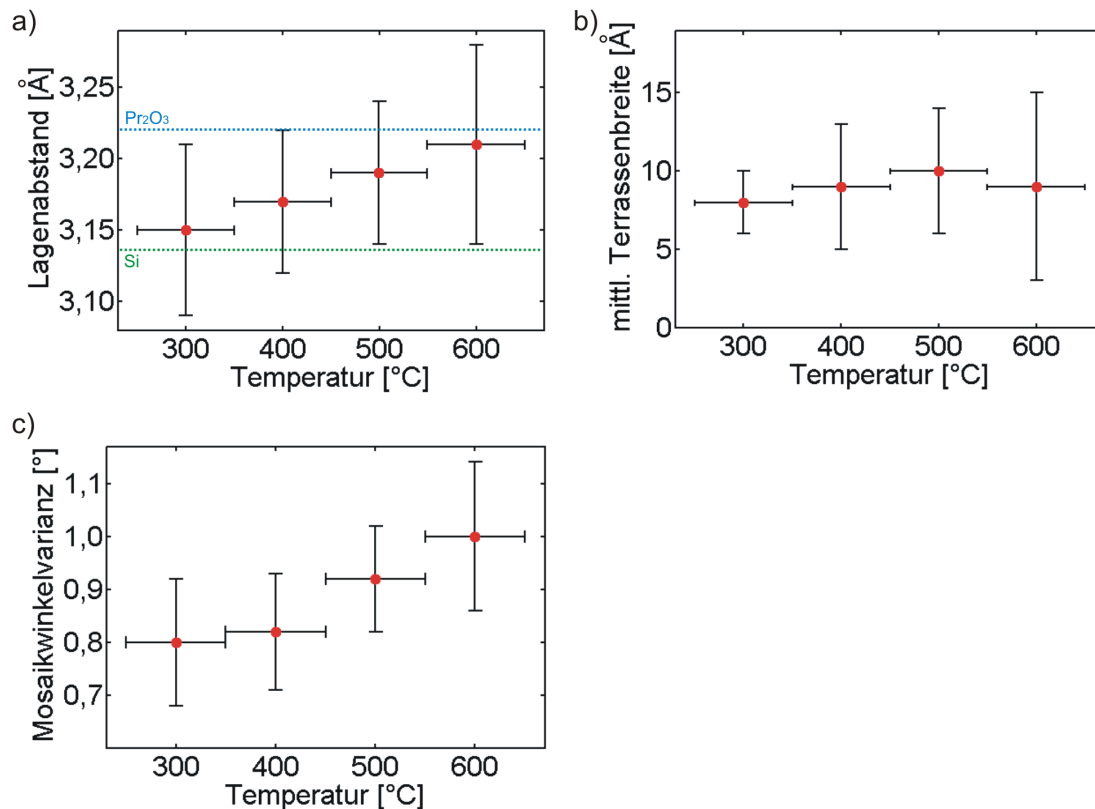


Abbildung 6.15: Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse aufgetragen gegen die Tempertemperatur. In a) sind die theoretischen Werte für die Lagenabstände im Festkörper eingetragen (blau Pr_2O_3 -kub, grün Si).

des Temperexperiments beträgt die Mosaikwinkelvarianz $\vartheta = (1,01 \pm 0,14)^\circ$.

6.3.2 Analyse der zusätzlichen Reflexe

Das in Abbildung 6.16 gezeigte Verhalten der normierten Reflexintensität bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone offenbart einen geringen Abfall nach dem Tempern bei 350 °C. Im weiteren Tempverlauf steigt die Intensität wieder an, um nach dem Tempern bei 600 °C vergleichsweise stark zuzunehmen.

Die Halbwertsbreite zeigt eine ähnliche Tendenz. Nachdem sie zunächst abnimmt, steigt sie im Laufe des Tempverns kontinuierlich an. Die Werte liegen dabei zwischen 10 %BZ und 11 %BZ. Die Position des Reflexes schwankt während des Experiments verhältnismäßig stark um einen Wert von etwa 22,5 %BZ und bleibt dabei immer deutlich unterhalb der theoretisch erwarteten Position für die Pr₂O₃-kub Struktur. Die Korrektur aufgrund der Beugungsbild-Verzerrung beläuft sich wieder auf 5,8 % der gemessenen Position in Richtung kleinerer Werte.

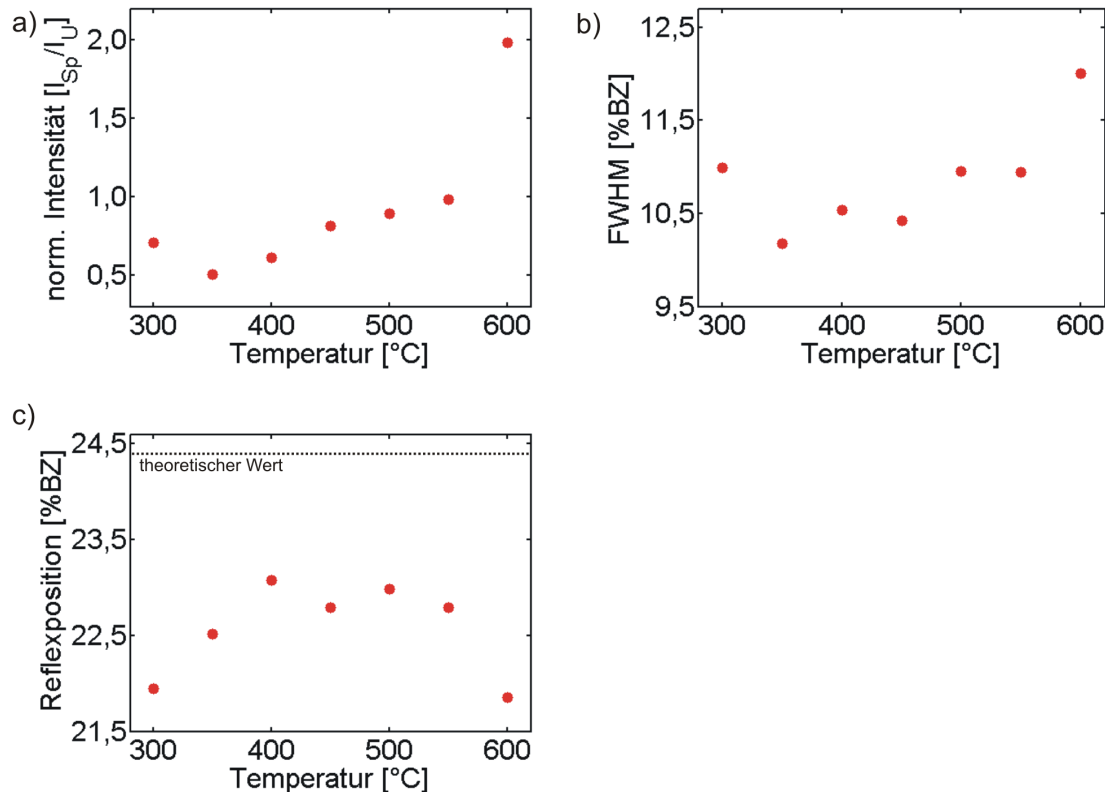


Abbildung 6.16: Verhalten der zusätzlichen Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone. Die Intensität ist auf den Hintergrund normiert und in c) ist die theoretisch zu erwartende Position des Reflexes für die Pr₂O₃-kub Struktur gekennzeichnet.

6.3.3 Diskussion der Messungen

Das Beugungsbild der Probe [N_2 10NM] mit einer erwarteten 10 nm dicken Schicht aus kubischem Pr_2O_3 zeigt zu Beginn des Temperexperiments sowohl die ausgeprägten Reflexe einer dreizähligen Symmetrie, als auch schwächere Reflexe, die der unteren Lage zugeordnet werden können (wie im Abschnitt 6.2.3 beschrieben). Dies zeigt, dass sich zu Beginn des Temperexperiments eine kubische Struktur an der Oberfläche und in den ersten Lagen darunter befindet.

Zusätzliche Reflexe mit dreizähliger Symmetrie befinden sich bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone. Diese können wie zuvor einer Pr_2O_3 -kub Struktur zugeordnet werden, da sie im Laufe des Temperexperiments eine (4x4)-Struktur ausbilden. Sie ist hier jedoch nur andeutungsweise zu erkennen und weist daher auf eine eher schlecht geordnete Oberfläche hin, dies gilt insbesondere nach dem Tempern bei 600 °C. Trotzdem sprechen die zusätzlich auftretenden Reflexe dafür, dass sich die Pr_2O_3 -kub Struktur an der Oberfläche im Zuge des Temporns immer weiter herausbildet.

Dieses wird auch durch die eindimensionalen Messungen der ersten Brillouin-Zone (Abb. 6.12) bestätigt. Die Zahl der Reflexe und deren Intensität nimmt während des Tempervorgangs zu, wobei sich die (4x4)-Struktur erst bei einer Temperatur ab 500 °C stärker zu entwickeln scheint.

Da die Reflexprofile lediglich nach dem Tempern bei 400 °C ein Spitze-Schulter-Verhalten im Bereich der In-Phase zeigen, beschränkt sich die G(S)-Analyse auf diese Messung. Punktdefekte an der Oberfläche reduzieren die Intensität der zentralen Spitze während der In-Phase, daher deutet schon die Existenz einer zentralen Spitze auf die Abnahme der Punktdefekte relativ zu den anderen Messungen hin. Das Maximum der G(S)-Kurve erreicht jedoch lediglich einen Wert von 0,3. Daher scheint die Intensität der Spitze relativ zur Intensität der diffus gestreuten Elektronen stark reduziert. Es ist also weiterhin von einer großen Anzahl an Punktdefekten auszugehen. Die berechnete RMS-Rauigkeit von $\Delta = 0,44$ spricht ebenfalls für eine zwar verminderte, aber trotzdem hohe Oberflächenrauigkeit in vertikaler Richtung. Da sich die G(S)-Kurve allerdings im Bereich von niedrigen Streuphasen nicht anpassen lässt, ist eine quantitative Analyse der G(S)-Kurve stark fehlerbehaftet. Für die anderen Temperschritte kann wieder von einer unendlich rauen Oberfläche in vertikaler Richtung mit hoher Punktdefektdichte ausgegangen werden.

Die Daten der Halbwertsbreitenanalyse zeigen nach jedem Temperschritt Oszillationen der Werte, die auf Terrassenstufen mit mono-atomaren Stufenhöhen hinweisen. Des Weiteren kann bei allen Messungen ein linearer Anstieg der Oszillation aufgrund von Mosaiken an der Oberfläche beobachtet werden. Während des Tempervorgangs scheint die laterale Rauigkeit bis zu einer Temperatur von 400 °C relativ stabil zu sein, da sowohl die mittlere Terrassenbreite als auch die Mosaikwinkelvarianz nur geringfügig zunehmen. Nach dem Temperschritt bei 500 °C nimmt die Rauigkeit jedoch aufgrund der erhöhten Mosaikwinkelvarianz stärker zu. Die mittlere Terrassenhöhe bleibt weiterhin stabil. Auch hier ist die Mosaikwinkelvarianz nicht auf das Substrat zurückzuführen, da die Varianz um den Faktor 26 höher liegt.

Der Lagenabstand nimmt im Laufe des Temperexperiments augenscheinlich linear zu. Dies kann auf die Reduktion von Verspannungseffekten in der Oberflächenein-

heitszelle zurückzuführen sein, da sich der Lagenabstand in Richtung des theoretischen Werts für den Festkörper bewegt.

Ein Blick auf die gut ausgeprägten Reflexe der (4x4)-Struktur bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone zeigt, dass die Anzahl der Domänen dieser Struktur zu Beginn des Tempervorgangs abnimmt, während deren Größe leicht zunimmt. Dies könnte für einen Abbau von Praseodym-Hydroxid-Verbindungen sprechen, wobei zwei gegenläufige Prozesse stattfinden. Durch den Abbau der Verbindungen werden zunächst einige Bereiche an der Oberfläche strukturell verändert, im Zuge dessen nimmt die Größe der Domänen, in denen dieser Prozess abgeschlossen ist, leicht zu. Im weiteren Verlauf steigt die Domänenzahl erneut, während deren Größe immer weiter abnimmt. Dies spricht für eine Entwicklung der Struktur bei gleichzeitiger Aufrauung der Oberfläche und verstärkt sich nach den Tempern bei 500 °C. Das Tempern bei 600 °C verursacht augenscheinlich einen Sprung in der Zunahme der Domänen und in der Abnahme der Domänengröße.

Die Größe der Oberflächeneinheit zelle zeigt während des Temperns keine Tendenz, dies ist wahrscheinlich auf den Fehler bei der Positionsbestimmung zurückzuführen. Daher wird die gemittelte Position wieder in Relation zum Beugungsbild des Silizium-Substrats gesetzt. Es ergibt sich eine Einheitszellengröße von $(17,0 \pm 3,4) \text{ \AA}$, diese liegt im Bereich der theoretischen Oberflächeneinheit zelle der Pr₂O₃-kub Struktur. Es kann somit von dieser Struktur an der Oberfläche ausgegangen werden.

6.4 Messungen an der Probe [O₂ 5NM]

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Probe [O₂ 5NM] vorgestellt. Deren 5 nm dicke Schicht soll nach dem Tempern in Sauerstoff eine kubische PrO₂ Struktur besitzen. Die in Abbildung 6.17 gezeigten zweidimensionalen Beugungsbilder nach den Tempereschritten im UHV bei 300 °C bis 600 °C weisen dabei relativ scharfe Reflexe auf. Diese können einer dreizähligen Symmetrie zugeordnet werden, wobei außerdem schwächere Reflexe an Positionen einer sechszähligen Symmetrie auszumachen sind.

Bei etwa einem Viertel der auf das Silizium-Substrat geeichten Brillouin-Zone sind weitere Reflexe mit dreizähliger Symmetrie zu erkennen. Im Laufe des Temperexperiments erscheinen darüber hinaus weitere Reflexe innerhalb der Brillouin-Zone, eine (4x4)-Struktur ist jedoch auch nach dem Tempern bei 600 °C nur andeutungsweise zu erkennen. Lediglich die eindimensionalen Messungen in [01]-Richtung zeigen,

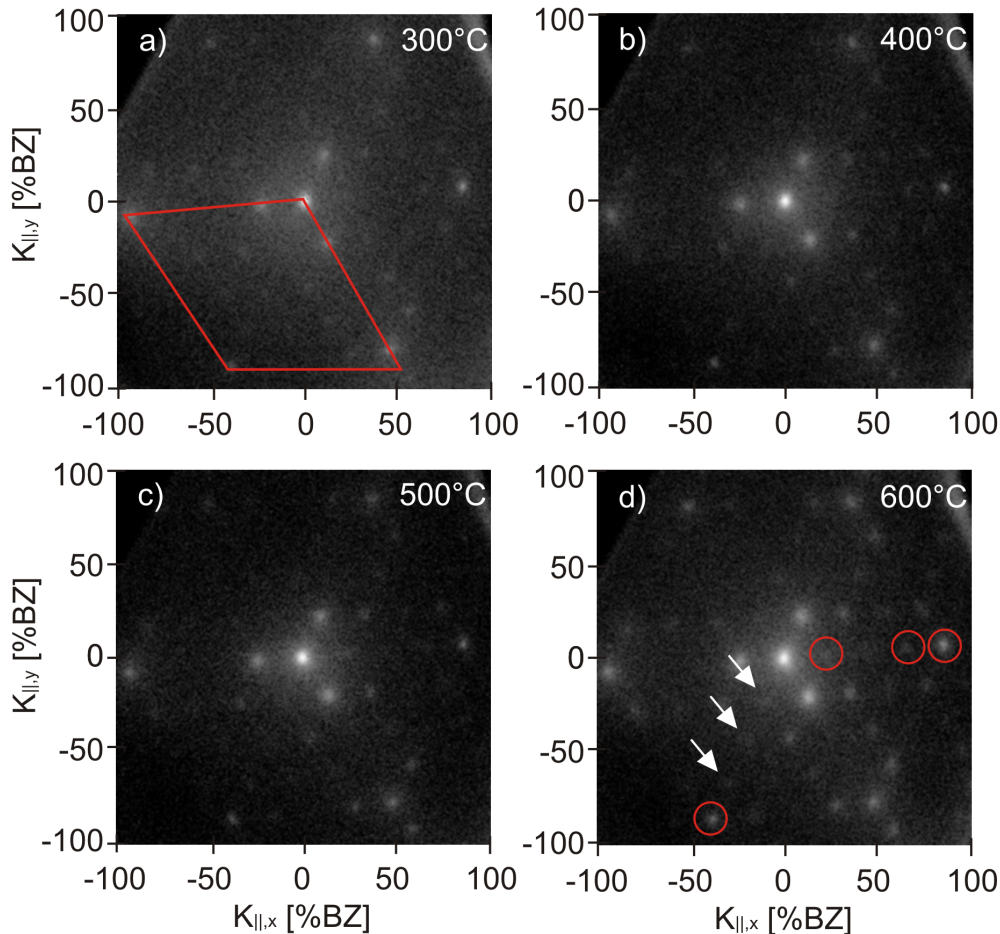


Abbildung 6.17: Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$. In a) ist die Oberflächeneinheit des Silizium-Substrats rot eingezeichnet, hieran werden die Reflexpositionen geeicht. In d) kennzeichnen die Kreise die Reflexe der Pr₂O₃(111)(4x4)-Struktur. Weiße Pfeile zeigen auf sehr schwach ausgeprägte Reflexe.

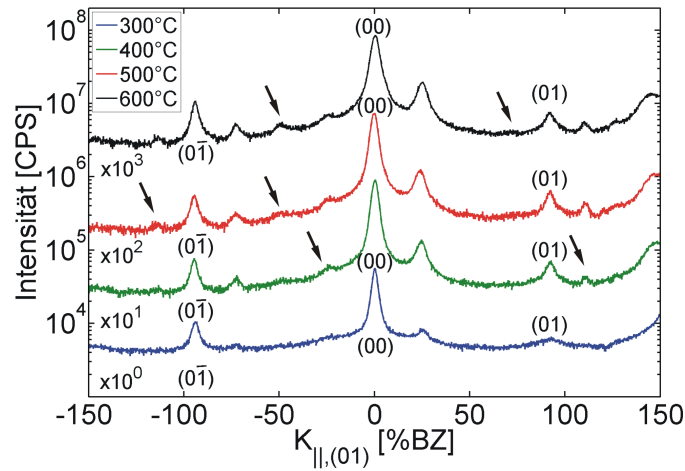


Abbildung 6.18: Eindimensionale Messungen in die [01]-Richtung für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile deuten auf Reflexe, die während des Temperprozesses entstehen.

dass nach dem letzten Tempersschritt zwischen dem $(0\bar{1})$ -Reflex und dem (00) -Reflex tatsächlich drei weitere Reflexe entstanden sind (Abb. 6.18). Dies entspräche in einer Dimension einer (4×4) -Struktur. Es ist außerdem zu erkennen, dass die zusätzlichen Reflexe während des gesamten Temperexperiments gleichmäßig auftreten.

Die Intensität des (00) -Reflexes scheint nach dem Tempern bei 500°C ein Maximum zu besitzen, die des Reflexes bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone steigt dagegen augenscheinlich im Zuge des Tempervorgangs monoton an.

6.4.1 Profilanalyse des zentralen Reflexes

Zur Analyse des zentralen Reflexes werden die Profile aller Tempersschritte mit zwei Lorentzfunktionen angefitet (siehe Anhang B). Da die Profile während des gesamten Temperexperiments ein Spitze-Schulter Verhalten aufweisen, wird zunächst eine $G(S)$ -Analyse durchgeführt. Die berechneten $G(S)$ -Kurven sind in Abbildung 6.19 a) bis d) gezeigt.

Aufgrund der starken Streuung der $G(S)$ -Werte ist dabei in keiner der Kurven eine eindeutige Oszillation zu erkennen. Lediglich im Bereich von $S = 4,0$ ist nach den Tempersschritten von 300°C bis 500°C die Ausbildung eines Maximums zu beobachten. Nach dem Tempern bei 600°C ist selbst dies nicht mehr auszumachen. In der Nähe sämtlicher Gegenphasen bei $S = 4,5$ sinkt der Wert dagegen in allen Messungen sehr stark ab. Aufgrund der Streuung in den Messdaten wird auf das Anpassen der Kurve mit einer Gaußfunktion verzichtet. Der mittlere $G(S)$ -Wert liegt jedoch nach sämtlichen Tempersschritten etwa bei 0,8.

Werden die Halbwertsbreiten der Profile betrachtet, zeigt sowohl die Schulter als auch die zentrale Spitze eine Oszillation der Messdaten. Abbildung 6.20 zeigt die gemessenen Halbwertsbreiten, wobei in a) bis d) die Daten der zentralen Spitze und in f) bis h) die der entsprechenden Schulter zu sehen sind.

In allen Messungen kann außerdem ein linearer Anstieg der Oszillationen beob-

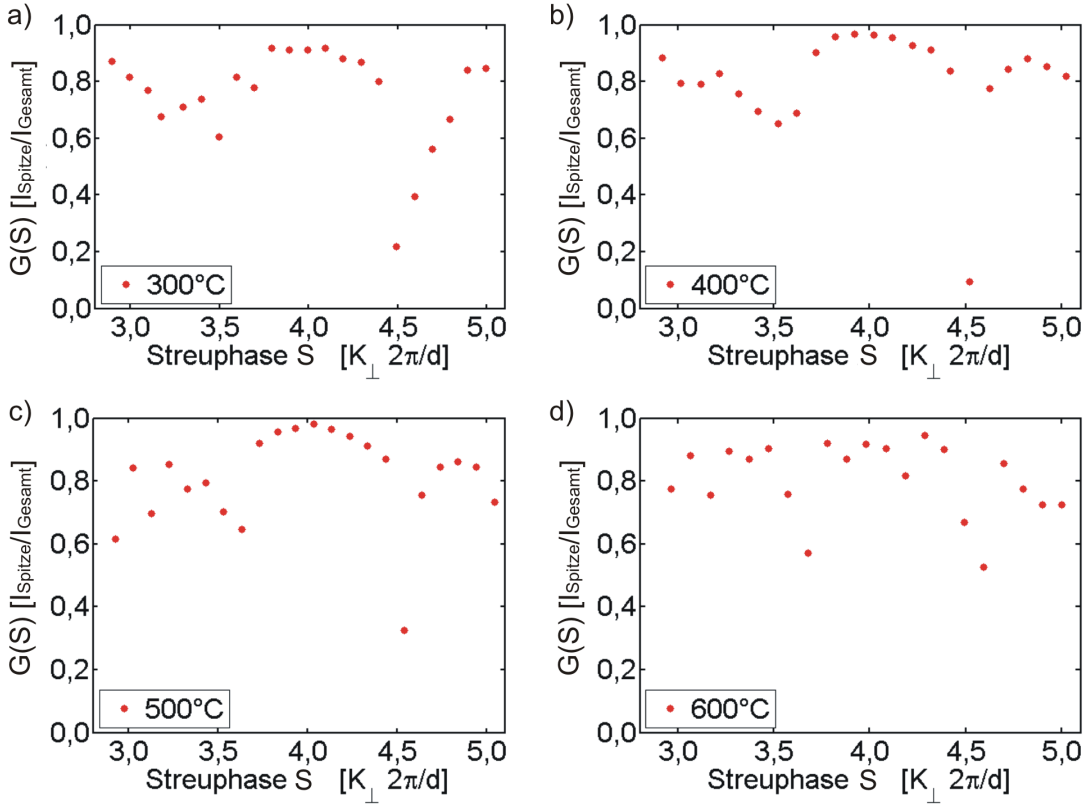


Abbildung 6.19: $G(S)$ -Kurven während des Temperexperiments von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

achtet werden. Eine Untersuchung der Daten im Hinblick auf Abweichungen von den angepassten Kurven zeigt, dass die Spitzen-Halbwertsbreiten nach den Tempereschritten bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Nähe der In-Phase $4,0$ deutlich niedriger als die angepassten Kurven sind. Die Daten der Schulter weichen insbesondere nach dem Tempern bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ von der angepassten Kurve ab. Dies geschieht im Bereich der Gegenphase $S = 4,5$.

In Abbildung 6.21 sind die Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse dargestellt. Zum Vergleich werden die berechneten Daten der zentralen Spitze und der Schulter zusammen gegen die Temperatur aufgetragen. Sie zeigen im Hinblick auf den Lagenabstand ein unterschiedliches Verhalten. So liegt der aus der Schulter ermittelte Lagenabstand mit $(3,20 \pm 0,07)\text{ \AA}$ zunächst in der Nähe des theoretischen Abstandes der Pr_2O_3 -kub Struktur. Während des Tempervorgangs sinkt er jedoch in den Bereich des theoretischen Lagenabstandes der PrO_2 -kub Struktur ab. Nach dem letzten Temperschritt befindet er sich dann mit $d = (3,16 \pm 0,05)\text{ \AA}$ zwischen diesen beiden Werten.

Der Lagenabstand, welcher aus der zentralen Spitze berechnet wird, steigt im Gegensatz dazu während des Experiments monoton an. So liegt er zu Beginn des Tempervorgangs bei $(3,13 \pm 0,10)\text{ \AA}$ und damit nahe des theoretischen Lagenabstandes der PrO_2 -kub Struktur. Am Ende befindet er sich dann mit $d = (3,21 \pm 0,10)\text{ \AA}$ im Bereich des theoretischen Abstandes der Pr_2O_3 -kub Struktur.

Aus beiden Anteilen des Reflexprofils werden unterschiedliche Werte für die middle-

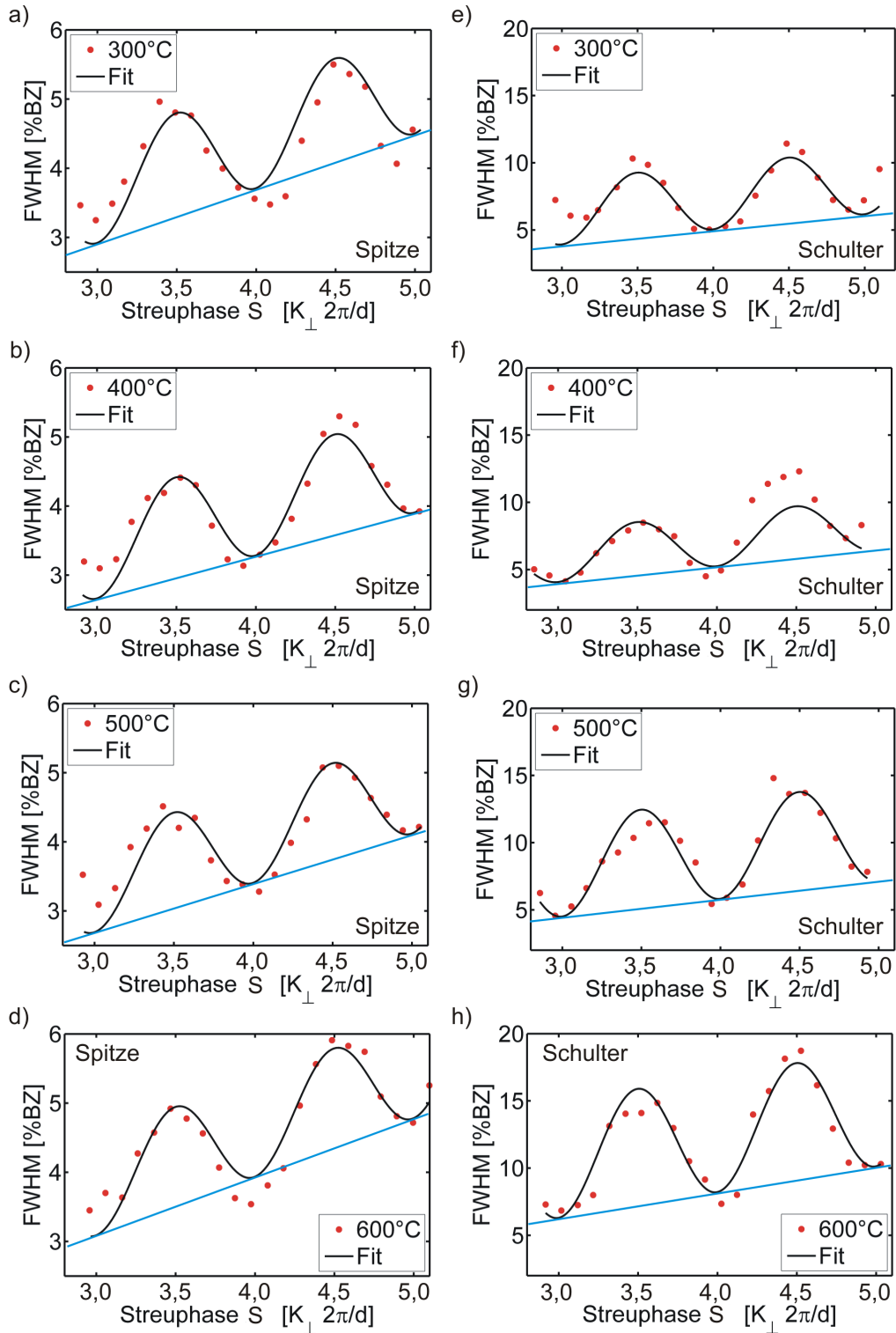


Abbildung 6.20: Halbwersbreiten der angepassten Reflexprofile gegen die Streuphase für Temperaturen von 300°C bis 600°C. Es sind jeweils die Halbwersbreiten für die zentrale Spitze a) - d) und die Schulter e) - h) dargestellt. In Schwarz sind die nach Gleichung (2.78) angepassten Kurven eingezeichnet. Die blaue Gerade kennzeichnet den Anstieg der Oszillationen.

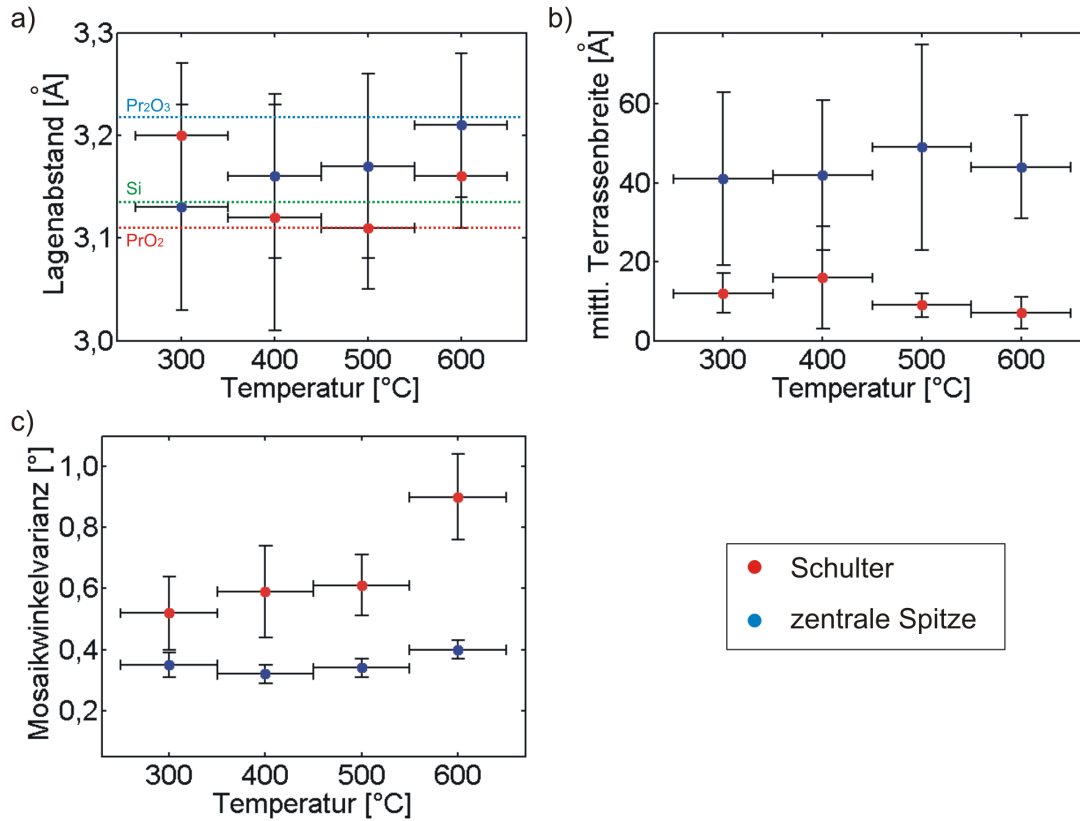


Abbildung 6.21: Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse aufgetragen gegen die Temperatur. In a) sind die theoretischen Werte für die Lagenabstände im Festkörper eingetragen (blau Pr_2O_3 -kub, rot PrO_2 -kub, grün Si).

re Terrassenbreite ermittelt, welche im Laufe des Temperexperiments relativ stabil bleiben. Die größere Terrassenbreite berechnet sich dabei aus der zentralen Spitze mit einem mittleren Wert von $\Gamma = (44 \pm 20) \text{ \AA}$. Der Anteil, welcher sich aus der Schulter ergibt, liegt im Mittel bei $\Gamma = (11 \pm 6) \text{ \AA}$. Er zeigt hingegen mit Abschluss des Tempervorgangs eine leichte Tendenz zu niedrigeren mittleren Terrassenbreiten.

Auch im Falle der Mosaikwinkelvarianz ϑ können für beide Reflexprofilanteile verschiedene Werte festgestellt werden. Der Anteil aus der Spitze liefert kleinere Werte für ϑ , welche im Zuge des Temperexperiments nur leicht ansteigen. Nach dem Tempern bei 600 °C beträgt der Maximalwert $\vartheta = (0,40 \pm 0,03)^\circ$. Aus der Schulter ergeben sich höhere Mosaikwinkelvarianzen, welche bis zum Tempersschritt bei 500 °C leicht ansteigen und sich danach deutlich auf einen Wert von $\vartheta = (0,90 \pm 0,14)^\circ$ erhöhen.

6.4.2 Analyse der zusätzlichen Reflexe

Die Analyse des zusätzlichen Reflexes bei einem Viertel der Brillouin-Zone in Abbildung 6.22 zeigt, dass deren normierte Intensität bis zum Tempern bei 400 °C zunimmt. Danach bleibt sie bis zum Tempersschritt bei 550 °C stabil, um dann im letzten Schritt wieder anzusteigen. Die Halbwertsbreite der Reflexe nimmt zunächst

stark ab (Abb. 6.22 b) und weist ein Minimum bei 400 °C auf. Im weiteren Temperaturverlauf liegt die Halbwertsbreite stabil bei etwa 6,5 %BZ.

Bis zum Tempern bei 550 °C liegt die Position des Reflexes um einen Wert von 23,6 %BZ, danach verschiebt sich der Reflex in Richtung des Zentrums auf 22,8 %BZ. Insgesamt bleibt seine Position im Zuge des gesamten Tempervorgangs unterhalb der theoretischen Reflexposition für die Oberflächeneinheitszelle der Pr₂O₃-kub Struktur. Die zuvor durchgeführte Korrektur der Positionen beträgt wiederum 5,8 % des gemessenen Wertes in die Richtung des Zentrums.

Für die Proben, welche aufgrund des Temperns in Sauerstoff bei der Herstellung eine PrO₂-kub Struktur aufweisen sollen, wird zusätzlich die Position des (01)-Reflexes relativ zum Silizium-Substrat untersucht. Diese zeigt während des Temperversuchs keine eindeutige Tendenz und variiert um einen Wert von 95,4 %BZ. Damit liegt sie etwas unterhalb des theoretischen Wertes für den vierten Reflex der Pr₂O₃-kub Struktur und weit unter dem Wert der theoretischen Position für die Oberflächeneinheitszelle der PrO₂-kub Struktur.

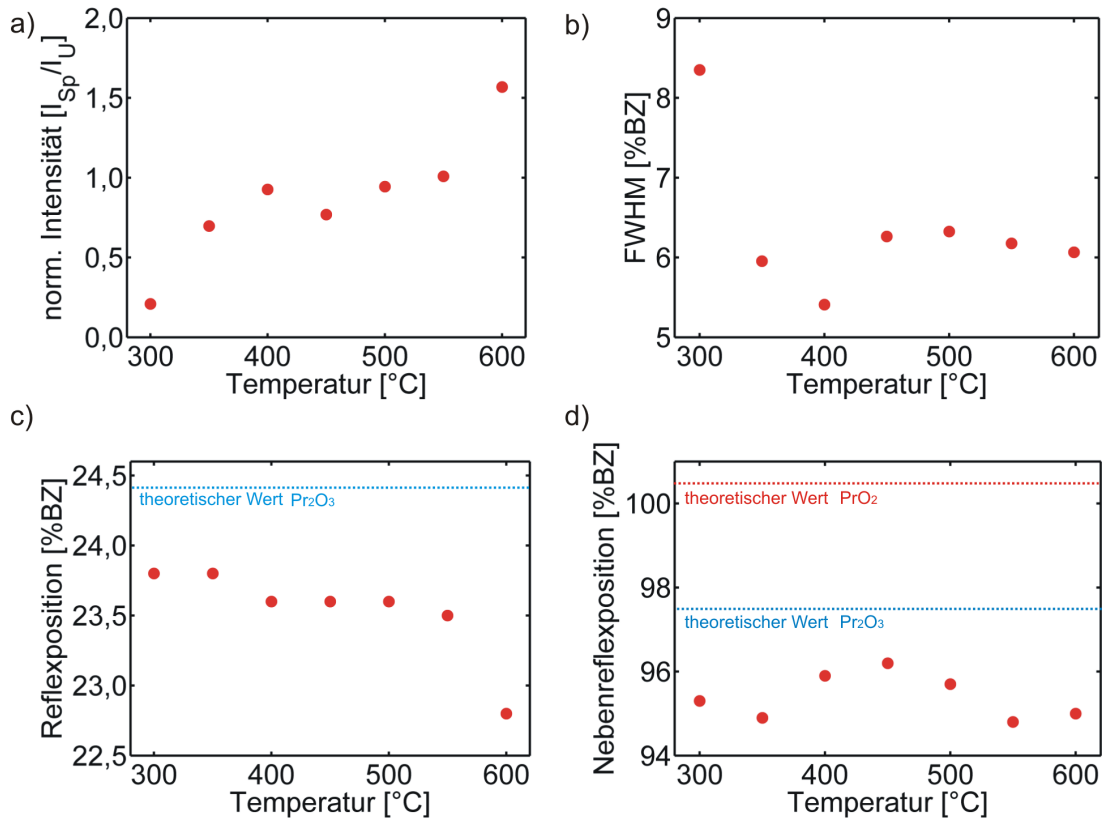


Abbildung 6.22: Verhalten der zusätzlichen Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone. Die Intensität ist auf den Hintergrund normiert. In c) ist die theoretisch zu erwartende Position des Reflexes für die Pr₂O₃-kub Struktur gekennzeichnet und in d) sind die theoretisch zu erwartenden Positionen des vierten Reflexes der Pr₂O₃-kub Struktur (blau) und der Oberflächeneinheitszelle der PrO₂-kub Struktur (rot) gekennzeichnet.

6.4.3 Diskussion der Messungen

Die Beugungsbilder der Probe [O₂ 5NM] weisen aufgrund der dreizähligen Symmetrie mit schwächeren Reflexen an Positionen einer sechszähligen Symmetrie auf eine kubische Struktur hin, welche sich an der Oberfläche und in einigen Lagen darunter ausgebildet hat. Die Struktur kann jedoch nicht dem kubischen PrO₂ zugeordnet werden, da in diesem Fall innerhalb der Brillouin-Zone keine Reflexe zu erwarten sind. Der Grund dafür ist die Größe der Oberflächeneinheitszelle der PrO₂-kub (111)-Ebene, welche maximal 0,5 % größer ist als die der zur Eichung der Brillouin-Zone genutzten unrekonstruierten Silizium (111)-Ebene.

Die Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone können daher nur durch eine Rekonstruktion an der Oxidoberfläche oder durch eine Phasenumwandlung der PrO₂-kub Struktur hervorgerufen werden. Die Lage der Reflexe spricht im zweiten Fall für eine Umwandlung in die Pr₂O₃-kub Struktur, da bei den Proben mit Pr₂O₃-kub Filmen an diesen Positionen ebenfalls Reflexe zu beobachten sind. Die in Kapitel 3.2.1. angesprochenen Messungen von Referenz [25] sprechen ebenfalls dafür, dass es sich bei den niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken und den hohen Temperaturen während des Experiments um eine Phasenumwandlung zur Pr₂O₃-kub Phase handelt. Die Entwicklung von weiteren Reflexen, die einer (4x4)-Struktur zugeordnet werden können, spricht jedenfalls für eine fortschreitende Phasenumwandlung während des Tempervorgangs.

Auch die eindimensionalen Messungen bestätigen diese Annahme. Es bildet sich während des Experiments jedoch keine eindeutige (4x4)-Struktur heraus, so dass von einer eher ungeordneten Oberflächenstruktur ausgegangen werden muss.

Das Auftreten eines Spitze-Schulter Verhaltens, welches im Zuge der Profilanalyse beobachtet werden kann, deutet auf eine verminderte vertikale Rauigkeit hin. Da sich die Auswertung der G(S)-Kurven jedoch als sehr schwierig erweist, können keine Werte für die RMS-Rauigkeit gewonnen werden. Es lässt sich lediglich feststellen, dass der maximale G(S)-Wert während des Temperns immer bei etwa 0,8 liegt und daher von einer geringen Anzahl an Punktdefekten ausgegangen werden kann. Weiterhin scheint sich die vertikale Rauigkeit bis zu einer Temperatur von 500 °C nicht zu verändern, da die Kurven im Bereich von $S = 4,0$ einem ähnlichen Verlauf folgen. Die Kurve nach dem Tempern bei 600 °C unterscheidet sich jedoch stark von den anderen Messungen, so dass hier eine Änderung der vertikalen Rauigkeit nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Halbwertsbreitenanalyse ergibt Oszillationen sowohl in den Werten der Schulter als auch in denen der zentralen Spitze. Dies ist ungewöhnlich, da in der Theorie (Kapitel 2.7) von einer konstanten Halbwertsbreite der zentralen Spitze über den gesamten Streuphasenbereich ausgegangen wird.

Eine Erklärung der Oszillationen ist, dass die Auflösung des SPA-LEED-Gerätes nicht ausreicht, um zwischen dem zentralen Reflex und einer zusätzlichen schmalen Schulter unterscheiden zu können. Dies könnte ebenfalls eine Erklärung für die problematische Auswertung der G(S)-Kurven sein, da das Verhältnis der Intensitäten der Spitze und der schmalen Schulter aufgrund der geringen Auflösung nur sehr schwer ermittelt werden kann.

In Jedem Fall sprechen die Oszillationen beider Anteile für den Einfluss von zwei Bereichen der Oberfläche mit unterschiedlicher lateraler Rauigkeit und Stufen mit mono-atomarer Höhe. Dies zeigt sich ferner bei den Ergebnissen der mittleren Terrassenbreite. Es existieren Bereiche mit breiten Terrassen und Bereiche mit Terrassen, deren Länge etwa ein Viertel so groß sind. Die Terrassenbreiten sind in beiden Fällen stabil unter den Temperaturbedingungen.

Ein Blick auf die Mosaikwinkelvarianzen zeigt, dass die Gebiete mit schmalen Terrassen eine höhere Winkelvarianz aufweisen. Diese Gebiete liefern daher insgesamt einen größeren Beitrag zur Oberflächenrauigkeit. Dieser Einfluss verstärkt sich während des Tempervorgangs, da die Winkelvarianz hier zusätzlich ansteigt. Die Bereiche mit breiten Terrassenstufen scheinen dagegen stabiler gegenüber dem Tempervorgang zu sein. Die Mosaikwinkelvarianz ist mindestens um den Faktor 10 höher als beim Substrat, daher ist dessen Einfluss eher gering.

Um einen Eindruck von der Oberfläche zu erhalten, ist in Abbildung 6.23 ein einfaches Modell gezeigt. Abbildung 6.23 a) zeigt dabei zunächst die Oberfläche mit einer Basis aus breiten Terrassen, auf denen sich kleine Inseln mit schmalen Terrassen befinden. Beide Gebiete weisen hier die gleiche Mosaikvarianz auf. Wird ein Phasenübergang von PrO₂-kub zu Pr₂O₃-kub angenommen, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass er an der Spitze der Oberfläche beginnt. Wenn die Inseln nun die Struktur der Pr₂O₃-kub Phase annehmen, so entstehen laterale Spannungen aufgrund der größeren Oberflächeneinheit zelle. Um die Spannung abzubauen ist es möglich, dass die Inseln im Zentrum angehoben werden (Abb. 6.23 b)). Somit entstehen zwei unterschiedliche Mosaikwinkelvarianzen.

Das Verhalten des Lagenabstandes in den Gebieten mit schmalen Terrassen spricht für einen Übergang von der kubischen PrO₂ zur kubischen Pr₂O₃ Phase, da sich der

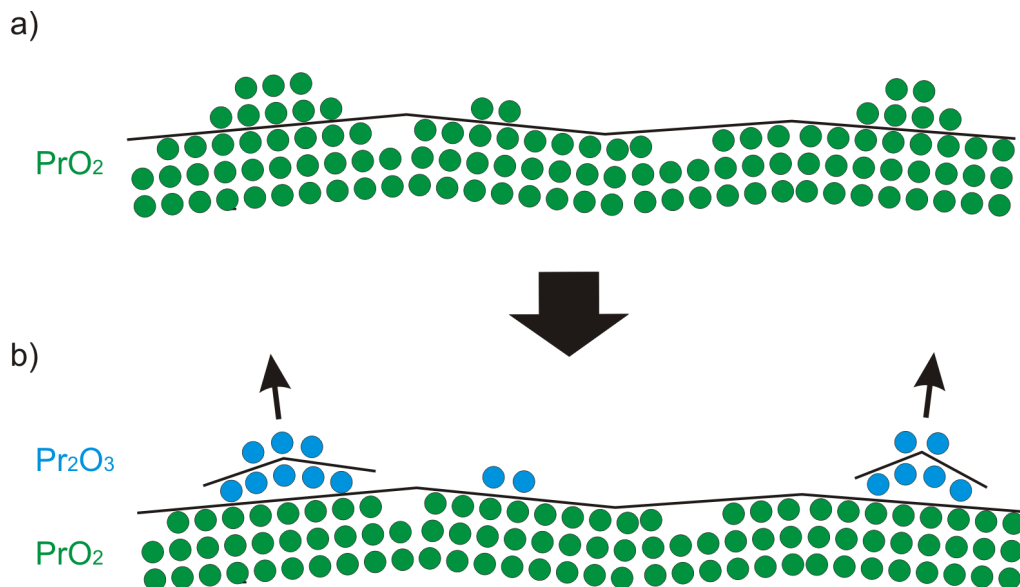


Abbildung 6.23: Modell für eine Oberfläche mit zwei unterschiedlichen Mosaikwinkelvarianzen. a) zeigt die Oberfläche vor der beginnenden Umwandlung der PrO₂-kub zur Pr₂O₃-kub Phase. b) zeigt sie bei beginnender Umwandlung. Die schwarzen Linien sollen die Mosaik verdeutlichen.

Lagenabstand immer weiter in die Nähe des theoretischen Abstandes der Pr_2O_3 -kub Phase verschiebt. Das Verhalten des Abstandes in den Bereichen mit breiten Terrassen ist schwieriger zu interpretieren. Er bewegt sich nach dem Tempern bei 400°C aus der Nähe des theoretischen Wertes der Pr_2O_3 -kub Phase hinaus in Richtung des Lagenabstandes der kubischen PrO_2 Phase. Dies würde für einen Phasenübergang von Pr_2O_3 -kub zu PrO_2 sprechen. Aufgrund der Bedingungen während des Experiments ist es allerdings höchst unwahrscheinlich, dass ein Phasenübergang von der sauerstoffreichen Phase in die sauerstoffarme Phase stattfindet.

Es gibt jedoch nichtstöchiometrische PrO_x -Zwischenphasen, deren Praseodym-Sauerstoff Verhältnis mit 1:1,51 bis 1:1,67 ähnlich dem der kubischen Pr_2O_3 Phase ist. Diese Phasen sind quasi-kubisch und besitzen eine kleinere Gitterkonstante als die kubische Pr_2O_3 Phase, der Lagenabstand befindet sich hier eher in der Nähe des Wertes für die kubische PrO_2 Struktur. Es ist daher möglich, dass der Wert des Lagenabstandes so weit zum theoretischen Wert der PrO_2 Struktur verschoben ist, obwohl eine Phase ähnlich der des kubischen Pr_2O_3 besteht. Dies beschreibt jedoch nicht den anfänglichen Kurvenverlauf, der wahrscheinlich durch einen Ausreißer erklärt werden muss, zumal die Unsicherheit in den berechneten Werten hoch ist.

Die Analyse des Reflexes bei einem Viertel der Brillouin-Zone zeigt, dass die Domänen mit Pr_2O_3 -kub Struktur während des Temperexperiments zunehmen. Deren Größe steigt zunächst sprunghaft an und bleibt nach dem Tempersschritt bei 450°C nahezu stabil. Dieses Verhalten deutet auf eine erhöhte Zahl an Fremdadorbaten relativ zu den anderen Proben hin, die nach den ersten Tempersritten desorbieren. Nach dem Entfernen der Adsorbate bleibt die Oberfläche im Zuge der weiteren Tempersritte stabil, um beim letzten Schritt verstärkt zu kubischem Pr_2O_3 umgewandelt zu werden.

Die gemittelte Größe der Oberflächeneinheit, welche aus den Reflexpositionen des zusätzlichen Reflexes relativ zum Beugungsbild des Silizium-Substrats berechnet wird, liegt bei $(16,3 \pm 3,3) \text{ \AA}$ und ist damit im Bereich der theoretischen Einheitszelle der Pr_2O_3 -kub (111)-Oberfläche von $15,77 \text{ \AA}$. Einen zusätzlichen Hinweis auf die Struktur des Films soll die Betrachtung des (01)-Reflexes erbringen. Er ist während des gesamten Experiments relativ zum (01)-Reflex des Silizium-Substrats in Richtung des Zentrums verschoben. Damit befindet er sich in der Nähe der Position des vierten Reflexes der Pr_2O_3 -kub Struktur. Um der PrO_2 -kub Struktur zu entsprechen, müsste der Reflex eher außerhalb der Brillouin-Zone zu finden sein, da die theoretische Oberflächeneinheit in [111]-Richtung mit $a = 3,81 \text{ \AA}$ im Realraum kleiner ist als die des Substrats. Selbst Verspannungseffekte können die Größe der Zelle lediglich an der des Substrats anpassen, so dass der Reflex niemals in Richtung des Zentrums verschoben sein sollte.

6.5 Messungen an der Probe [O₂ 10NM]

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Probe [O₂ 10NM]. Sie soll nach dem Tempern in Sauerstoff im Laufe der Herstellung einen 10 nm dicken Film mit einer kubischen PrO₂ Struktur aufweisen. Abbildung 6.24 zeigt nach den Temperschritten bei 300 °C bis 600 °C aufgenommene zweidimensionale Beugungsbilder. Es ist wiederum eine dreizählige Symmetrie mit schwächer ausgeprägten Reflexen an den Positionen einer sechszähligen Symmetrie zu erkennen. Außerdem bestehen zusätzliche Reflexe innerhalb der auf das Silizium Substrat geeichten Brillouin-Zone, wobei deutlichere Reflexe bei etwa einem Viertel der Zone zu finden sind. Diese Reflexe bilden ebenfalls eine dreizählige Symmetrie.

Während des Tempervorgangs nimmt die Zahl der zusätzlichen Reflexe zu und sie heben sich deutlicher vom Untergrund ab. Eine (4x4)-Struktur kann nur schwer ausgemacht werden, da viele Reflexe dieser Struktur innerhalb der Brillouin-Zone nicht oder nur schwach ausgebildet sind.

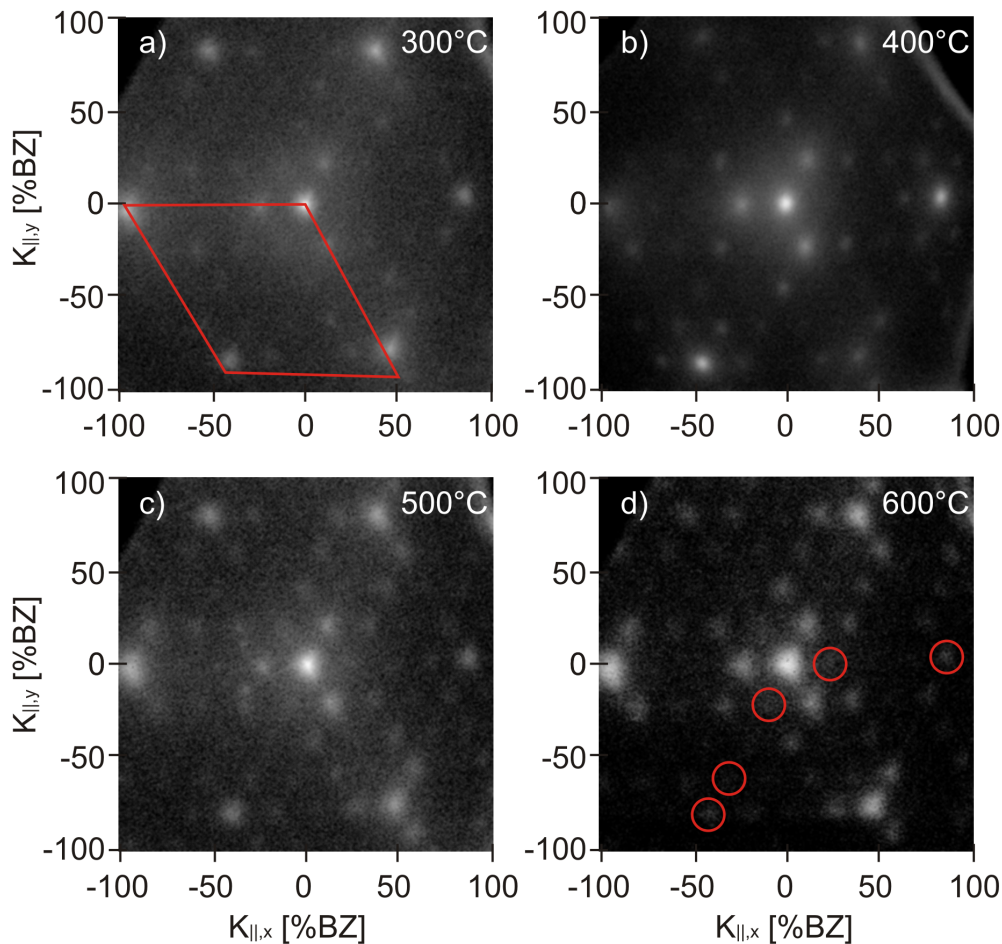


Abbildung 6.24: Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$. In a) ist die Oberflächeneinheit des Silizium-Substrats rot eingezeichnet, hieran werden die Reflexpositionen geeicht. In d) kennzeichnen die Kreise die Reflexe der Pr₂O₃(111)(4x4)-Struktur.

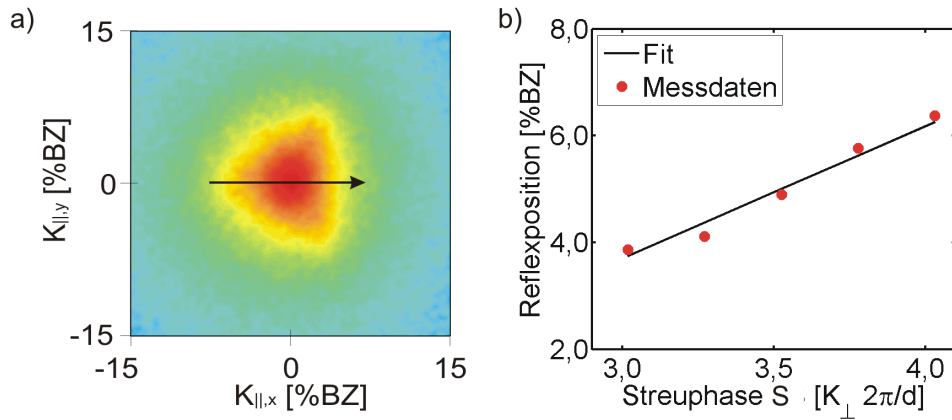


Abbildung 6.25: a) Detailaufnahme des deformeden (00)-Reflexes. Der Pfeil zeigt in die gemessene Richtung für die Reflexpositionen in b).

Es fällt weiterhin auf, dass die Reflexe bis zum Temperschnitt bei 400°C relativ scharf sind und sich danach deutlich verbreitern. Ferner erscheinen die Reflexe nach dem Tempern bei 500°C deformiert. In Abbildung 6.25 a) ist eine Detailaufnahme des (00)-Reflexes nach dem Tempern bei 600°C gezeigt, da der Effekt hier am deutlichsten erscheint. Es ist zu erkennen, dass die Deformation eine dreizählige Symmetrie aufweist.

In Richtung [01] gemessene eindimensionale Schnitte durch die Brillouin-Zone zeigen, dass zu Beginn des Tempervorgangs nur ein Reflex zwischen dem Haupt- und dem (01)-Reflex eindeutig wahrgenommen werden kann (Abb. 6.26). Im Laufe des Experiments entwickeln sich nach und nach weitere Reflexe, bis nach dem Tempern bei 600°C zwischen Haupt- und (01)-Reflex drei Reflexe andeutungsweise zu sehen sind. Diese Messung ist jedoch gegenüber den anderen sehr verrauscht. Der zentrale Reflex verbreitert sich nach den letzten beiden Temperschnitten augenscheinlich,

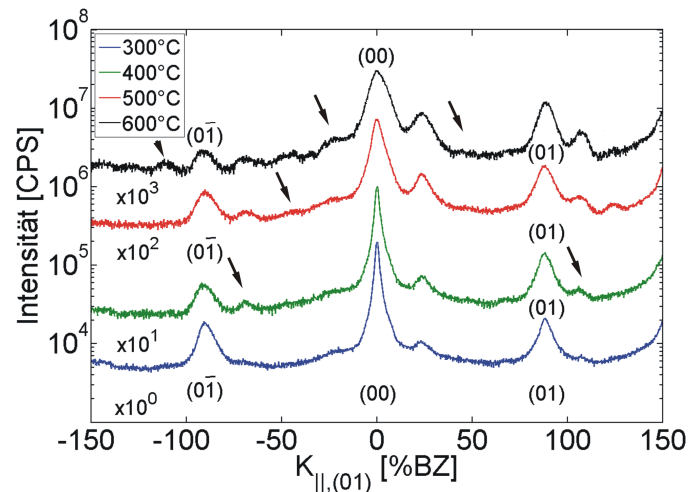


Abbildung 6.26: Eindimensionale Messungen in die [01]-Richtung für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile deuten auf Reflexe, die während des Temperprozesses entstehen.

wie dies schon zuvor zu erkennen ist.

6.5.1 Profilanalyse des zentralen Reflexes

Bei der Reflexanalyse ist zu erkennen, dass die Reflexprofile bis zu einer Temperatur von 500 °C mit zwei Lorentzfunktionen angepasst werden müssen (siehe Anhang B). Nach dem Tempern bei 600 °C ist dagegen nur eine Lorentzfunktion für den Hauptreflex notwendig, allerdings erfordert dessen Deformation eine weitere Lorentzfunktion in der Nähe des zentralen Reflexes. Wie in Abbildung 6.25 b) zu sehen, entfernt sich dieser zusätzliche Reflex linear mit steigender Streuphase vom Zentrum des Beugungsbildes. Durch Anpassen der Messwerte mit Gleichung (2.79) kann ein Vorzugswinkel für Mosaik von $\vartheta_{\text{vorzug}} = (0,58 \pm 0,41)^\circ$ ermittelt werden, die Mosaikwinkelvarianz errechnet sich aus Gleichung (2.81).

Das Erstellen einer G(S)-Kurve ist anhand der fehlenden Spitzenintensität nach dem letzten Tempersschritt nur für die ersten drei Tempersschritte möglich, diese Kurven werden in Abbildung 6.27 gezeigt. Ein Blick auf Werte der G(S)-Analyse macht deutlich, dass die Kurve gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Verlauf stark verzerrt sind. Dies erschwert das Anpassen der Kurven durch die entsprechenden Gaußfunktionen, so dass hier lediglich qualitative Aussagen gemacht werden können.

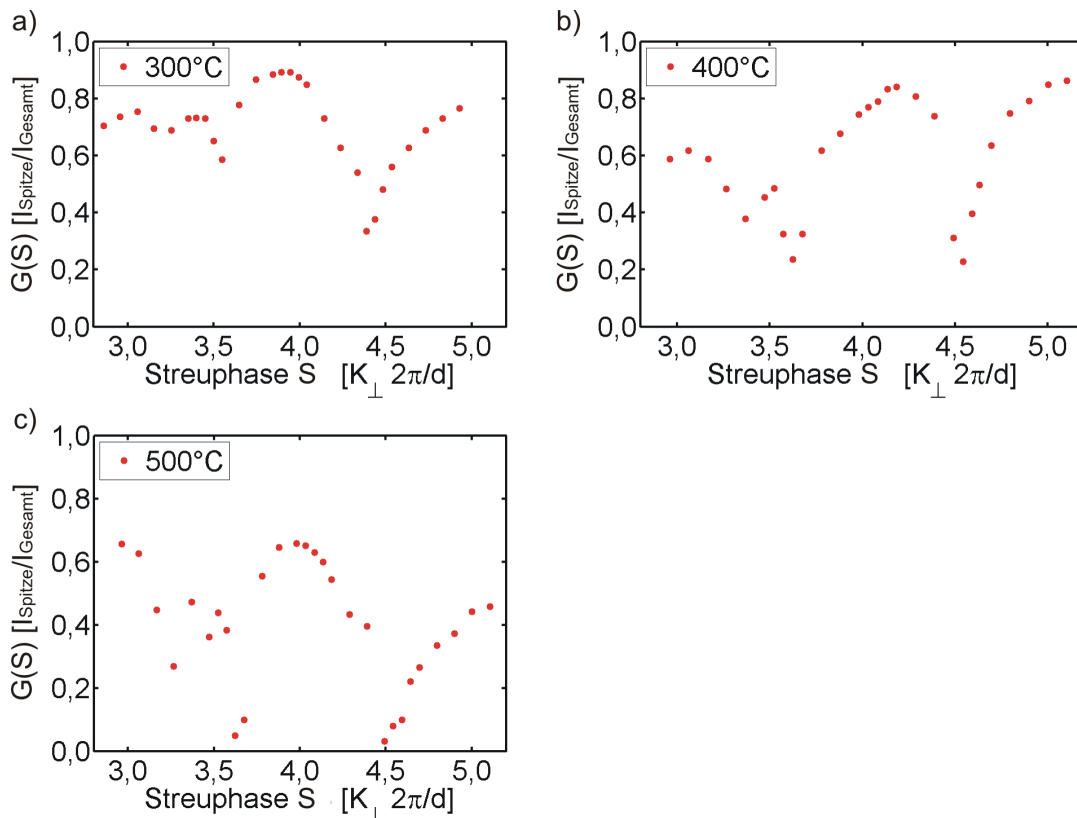


Abbildung 6.27: G(S)-Kurven während des Tempersperiments von 300 °C bis 500 °C.

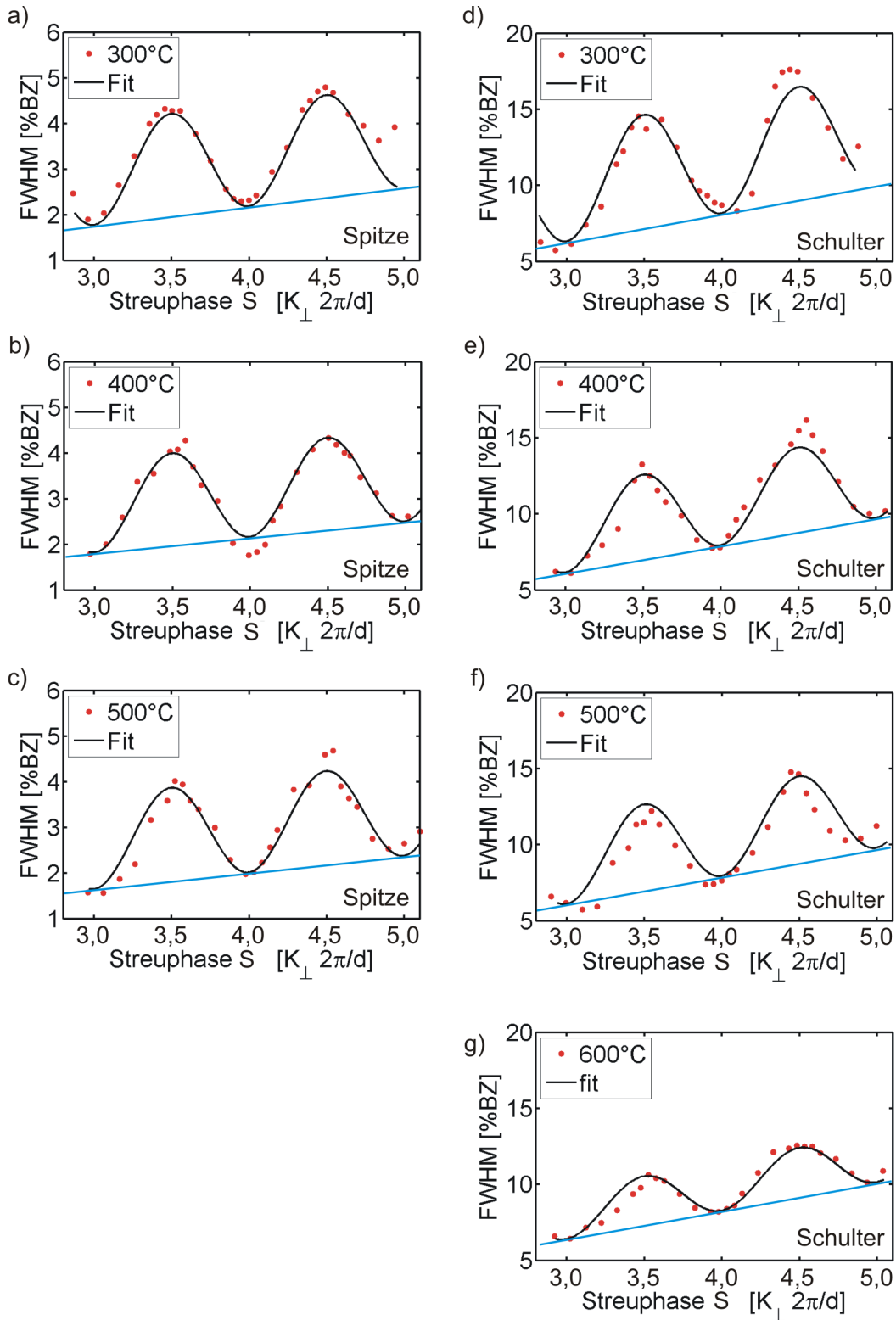


Abbildung 6.28: Halbwegsbreiten der angepassten Reflexprofile gegen die Streuphase für Temperaturen von 300 °C bis 600 °C. Es sind jeweils die Halbwegsbreiten für die zentrale Spitze a) - d) und die Schulter e) - g) dargestellt. In Schwarz sind die nach Gleichung (2.78) angepassten Kurven eingezeichnet. Die blaue Gerade kennzeichnet den Anstieg der Oszillationen.

Es ist zu beobachten, dass der Kurvenverlauf in der Nähe der Streuphase $S = 4,0$ ein eindeutiges Maximum in allen Messungen aufweist, dies ist ebenfalls im Bereich von $S = 5,0$ zu erkennen. Betrachtet man den Verlauf des maximalen $G(S)$ -Wertes während des Tempervorgangs, so sinkt er nach dem Tempern bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ von $0,9$ auf $0,6$ ab. Des Weiteren kann bei dieser Messung ein Absinken der Minima im Bereich der Gegenphase beobachtet werden. Die Halbwertsbreitenanalyse zeigt für die Temperschnitte von $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $500\text{ }^\circ\text{C}$, dass sowohl Oszillationen der Werte in der Schulter als auch in der zentralen Spitze auftreten. Nach dem Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ werden ebenfalls Oszillationen in den Halbwertsbreiten gemessen.

Abbildung 6.28 a) bis c) zeigt die Messdaten der zentralen Spitzen, in Abbildung 6.28 d) bis g) sind die Daten der Schultern zu sehen. Für beide Anteile der Reflexprofile kann ein linearer Anstieg der Oszillationen ausgemacht werden.

Die angepassten Funktionen beschreiben die Messdaten recht gut. Es weichen lediglich die Daten der Schulter nach dem Tempern bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ deutlicher von den Funktionswerten ab. Die Ergebnisse (Abb. 6.29) in Bezug auf den Lagenabstand zeigen, dass die beiden Bereiche ein vergleichbares Verhalten an der Oberfläche aufweisen. So liegt der Abstand d nach dem ersten Temperschnitt mit $d = (3,06 \pm 0,05)\text{ \AA}$ für die Schulter und $d = (3,12 \pm 0,03)\text{ \AA}$ für die zentrale Spitze in der Nähe des erwarteten Wertes der PrO₂-kub Struktur.

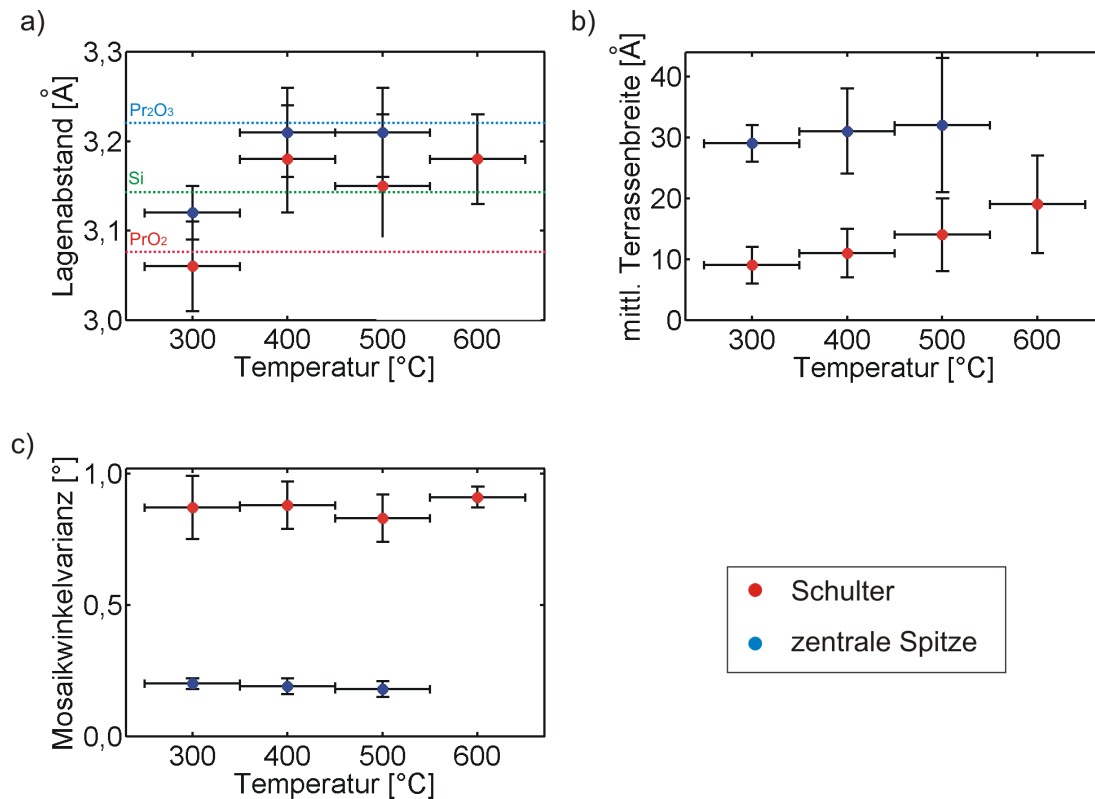


Abbildung 6.29: Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse aufgetragen gegen die Tempertemperatur. In a) sind die theoretischen Werte für die Lagenabstände im Festkörper eingetragen (blau Pr₂O₃-kub, rot PrO₂-kub, grün Si).

Mit dem Tempern bei 400°C verschiebt sich der Wert für beide Anteile in Richtung des theoretischen Lagenabstandes der Pr_2O_3 -kub Phase. Im weiteren Temperexperiment scheint der Lagenabstand in beiden Fällen stabil zu bleiben, wobei nach dem letzten Tempersschritt aufgrund des Verschwindens der Spitzenintensität nur ein Lagenabstand zu berechnen ist, welcher sich mit $d = (3,18 \pm 0,03) \text{ \AA}$ näher am theoretischen Wert für die Pr_2O_3 -kub Struktur befindet. Ansonsten liegt der Wert für die Schulter während des gesamten Temperexperimentes niedriger als der für die zentrale Spitze.

Die mittleren Terrassenbreiten weisen zwei unterschiedliche Größen für die beiden Anteile des Reflexprofils bis zur Temperatur von 500°C auf. Dabei sind die über die zentrale Spitze gemessenen Terrassen, zunächst annähernd dreimal so breit wie die aus der Schulter ermittelten. Im Zuge des Tempervorgangs zeigen beide Bereiche eine Tendenz zur Verbreiterung der Terrassen, und die Maximalwerte belaufen sich auf $\Gamma_{\text{breit}} = (32 \pm 11) \text{ \AA}$ und $\Gamma_{\text{schmal}} = (19 \pm 11) \text{ \AA}$. Nach dem letzten Tempersschritt kann nur noch eine mittlere Terrassenbreite von $\Gamma = (19 \pm 8) \text{ \AA}$ errechnet werden, sie liegt zwischen den Werten von Γ_{breit} und Γ_{schmal} . Zwei verschiedene Werte können ebenso bei den Mosaikwinkelvarianzen festgestellt werden.

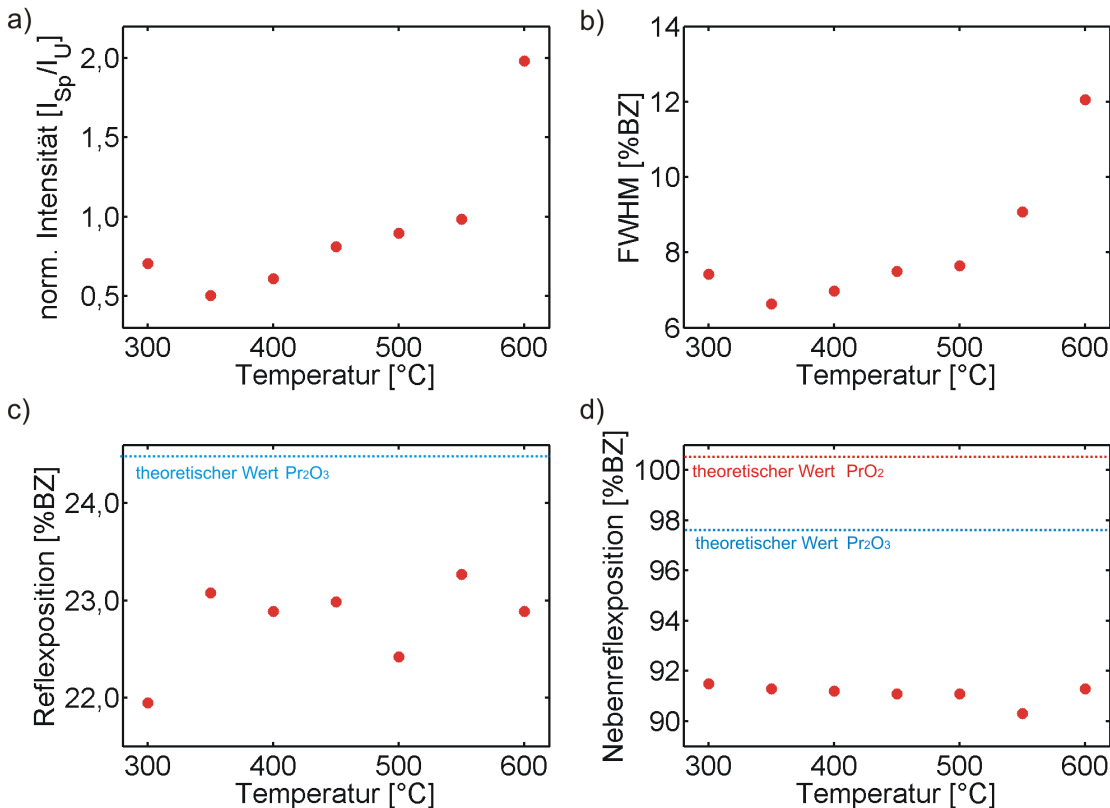


Abbildung 6.30: Verhalten der zusätzlichen Reflexe bei etwa einem Viertel der Brillouin-Zone. Die Intensität ist auf den Untergrund normiert. In c) ist die theoretisch zu erwartende Position des Reflexes für die Pr_2O_3 -kub Struktur gekennzeichnet und in d) sind die theoretisch zu erwartenden Positionen des vierten Reflexes der Pr_2O_3 -kub Struktur (blau) und der Oberflächeneinheit der PrO_2 -kub Struktur (rot) gekennzeichnet.

In den Bereichen mit schmalen Terrassen beträgt die Varianz im Mittel $\vartheta_{schmal} = (0,87 \pm 0,09)^\circ$ und ist während des Temperns nahezu stabil. Kleinere Winkelvarianzen bei etwa $\vartheta_{breit} = (0,19 \pm 0,03)^\circ$ werden für die Bereiche mit großen Terrassen ermittelt. Auch dieser Wert bleibt bis zum Tempern bei 500 °C beständig, nach dem letzten Tempersschritt kann jedoch nur noch eine Winkelvarianz mit $\theta = (0,91 \pm 0,04)^\circ$ gemessen werden.

6.5.2 Analyse der zusätzlichen Reflexe

Die normierte Intensität des Reflexes bei einem Viertel der Brillouin-Zone (Abb. 6.30 a)) sinkt zu Anfang des Temperprozesses leicht ab, um danach kontinuierlich zuzunehmen. Nach dem letzten Tempersschritt steigt die Intensität sprunghaft auf annähernd den doppelten Wert des Untergrundes an. Dieses Verhalten kann auch bei der Halbwertsbreite des Reflexes festgestellt werden, wobei der maximale Wert nach dem Ende des Tempervorgangs bei etwa 12 %BZ liegt. Der Reflex ist also annähernd 50 % breiter als zu Beginn des Experiments.

Ein Blick auf die Positionen dieses und des (01)-Nebenreflexes offenbart, dass sie in beiden Fällen keinem eindeutigen Trend unterliegen. Der zusätzliche Reflex liegt während des Temperns im Mittel bei 22,8 %BZ (Korrekturfaktor 5,8 %) und der (01)-Nebenreflex kann bei einer mittleren Position von 91,1 %BZ gemessen werden. Damit sind beide Reflexe gegenüber dem theoretischen Wert der Pr₂O₃ Struktur zum Zentrum hin verschoben.

6.5.3 Diskussion der Messungen

Die Beugungsbilder der Probe [O₂ 10NM] deuten darauf hin, dass die Praseodymoxid-Schicht an der Oberfläche schon zu Beginn des Temperversuchs im UHV keine reine PrO₂-kub Struktur aufweist. Die Reflexe innerhalb der Brillouin-Zone sprechen stattdessen für eine Phasenumwandlung oder Rekonstruktion der Oberfläche, da für kubisches PrO₂ keine Reflexe innerhalb der Brillouin-Zone zu erwarten sind. Die Symmetrie des Beugungsbildes deutet jedoch auf eine kubische Struktur innerhalb der ersten Lagen der Probe hin und die Position der Reflexe liefert Hinweise auf eine Phasenumwandlung zu kubischem Pr₂O₃. Dieser Hinweis wird während des Tempervorgangs bekräftigt, da weitere Reflexe an den Positionen einer (4x4)-Struktur relativ zum Beugungsbild des Si-Substrats entstehen. Diese Struktur kann auch bei den in Stickstoff getemperten Pr₂O₃ Proben beobachtet werden.

Im Zuge des Temperexperiments werden zwar zusätzliche Reflexe sichtbar, die (4x4)-Struktur ist jedoch nie voll ausgebildet und deutet daher auf die Entwicklung einer schlecht geordneten Pr₂O₃-kub Struktur an der Oberfläche hin. Dies ist auch an den eindimensionalen Beugungsbildern zu erkennen, da die weiteren Reflexe im Zuge des Temperns nur schwach ausgeprägt sind und das Profil der Brillouin-Zone nach dem Tempern sehr verwaschen ist.

Die Deformation der Beugungsreflexe nach den Tempersritten bei 500 °C und 600 °C ist schwer zu deuten. Da sich die Position des zusätzlich angepassten Reflexes jedoch mit steigender Streuphase linear vom Zentrum wegbewegt (siehe Ab-

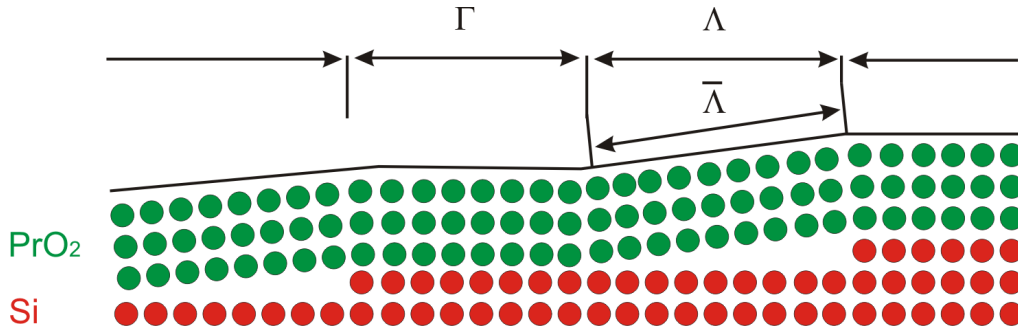


Abbildung 6.31: Veranschaulichung des „carpet“-Modells nach Referenz [15]. Die Praseodymoxid-Schicht (grün) legt sich wie ein Teppich auf die facettierte Oberfläche des Silizium Substrats (rot). Die Größe der ebenen Bereiche ist Γ und die Größe der Projektion der verkippten Bereiche auf die Substratebene wird durch Λ bezeichnet. Die exakte Länge der verkippten Bereiche dagegen ist $\bar{\Lambda}$.

bildung 6.25 b)), ist die Erklärung durch Mosaik mit Vorzugsrichtung nahe liegend. Die dreizählige Struktur deutet darauf hin, dass die Mosaik ebenso in einer dreizähligen Symmetrie angeordnet sind. Um solche Mosaik weiter zu beschreiben, ist in Abbildung 6.31 ein Modell dargestellt, welches dem in Referenz [15] vorgeschlagenen „carpet“-Modell entspricht. Der aufgebraute Oxidfilm legt sich dabei wie ein Teppich über die Struktur des Substrats und überdeckt dessen Stufen. Das Resultat sind elastische Störungen des Films an den Stufenkanten. Gerade Terrassen der Länge Γ_{Oxid} wechseln sich mit verkippten Bereichen der Länge Λ ab. Da das Silizium-Substrat eine gleichmäßig facettierte Oberfläche besitzt, ergibt sich ein Vorzugswinkel von $\vartheta_{vorzug} = (0,58 \pm 0,41)^\circ$.

Über den Tangens des Mosaikwinkels und der Stufenhöhe des Substrats von $d = 3,14 \text{ \AA}$ kann die Größe von Λ zu 310 \AA berechnet werden, wobei diese Größe aufgrund der Winkelvarianz von $\pm 0,41^\circ$ nach oben bis 1057 \AA und nach unten bis auf 181 \AA schwanken kann. Ein Vergleich von Γ_{Oxid} mit der in Kapitel 6.1.1 berechneten mittleren Terrassenlänge von $\Gamma_{Si} = (524 \pm 76) \text{ \AA}$ scheint mit dem Modell zu korrespondieren. Die verkippten Bereiche nehmen in diesem Fall etwas mehr als die Hälfte der Substratterrassen ein.

Nach Referenz [15] ist jedoch im Hauptreflex eine weitere Schulter zu erwarten, welche hier nicht beobachtet werden kann. Daher ist es nicht möglich, die geometrisch berechnete Größe des verkippten Bereiches $\bar{\Gamma}$ mit der aus der Halbwertsbreite der Schulter ermittelten zu vergleichen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Schulter aufgrund des Einflusses der Mosaik ohne Vorzugsrichtung nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Erklärung der Dreizähligkeit ist ebenfalls nicht einfach, da den Messungen am Substrat zufolge nur eine Facettenrichtung an der Oberfläche besteht und somit nur ein Mosaikwinkel zu erwarten wäre. Eine Erklärung kann die Entstehung von Terrassen mit dreizähliger Symmetrie auf dem Substrat während der Probenpräparation sein. Dies wird in Referenz [36] auf die Behandlung mit einer NH_4F Lösung zurückgeführt. Beim Tempern der Probe auf 500°C ist schließlich möglich, dass sich der Oxidfilm aufgrund der Spannungen durch die Phasenumwandlung an den Stufenkanten teilweise ablöst und im Anschluss daran diese Mosaikstrukturen erzeugt. Die Profilanalyse lässt bis zum Tempern bei 500°C eine verminderte vertikale Rauigkeit aufgrund des beobachteten Spitze-Schulter Verhaltens vermuten.

Die verzerrten G(S)-Kurven sprechen jedoch wieder dafür, dass die zentrale Spitze nicht von der schmalen Schulter unterschieden werden kann, wie in Kapitel 6.4.3 beschrieben. Es werden daher im Folgenden nur qualitative Aussagen zur vertikalen Rauigkeit gemacht.

Die vertikale Rauigkeit geht nach dem letzten Tempersschritt gegen unendlich, da die zentrale Spitze nicht mehr im Profil zu erkennen ist. Diese Tendenz lässt sich auch in Hinsicht auf die G(S)-Kurven feststellen, da die Abnahme des Maximalwertes im Laufe des Temperprozesses für eine Erhöhung der Punktdefektdichte spricht. Damit erhöht sich auch die Rauigkeit insgesamt. Zusätzlich nimmt während des Temperns auch der minimale G(S)-Wert im Bereich der Gegenphasen ab. Dies ist zu beobachten, wenn sich der Anteil der Bedeckung der obersten Schicht ändert und könnte eine Diffusion der Atome der obersten Lage in tiefere Lagen bedeuten. Es ist aber auch eine Desorption der Atome von der Oberfläche möglich.

Die Halbwertsbreitenanalyse deutet auf Terrassen an der Oberfläche mit monoatomaren Stufenhöhen und zusätzlichen Mosaiken ohne Vorzugsrichtung hin. Da beide Anteile des Reflexprofils Oszillationen aufweisen, sind zwei Bereiche mit unterschiedlichen lateralen Rauigkeiten an der Oberfläche zu vermuten. Dies wird von den Daten der mittleren Terrassenbreite und der Mosaikwinkelvarianz bestätigt. Zu Beginn des Temperexperiments scheint an der Oberfläche eine Basis zu bestehen, auf der kleine Inseln angelagert sind, die etwa ein Drittel der Terrassenbreite der Basis aufweisen. Weiterhin sind die Inseln im Vergleich zur Basis im Mittel viermal so stark verkippt. Die Mosaike beider Bereiche können höchstens zu einem kleinen Teil auf das Substrat zurückgeführt werden, da die Oberfläche der Oxidschicht mindestens sechsmal so stark verkippt ist.

Während des Temperns verbreitern sich die Terrassen, wobei die der Inseln im Verhältnis schneller wachsen. Der Mosaikwinkel bleibt dagegen erhalten. Nach dem letzten Tempersschritt scheint die Basis verschwunden zu sein und es ist nur noch eine Terrassenbreite zu ermitteln. Des Weiteren gleicht sich die Kippwinkelvarianz der gesamten Oberfläche an die der kleinen Inseln an. Dieses Verhalten soll durch ein Modell veranschaulicht werden, welches auf dem im vorherigen Abschnitt (Abb. 6.23) basiert. Die Erweiterung dazu ist in Abbildung 6.32 zu sehen.

Nach dem Beginn der Umwandlung von der PrO₂-kub zur Pr₂O₃-kub Phase an der Spitze der Oberfläche setzt sie sich in den Festkörper hinein fort. Immer mehr Bereiche wandeln sich um, und die Verspannungen an der Oberfläche nehmen aufgrund der größeren Einheitszelle der Pr₂O₃-kub Phase zu (Abb. 6.32 a)). Nach dem Tempern bei 600 °C ist ein Großteil der Oberfläche umgewandelt. Die Verspannungen werden so stark, dass zusätzliche Mosaike zur Relaxation der Spannungen entstehen (Abb. 6.32 b)). Die Mosaike mit Vorzugsrichtung werden in diesem Modell vernachlässigt, da diese Bereiche groß gegenüber den hier betrachteten Strukturen sind.

Ein Blick auf das Verhalten des Lagenabstandes gibt einen zusätzlichen Hinweis auf die Geschehnisse während des Temperprozesses. Es ist zu erkennen, dass der Lagenabstand schon nach dem Tempern bei 400 °C in die Nähe des theoretisch zu erwartenden Abstandes für die Pr₂O₃-kub Phase rückt und im Laufe des Temperns stabil bleibt. Dies spricht dafür, dass sich die Umwandlung schon bei niedrigen Temperaturen vollzieht. Die thermische Energie ist jedoch zu gering um die Ver-

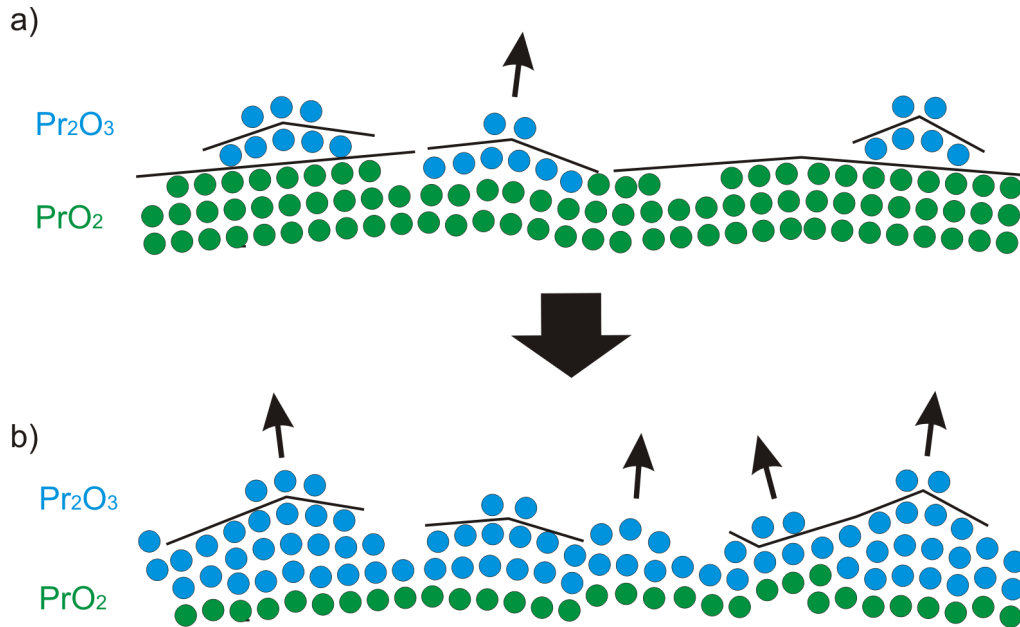


Abbildung 6.32: Modell für das Verschwinden der Basis mit breiteren Terrassen. a) zeigt die Oberfläche mit fortgeschrittener Umwandlung der PrO_2 -kub zur Pr_2O_3 -kub Phase. b) zeigt die abgeschlossene Umwandlung. Die schwarzen Linien sollen die Mosaik verdeutlichen.

spannungen durch Bildung von Mosaiken auszugleichen, erst nach dem Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Energie hoch genug und die gesamte Oberfläche entspannt sich schlagartig. Dies könnte auch eine Erklärung für das Ansteigen der Punktdefektdichte und der Rauigkeit sein. Die Analyse des Reflexes bei einem Viertel der Brillouin-Zone zeigt, dass die Zahl der Domänen mit klarer Pr_2O_3 -kub Struktur zunächst abnimmt. Eine Erklärung bieten die eingelagerten Hydroxide in der Oberfläche, die bei diesen Temperaturen abgebaut werden und somit die Oberflächenstruktur beeinflussen. Dass die Größe parallel dazu zunimmt, ist auf die Vergrößerung der Bereiche zurückzuführen, in denen der Abbau bereits abgeschlossen ist.

Im weiteren Verlauf nimmt die Zahl der Domänen wieder zu, da sich die Pr_2O_3 -kub Struktur stärker entwickelt. Die Größe der Domänen dagegen nimmt ab und dies spricht dafür, dass die Unordnung an der Oberfläche im Laufe des Temperprozesses ansteigt. Nach dem letzten Tempersschritt ereignet sich für beide Werte ein Sprung, dieses Verhalten kann wahrscheinlich auf den Relaxationsprozess zur Reduktion der Verspannungen zurückgeführt werden.

Die aus den gemittelten Positionen des zusätzlichen Reflexes berechnete Größe der Oberflächeneinheit zelle liegt mit $(16,8 \pm 3,4)\text{ \AA}$ im Bereich der theoretischen Zelle der Pr_2O_3 -kub Struktur von $15,77\text{ \AA}$. Auch die gemessene Position des (01)-Nebenreflexes liegt näher an der theoretischen des vierten Reflexes der Pr_2O_3 -kub Struktur als an der theoretischen Position des (01)-Nebenreflexes der PrO_2 -kub Struktur. Dies ist damit ein weiterer Hinweis auf die Phasenumwandlung vom kubischen PrO_2 zum kubischen Pr_2O_3 . Die eindeutige Verschiebung der Positionen in Richtung des Zentrums, ist auf Ungenauigkeiten bei der Probenpositionierung zurückzuführen.

6.6 Vergleich der gemessenen Proben

In diesem Abschnitt sollen die Proben in Bezug auf die Struktur und das Verhalten im Zuge des Tempervorgangs im UHV verglichen werden. Dazu ist zunächst ein Blick auf die Herstellung der Proben und die damit verbundenen Unterschiede sinnvoll. So werden die Proben [N₂ 5NM] und [N₂ 10NM] bei der Herstellung in Stickstoff getempert und es wird daher eine Schicht mit Pr₂O₃-kub Phase erwartet. Die Schichtdicken betragen 5 nm bzw. 10 nm. Die Proben [O₂ 5NM] mit 5 nm und [O₂ 10NM] mit 10 nm Schichtdicke werden dagegen nach der Herstellung in Sauerstoff getempert, um einen Film mit PrO₂-kub Phase zu erzeugen.

Beim Vergleich der Proben fällt zunächst auf, dass trotz der unterschiedlichen Ausgangsstrukturen und Schichtdicken alle Proben einige Gemeinsamkeiten aufweisen. So zeigen sie von Beginn an eine dreizählige Symmetrie des Beugungsbildes und es entstehen spätestens während des Temperprozesses schwächer ausgeprägte Reflexe, die einer sechszähligen Symmetrie zugeordnet werden können. Weiterhin entwickelt sich eine (4x4)-Struktur innerhalb des Beugungsbildes, welche während des Temperns immer deutlicher hervortritt. Diese Reflexe können in allen Fällen einer kubischen Struktur und der Pr₂O₃-kub Phase aufgrund der Reflexposition zugeordnet werden. Diese Phase bildet sich im Laufe des Temperns immer stärker heraus.

Die Rauigkeit der Oberflächen wird jeweils durch das Auftreten von Mosaiken dominiert, die nicht auf das Substrat zurückzuführen sind. Sie entstehen daher während des Herstellungsprozesses oder im Zuge des Temperns im UHV. Ansonsten sind an allen Oberflächen Terrassen mit mono-atomaren Stufen zu finden.

Das Temperexperiment zeigt, dass die Proben bis zu einer Temperatur von 500 °C relativ stabil zu bleiben scheinen. Nach dem Tempern bei 600 °C kann eine deutliche Zunahme der Reflexbreiten aufgrund der stark steigenden Mosaikwinkelvarianzen beobachtet werden. Insbesondere die Probe [O₂ 10NM] zeigt eine prägnante Verschlechterung der Oberflächenrauigkeiten (Verschwinden der zentralen Spitze).

Der Hauptunterschied zwischen den Proben mit unterschiedlicher Ausgangsstruktur liegt in den Prozessen, die zur Entwicklung der Domänen mit Pr₂O₃-kub Struktur führen. Während bei den Proben mit Pr₂O₃-kub Ausgangsstruktur die strukturelle Ordnung im Laufe des Temperprozesses zunimmt, unterliegen die Proben mit ursprünglicher PrO₂-kub Struktur einem Phasenübergang. Dieser Übergang wird durch den geringen Sauerstoff-Partialdruck in der UHV-Kammer und die Temperaturen induziert. Hier könnte die Erklärung für die schwächer ausgeprägten (4x4)-Strukturen im Beugungsbild liegen, da die Pr₂O₃-kub Struktur während der Phasenumwandlung erst erzeugt wird. Die Unordnung an der Oberfläche, welche während dieses Prozesses auftritt, kann im weiteren Tempverlauf wahrscheinlich nicht komplett beseitigt werden.

Bei den Proben mit PrO₂-kub Ausgangsstruktur kann eine glattere Oberfläche beobachtet werden als bei den Proben deren Film eine Pr₂O₃-kub Struktur nach der Herstellung besitzen sollen. Die Existenz eines Spitze-Schulter-Verhaltens spricht hier für eine geringere Punktdefektdichte und laterale Rauigkeit. Ferner scheint eine Basis mit breiteren Terrassen und geringen Mosaikwinkelverteilungen zu bestehen, so dass dies zusätzlich auf eine niedrigere vertikale Rauigkeit hindeutet. Einzig die [O₂ 10NM] Probe weist nach dem Tempern bei 600 °C Rauigkeiten auf, die mit de-

nen der in Stickstoff getemperten Proben vergleichbar sind.

Beim Vergleich der Proben mit Blickpunkt auf die unterschiedlichen Schichtdicken kann festgestellt werden, dass die Praseodymoxidfilme mit geringerer Schichtdicke von 5 nm eine niedrigere Rauigkeit aufweisen als die Filme mit 10 nm dicken Filmen. Dies kann zum einen an den durchgehend höheren Terrassenbreiten und zum anderen an den niedrigeren Mosaikwinkeln festgemacht werden. Die einzige Ausnahme bildet hier die Mosaikwinkelverteilung der 10 nm dicken $[\text{O}_2\ 10\text{NM}]$ Probe, welche im Verhältnis zur $[\text{O}_2\ 5\text{NM}]$ Probe mit 5 nm niedriger ist. Dies könnte auf das Verhalten während der Phasenumwandlung zurückzuführen sein.

Außerdem sind die Proben mit dünneren Filmen stabiler innerhalb des Temperprozesses. Bei den Proben mit Pr_2O_3 -kub Ausgangsstruktur äußert sich dies im Verhalten des Lagenabstandes und der Größe der Pr_2O_3 -kub Domänen. Während diese bei der Probe mit 5 nm Schichtdicke stabil bleiben, zeigen sie bei den dickeren Filmen eine klare Tendenz zu größeren Lagenabständen bzw. niedrigeren Domänengrößen. Bei den Proben mit ursprünglicher PrO_2 -kub Struktur kann dies an der Zunahme der Punktdefekte, dem Verschwinden der zentralen Spitze nach dem Tempern bei 600°C und der Deformation der Reflexe bei der dickeren Schicht festgemacht werden. Diese Effekte sind bei der dünneren Probe entweder nicht zu beobachten oder die Werte bleiben relativ stabil. Der Lagenabstand kann hier jedoch nicht zum Vergleich herangezogen werden, da das Verhalten bei der $[\text{O}_2\ 5\text{NM}]$ Probe nicht ausreichend erklärt werden kann.

Als letzter Punkt, bei dem sich die Schichtdicke auf das Verhalten der Filme während des Temperexperiments auswirkt, ist der scheinbare Einfluss von Hydroxidverbindungen zu nennen. Diese Hydroxide werden beim Kontakt mit Luft aufgenommen und während des Temporns im UHV wieder abgebaut. Hier scheinen die 10 nm dicken Schichten stärker beeinflusst werden, da in beiden Fällen die Größe und die Anzahl der Pr_2O_3 -kub Domänen während der ersten Temperschritte abnimmt, dies kann wahrscheinlich auf den Abbau der Verbindungen zurückgeführt werden. Die Proben mit den dünneren Schichten zeigen kein derartiges Verhalten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist die Oberflächencharakterisierung von dünnen Praseodymoxidfilmen auf Silizium(111)-Substraten und deren Verhalten während des Temperprozesses im UHV bei 300 °C bis 600 °C. Es werden vier unterschiedliche Proben betrachtet. Zwei bei der Herstellung in Stickstoff getemperte Proben, die vor dem Tempern im UHV eine kubische Pr_2O_3 Struktur aufweisen sollen und zwei in Sauerstoff getemperte Proben mit erwarteter kubischer PrO_2 Struktur. Es werden jeweils Schichtdicken mit 5 nm und 10 nm der in Stickstoff und der in Sauerstoff getemperten Proben untersucht. Zur Analyse wird hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) angewandt, um sowohl Beugungsbilder als auch Reflexprofile betrachten zu können. Die Messungen erfolgen immer bei Raumtemperatur.

Die Untersuchungen zeigen, dass an den Oberflächen der in Stickstoff getemperten Proben die nach [27, 28] erwartete kubische Pr_2O_3 Struktur zweifelsfrei anhand der Beugungsbilder nachgewiesen werden kann. Bei den in Sauerstoff getemperten Proben kann die von [29] erwartete PrO_2 -kub Struktur jedoch nicht beobachtet werden. Stattdessen gibt es eindeutige Hinweise auf die Entwicklung einer Pr_2O_3 -kub Struktur. Dies deutet auf einen Phasentübergang aufgrund des anschließenden Temporns im UHV hin.

Die Analyse der Reflexprofile ergibt eine sehr hohe Rauigkeit für die bei der Herstellung in Stickstoff und eine niedrigere Rauigkeit für die in Sauerstoff getemperten Proben. In beiden Fällen leisten Mosaike an der Oberfläche einen großen Beitrag zur Rauigkeit. Auch kann ein Einfluss von aus der Luft eingelagerten Hydroxiden, insbesondere bei höheren Schichtdicken, nicht ausgeschlossen werden.

Die Temperexperimente zeigen weiterhin, dass alle Proben bis zu Temperaturen von 500 °C relativ stabil bleiben. Danach ist jedoch ein deutlicher Anstieg der Oberflächenrauigkeit zu erkennen und bei Temperaturen um 900 °C kann von einer Dissoziation der Filme ausgegangen werden. Die hier gemessenen Beugungsbilder weisen auf die Bildung von metallischen Praseodym-Submonolagen hin [35].

Im Hinblick auf die Integration von Praseodymoxidfilmen in weitere Prozessschritte ist daher zu sagen, dass die Struktur und die Rauigkeit der Filme stark vom Sauerstoff-Partialdruck und den Umgebungstemperaturen abhängt. Die Kontrolle dieser Parameter ist deshalb während des gesamten Prozesses enorm wichtig.

Aufgrund der neuen Erkenntnisse nach Abschluss dieser Arbeit stellen sich natürlich weitere Fragen. So konnte der Einfluss von Hydroxiden auf die Oberflächenqualität nicht eindeutig geklärt werden. Daher ist das Herstellen eigener Proben und deren direkte Messung im UHV sinnvoll, um den Einfluss der Hydroxide ausschließen zu können. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob die Phasenumwandlung von PrO_2 -kub zu Pr_2O_3 -kub den gesamten Film betrifft und ob sie reversibel ist. Hierzu sind im ersten Fall GIXRD- und XRD-Messungen (**G**razing **I**ncidence **X**-**R**ay **D**iffractometry) am DESY in Hamburg geplant, um die Gitterkonstanten innerhalb des Oxidfilms zu messen. Im zweiten Fall könnten Temperversuche bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken Aufschluss über das Verhalten der Filme geben. Abschließend wäre eine Verifizierung der ermittelten Oberflächenstrukturen, beispielsweise durch Messungen im Realraum mit AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy), interessant.

A Das Fitprogramm „ReflexFit“

Um die SPA-LEED-Messungen zu analysieren und wichtige Größen wie die Terrassenbreiten zu gewinnen, müssen die gemessenen Reflexprofile mit Gauß- bzw. Lorentzfunktionen angepasst werden. Dabei erweist sich das bisher verwendete Fitprogramm „Numfit“ aufgrund der veralteten Oberfläche und komplizierten Menüführung als sehr umständlich und zeitraubend in der Bedienung. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Programm mit dem Namen „ReflexFit“ zum Anpassen der Messdaten entwickelt. Dieses Programm muss einige wichtige Anforderungen erfüllen. Der wichtigste Punkt ist, dass das Programm die Messdaten möglichst genau anpasst. Weiterhin muss die Arbeit effizient und schnell von der Hand gehen, um eine Vielzahl von Messdaten in annehmbarer Zeit auswerten zu können. Schließlich soll das Programm einfach und möglichst intuitiv zu bedienen sein.

Um die letzten beiden Punkte zu erfüllen, ist die Wahl der Programmiersprache von Bedeutung. Mit dem Numerik-Werkzeug Matlab (MATrix LABoratory) wird daher eine Sprache eingesetzt, die schnelle Matrizen- und Vektoroperationen durchführen kann. Zusätzlich stellt Matlab mit GUIDE ein Werkzeug zur Erzeugung von Benutzeroberflächen zur Verfügung, welches den gestellten Anforderungen genügt.

Gerade die Benutzeroberfläche bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, das Arbeiten zu beschleunigen und zu vereinfachen, indem der Anpassungsverlauf visualisiert wird. Das Programm „ReflexFit“ stellt daher die wichtigsten Fitparameter einer Messreihe grafisch dar, um dem Nutzer einen Überblick über den Verlauf der Anpassung zu geben. Eine Entscheidung, ob ein anderes Vorgehen zur Anpassung der Reflexprofile erforderlich ist, wird dadurch erleichtert. Außerdem kann die Darstellung der Messdaten und der Fitfunktionen angepasst werden, um bestimmte Bereiche der Messung hervorzuheben und getrennt anzupassen. Die Oberfläche von „ReflexFit“ ist in Abbildung A.1 dargestellt.

Zusätzlich bietet „ReflexFit“ erweiterte Möglichkeiten zum Importieren und Exportieren der Daten. Dies ist eine nicht zu verachtende Zeitersparnis, wenn viele Daten aus dem nicht weit verbreiteten und komplizierten D1D oder D2D-Format geladen und nach der Anpassung weiterverarbeitet werden müssen.

Für den Anpassungsvorgang selbst werden ein linearer Untergrund und bis zu drei linear verknüpfte Fitfunktionen zu Verfügung gestellt. Diese Funktionen entsprechen in der Standardeinstellung der aus Gleichung 2.60 bekannten Lorentzfunktion n -ten Grades. Eine Erhöhung des Funktionsgrades (Exponent) auf sehr große Werte ermöglicht eine Überführung in Gaußfunktionen. Die Anzahl der Funktionen reicht dabei aus, um die Reflexprofile des untersuchten Materials anpassen zu können.

Der Benutzer gibt dem Programm Startparameter für die Fitfunktionen vor und wählt die anzupassenden Variablen. Diese werden dann so optimiert, dass die resultierende Fitfunktion möglichst gut mit den Messwerten übereinstimmt. Dafür sorgt die Minimierung einer Fehlerfunktion, welche die Abweichung der Fitfunktion von den Messwerten wiedergibt. Das dabei angewendete Optimierungsverfahren wird von der Matlab-Funktion „fminsearch“ geliefert und entspricht einer von Referenz [37] vorgestellten Nelder-Mead-Simplex Methode. Diese Methode ist im Einsatz mit einem begrenzten Parametersatz schnell und robust.

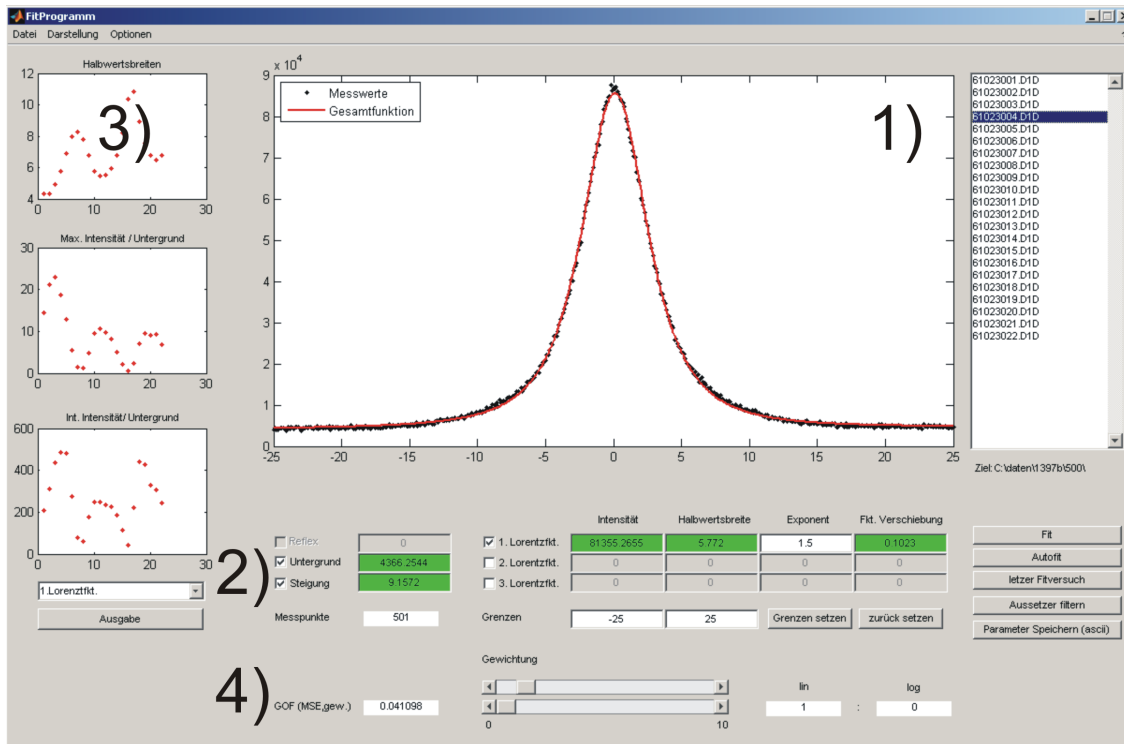


Abbildung A.1: Oberfläche des Programms „ReflexFit“. Die wichtigsten Komponenten sind die graphische Darstellung der Messung und der Fitfunktionen 1), der Bereich zur Definition der Fitfunktionen und zur Freigabe der Parameter 2), die graphische Darstellung der wichtigsten Fitparameter 3) und die Schieberegler zur Gewichtung der Anpassung nach linearen oder logarithmierten Messwerten 4).

Die zu minimierende Fehlerfunktion wird so gewählt, dass sie verrauschte Daten nicht zu stark bewertet, außerdem soll dem Nutzer die Wahl gelassen werden, ob er niedrige Intensitätsbereiche oder Intensitätsspitzen bei der Anpassung stärker gewichtet. Daher wird in Anlehnung an Referenz [38] ein mittlerer absoluter Fehler linearer Daten (MAE,lin) und ein mittlerer absoluter Fehler logarithmierter Daten (MAE,log) implementiert. Über Schieberegler (siehe Abbildung A.1) kann den Fehlerfunktionen eine beliebige Gewichtung bei der Minimierung zugesprochen werden. Zur Optimierung können sowohl einzelne Messdaten als auch mehrere Dateien einer ganzen Messreihe importiert werden. Diese Messreihen werden sukzessive über eine Autofitfunktion angepasst. Dazu ist ein Satz von Startparametern erforderlich, um die Messdaten der ersten Datei anzupassen. Die resultierenden Parameter werden dann für die nächste Messung als Startparametersatz gewählt und so fort. Durch die ständige Neuwahl der Startparameter ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass sie im Laufe des Anpassungsprozesses zu stark von den Messdaten abweichen. Die berechneten Gesamtparametersätze können zur Weiterverarbeitung als Rohdaten oder direkt als Grafik abgespeichert werden.

Zusammenfassend bietet „ReflexFit“ eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem bisher genutzten Programm „Numfit“. Vor allem wird ein effizienteres Arbeiten ermöglicht, da die Benutzeroberfläche umständliche Import- und Export-Vorgänge vermeidet

und so den Arbeitsfluss aufrechterhält. Außerdem erlaubt die flexible Programmierung den Einsatz von „ReflexFit“ in verschiedenen Bereichen, so lassen sich beispielsweise Röntgenmessungen vom Synchrotron DESY in Hamburg, Deutschland, anpassen. Ein weiterer Vorteil gegenüber „numfit“ ist die variable Gewichtung der Fehlerfunktion, die das Anpassen der Messungen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten erlaubt.

Abschließend ist zu sagen, dass „ReflexFit“ weiterhin in der Entwicklung ist. So ist in erster Linie ein dynamisches Funktionsmenü vorgesehen, um die Anzahl und Art der verwendeten Fitfunktionen beliebig verändern zu können. Dies erweitert das Einsatzgebiet von „ReflexFit“ auf die unterschiedlichsten Materialien und Messmethoden. Weitere Flexibilität soll die Auswahl von verschiedenen Fehlerfunktionen bieten, um den Anpassungsvorgang besser mit der Art der vorliegenden Daten abstimmen zu können. Die Möglichkeit zur Glättung von Messdaten sowie zur direkten $H(S)$ - bzw. $G(S)$ -Analyse der SPA-LEED-Daten erweitert die Funktionalität um zwei weitere Punkte. Trotzdem stellt „ReflexFit“ schon jetzt eine effiziente und flexible Alternative zu „Numfit“ dar.

B Fitfunktionen

In diesem Abschnitt sollen kurz die Fitfunktionen dargestellt werden, welche die besten Ergebnisse bei der Beschreibung der Reflexprofile liefern. In Abbildung B.1 sind dazu exemplarisch Reflexe zum Silizium-Substrat, zum Pr_2O_3 -kub und zum PrO_2 -kub gezeigt. An die Reflexe sind verschiedene Fitfunktionen angepasst, um die Güte der Anpassung darzustellen.

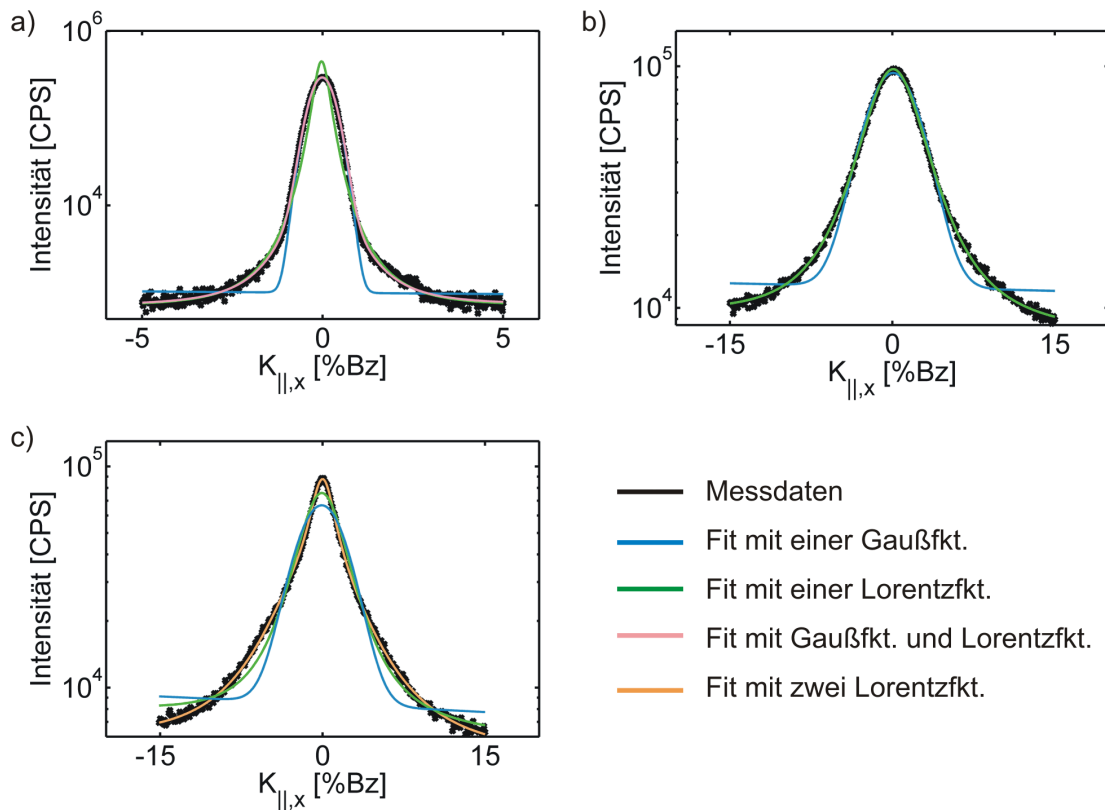


Abbildung B.1: Reflexprofile mit angepassten Fitfunktionen für das Silizium-Substrat a), die 5 nm dicke Pr_2O_3 -kub Schicht nach dem Tempern bei 500°C b) und die 10 nm dicke PrO_2 -kub Schicht ebenfalls nach dem Tempern bei 500°C c). Alle Profile zeigen eine Messung während der In-Phase $S \cong 4,0$.

Es ist zu erkennen, dass für das Silizium-Substrat eine Anpassung der zentralen Spitze mit einer Gauß-Funktion und der Schulter mit einer Lorentzfunktion die besten Ergebnisse liefert. Die Reflexprofile der 5 nm dicken Pr_2O_3 -kub Schicht lassen sich idealerweise mit nur einer Lorentzfunktion anpassen. Dies gilt bis auf eine Ausnahme (Tempernschritt bei 400°C , Abb. 6.13 a)) auch für die 10 nm dicke Schicht des gleichen Materials. Für die beiden unterschiedlich dicken Schichten von PrO_2 -kub stellt sich die Anpassung der Profile mit zwei Lorentzfunktionen für die Spitze und die Schulter als optimal heraus. Eine Ausnahme bildet hierbei die 10 nm dicke Schicht, deren Reflexprofile sich nach dem Tempern bei 600°C mit lediglich einer Lorentzfunktion für den (00)-Reflex am besten anpassen lassen.

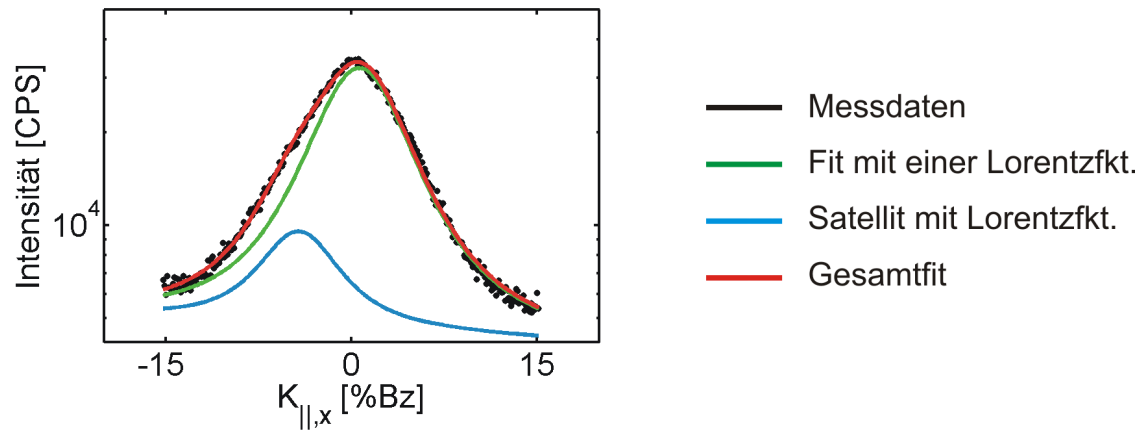


Abbildung B.2: Reflexprofil mit angepassten Fitfunktionen für die 10 nm dicke PrO_2 -kub Schicht nach dem Tempern bei 600°C und $S \cong 4,0$.

Es ist hier jedoch notwendig, eine weitere Lorentzfunktion in der Nähe des Hauptreflexes anzupassen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung B.2 für die Streuphase $S \cong 4,0$. Diese Funktion (Satellit) wandert bei steigender Streuphase in Richtung $[0\bar{1}]$.

C Fehlerbetrachtung

Da alle Messungen zwangsläufig mit Fehlern behaftet sind, ist eine Betrachtung dieser Messfehler und deren Größen sinnvoll. So entstehen bei der Temperaturmessung Fehler durch falsche Positionierung des Pyrometers, da sich die Probe dann nicht im Brennpunkt des Gerätes befindet ($f = 0,6\text{ m}$). Außerdem bestehen Unsicherheiten bei der Bestimmung des Emissionsgrades ϵ der Probe, da die Literaturwerte für das Silizium-Substrat nicht einheitlich angegeben werden und dieser Wert die Temperaturmessung stark beeinflusst. In diesem Fall wird die Abweichung der gemessenen Temperatur auf $\Delta T = 50\text{ °C}$ festgelegt.

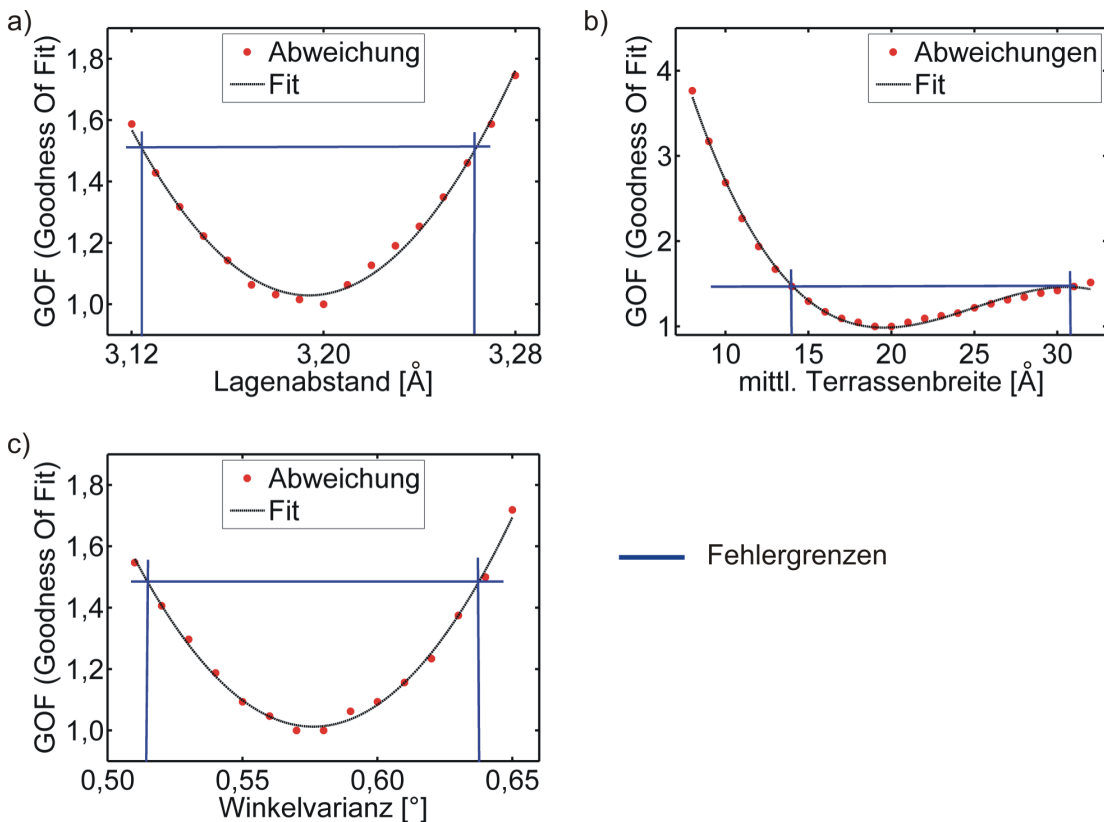


Abbildung C.1: Beispiele für die Bestimmung der Fehlergrenzen für den Lagenabstand a), die mittlere Terrassenbreite b) und die Mosaikwinkelvarianz c). Die Fehlergrenzen sind durch blaue Linien gekennzeichnet.

Bei der Bestimmung der Leistung, die zur Erwärmung der Probe auf eine festgelegte Temperatur benötigt wird, entstehen Messfehler durch den ungenauen Einbau der Probe in die Halterung. Eine schlechte Kontaktierung der Probe hat an den Kontaktstellen einen Leistungsabfall bei direktem Stromdurchfluss zur Folge. Dies führt in der Regel zu einem Temperaturgradienten auf der Probe von einer Seite zur anderen. Aus diesem Grund werden Temperaturmessungen nur in der Mitte der Probe vorgenommen, da in diesem Bereich die SPA-LEED-Messungen durchgeführt werden. Weiterhin ist die Leistung zum Erreichen einer bestimmten Temperatur bei

unterschiedlich eingebauten Proben ebenfalls nicht identisch. Der relative Messfehler der benötigten Leistung wird daher mit 10% des gemessenen Wertes angegeben. Die Bestimmung von Reflexpositionen ist im Wesentlichen mit zwei Fehlern behaftet. Zum einen hat der Abstand der Probe zum SPA-LEED-System einen großen Einfluss auf die Positionen und lässt sich nicht präzise reproduzieren. Zum anderen üben die inhomogenen Verzerrungen des Beugungsbildes einen weiteren Einfluss aus. Somit besteht ein statistischer Fehler durch die Positionierung der Probe und ein systematischer von den Verzerrungen des Beugungsbildes. Daher wird neben der Korrektur der Werte, wie sie in Kapitel 6.1.2 beschrieben ist, keine Analyse des Verhaltens während der Temperexperimente durchgeführt. Die resultierenden Oberflächeneinheitszellen werden lediglich gemittelt, um zu sehen, ob der Wert im Bereich der theoretischen Einheitszellengröße liegt (relativer Fehler: 20%).

Bei den durch Anpassung der Messdaten ermittelten Werten, wie der Halbwertsbreite oder der Intensität, ist eine zuverlässige Fehlerbetrachtung der einzelnen Werte aufwendig und komplex. Die Fehlergrenzen hängen von allen übrigen Parametern ab und es wird von einer Fehlergrenzenbetrachtung für die einzelnen Messwerte abgesehen. Um dennoch ein Maß für die Zuverlässigkeit der ermittelten Werte zu bestimmen, werden die Grenzen berechnet, in denen die Fitfunktion maximal um 50% von der optimal angepassten Funktion abweicht. Dazu wird der Wert, für den die Fehlergrenze bestimmt werden soll, variiert, während die übrigen Parameter festgehalten werden. In Abbildung C.1 ist eine Fehlergrenzenbestimmung für einige Messwerte gezeigt. Dabei entspricht die Güte der Anpassung (GOF, Goodness of Fit) dem Wert der Fehlerfunktion. Steigt die GOF bei der Variation auf 150% des minimalen Werts an, ist eine Fehlergrenze erreicht. Im Allgemeinen beschreibt diese Abweichungsfunktion eine Parabel, eine Ausnahme bildet hier die mittlere Terrassenlänge, da eine Erhöhung der Terrassenbreite eine kleinere Auswirkung auf die Güte des Fits hat als eine Absenkung. Mit dieser Methode werden alle Werte behandelt, die auch für sich genommen eine Aussagekraft besitzen, wie zum Beispiel der Lagenabstand. Messwerte, die lediglich im Vergleich mit anderen Werten aussagekräftig sind, werden dagegen nicht betrachtet.

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] BOWRON, D. T., G. A. SAUNDERS, R. J. NEWPORT, B. D. RAINFORD und H. B. SENIN: *EXAFS studies of rare-earth metaphosphate glasses*. Phys. Rev. B, 53(9):5268–5275, Mar 1996.
- [3] STETTER, J.R., W.R. PENROSE und S. YAO: *Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS*. Journal of the Electrochemical Society, 150:11–16, 2003.
- [4] SCHÜTH, F.: *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*. Chemie in unserer Zeit, 40:92–103, 2006.
- [5] 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.
- [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] 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.
- [8] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2005.
- [9] STROZIER, J.A., JR., D.W. JEPSEN und F. JONA: *Surface Physics of Materials*, Kapitel Surface Crystallography, Seiten 1–77. Academic Press, 1975.
- [10] SCHMIDT, T.: *Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111)*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [11] LENT, C.S. und C.S. COHEN: *Diffraction from stepped surfaces*. Surface Science, 139:121–154, 1984.
- [12] WOLLSCHLÄGER, J., J. FALTA und M. HENZLER: *Electron Diffraction at Stepped Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces*. Appl. Phys. A, 50:57–68, 1990.
- [13] HENZLER, M.: *Growth Modes in Homo- and Heteroepitaxial Growth*. Surface Science, 42:297, 1993.
- [14] WOLLSCHLÄGER, J.: *Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallschichten*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1990.

- [15] SCHWENNICKE, C., SCHIMMELPFENNIG und H. PFNÜR: *Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100)*. Surface Science, 293:57–66, 1993.
- [16] SCHÄFER, F.: *n.A.* Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995.
- [17] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 2001.
- [18] HANEMAN, D.: *Surfaces of silicon*. Rep. Prof. Phys., 50:1045–1086, 1987.
- [19] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO und M. TAKAHASHI: *Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, 164:367, 1985.
- [20] BINNING, G., CH. ROHRER und E. WEIBEL: *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 50:120–125, 1983.
- [21] 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 Pr_2O_3 , Seiten 259–294. Springer Series in Materials Science, 2004.
- [22] SAMSONOV, G.V.: *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum, 1982.
- [23] PIES, W. und A. WEISS: *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. In: *Crystal Structure Data of Inorganic Compounds*. Springer-Verlag, 1975.
- [24] JEON, S. und H. HWANG: *Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , and Dy_2O_3* . Journal of Applied Physics, 93:6393–6395, 2003.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] LIU, J.P., P. ZAUMSEIL, E. BUGIEL und H.J. OSTEN: *Epitaxial growth of Pr_2O_3 on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N_2 annealing*. Applied Physics Letters, 79:671–673, 2001.
- [28] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, WENGER CH., J. DABROWSKI und H.-J. MÜSSIG: *On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodymium sesquioxide films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 99:n.A., 2006.
- [29] FORK, D.K., D.B. FENNER und T.H. GEBALLE: *Growth of epitaxial PrO_2 thin films on hydrogen terminated Si(111) by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, 68:4316–4318, 1990.
- [30] OURA, K., V.G. LIFSHITS, A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science (An Introduction)*. Springer, 2003.

- [31] WUTZ, M., H. ADAM und W. WACHER: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, 1988.
- [32] SCHMIDT, T.: *Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur*. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik Hannover, 1990.
- [33] KERN, W.: *Handbook of Semiconductor Cleaning Technology*. Noyes, 1993.
- [34] GARCIA, S.P., H. BAO und M.A. HINES: *Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants*. Surface Science, 541:252, 2003.
- [35] JEUTTER, N.: *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [36] PIETSCH, G.J.: *Hydrogen on Si: Ubiquitous surface termination after wet-chemical processing*. Applied Physics A, 60:347–363, 1995.
- [37] LAGARIAS, J.C., J. A. REEDS, M. H. WRIGHT und P. E. WRIGHT: *Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions*, *SIAM Journal of Optimization*. SIAM Journal of Optimization, 9:112–147, 1998.
- [38] GREULING, A.: *Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die zweidimensionalen Bravais-Gitter.	2
2.2	Zwei Beispiele zur Nomenklatur nach Wood.	3
2.3	Streuung einer Elektronenwelle an einem zweidimensionalen Gitter von Atomen.	5
2.4	Beispiele für säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugung.	6
2.5	Gangunterschied zweier Elektronenwellen an einer Stufenkante.	9
2.6	Modell einer Oberfläche mit atomaren Stufen.	11
2.7	Streuphasen-Abhängigkeit des Profils bei gestuften Oberflächen.	12
2.8	Theoretischer Verlauf einer $G(S)$ -Kurve für ein Zweischichtsystem.	14
2.9	$G(S)$ -Kurve bei drei verschiedenen Streuphasen für Lage-für-Lage Wachstum und statistisches Wachstum.	16
2.10	Projektion einer Oberfläche auf ein Zwei-Schicht-System bei halbzahliger Streuphase.	18
2.11	Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Streuphase bei extrem rauer Oberfläche.	20
2.12	Darstellung einer idealen Oberfläche und einer Oberfläche mit Mosaiken.	21
2.13	Theoretische $H(S)$ -Analyse für eine Oberfläche mit atomaren Stufen und Mosaiken.	22
2.14	Darstellung von Mosaiken mit Vorzugsrichtung im reziproken Raum.	23
3.1	Zwei- und dreidimensionale Einheitszelle von Silizium.	25
3.2	Die rekonstruierte (7×7) -Überstruktur (Schnitt und Aufsicht).	26
3.3	Einheitszellen des PrO_2 -kub, des Pr_2O_3 -hex und des Pr_2O_3 -kub.	27
3.4	Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids.	28
3.5	Die Basisstrukturen der Praseodymoxide (Schnitt und Aufsicht)	29
4.1	Skizze der Messapparatur.	31
4.2	Horizontaler Schnitt durch die Hauptkammer.	32
4.3	Schematische Zeichnung einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe.	33
4.4	Iongetterpumpe und Titan-Sublimationspumpe.	34
4.5	Das Piranivakuummeter und das Extraktor-Ionisationsvakuummeter.	35
4.6	Arbeitsbereiche der Pumpentypen und Druckmessröhren.	36
4.7	Die Probenhalterung.	37
4.8	Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur.	38

4.9	Ewaldkonstruktion für die konventionelle LEED-Optik und die SPA-LEED-Optik.	39
5.1	Die elektrische Heizleistung über die mit dem Pyrometer gemessene Proben­temperatur für drei verschiedene Proben.	41
6.1	Zweidimensionales Beugungsbild der Si-Oberfläche bei der Streuphase $S \cong 4,0$ (Silizium).	42
6.2	Die Reflexpositionen der Nebenreflexe und der $(0\frac{1}{7})$ -Reflexe.	43
6.3	Die absoluten Abstände der Überstrukturereflexe in Richtung $[0\bar{1}]$ und in Richtung $[01]$	43
6.4	Halbwertsbreite des (00) -Reflexes gegen die Streuphase (Silizium).	44
6.5	Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$ ($[N_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	46
6.6	Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$ ($[N_2\ 5NM]$, $800^\circ C$ und $900^\circ C$).	47
6.7	Eindimensionale Messungen in die $[01]$ -Richtung ($[N_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	47
6.8	Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile ($[N_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	48
6.9	Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse ($[N_2\ 5NM]$).	49
6.10	Verhalten der zusätzlichen Reflexe ($[N_2\ 5NM]$).	50
6.11	Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$ ($[N_2\ 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	53
6.12	Eindimensionale Messungen in die $[01]$ -Richtung ($[N_2\ 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	54
6.13	Fitfunktionen und $G(S)$ -Kurve des zentralen Reflexes nach dem Tempern bei $400^\circ C$ ($[N_2\ 10NM]$).	54
6.14	Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile ($[N_2\ 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	55
6.15	Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse ($[N_2\ 10NM]$).	56
6.16	Verhalten der zusätzlichen Reflexe ($[N_2\ 10NM]$).	57
6.17	Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$ ($[O_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	60
6.18	Eindimensionale Messungen in die $[01]$ -Richtung ($[O_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	61
6.19	$G(S)$ -Kurven ($[O_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	62
6.20	Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile ($[O_2\ 5NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	63
6.21	Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse ($[O_2\ 5NM]$).	64
6.22	Verhalten der zusätzlichen Reflexe ($[O_2\ 5NM]$).	65

6.23	Modell für eine Oberfläche mit zwei unterschiedlichen Mosaikwinkelvarianzen.	67
6.24	Zweidimensionale Beugungsbilder des Temperexperiments, aufgenommen bei $S \cong 4,0$ ($[O_2 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	69
6.25	Detailaufnahme des deformierten (00)-Reflexes und die Position der verschobenen Reflexe.	70
6.26	Eindimensionale Messungen in die [01]-Richtung ($[O_2 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	70
6.27	G(S)-Kurven (M1400b, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	71
6.28	Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile ($[O_2 10NM]$, $300^\circ C$ bis $600^\circ C$).	72
6.29	Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse ($[O_2 10NM]$).	73
6.30	Verhalten der zusätzlichen Reflexe ($[O_2 10NM]$).	74
6.31	Veranschaulichung des „carpet“-Modells nach Referenz [15].	76
6.32	Modell für das Verschwinden der Basis mit breiteren Terrassen.	78
A.1	Oberfläche des Programms „ReflexFit“.	83
B.1	Reflexprofile mit angepassten Fitfunktionen.	85
B.2	Reflexprofil mit angepassten Fitfunktionen.	86
C.1	Beispiele für die Bestimmung der Fehlergrenzen.	87

D Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ an der Universität Osnabrück unterstützt haben.

Dies gilt insbesondere für **Prof. Dr. Wollschläger**, der diese Arbeit ermöglichte und bei der Interpretation der Ergebnisse eine große Hilfe war. Auch bei technischen Problemen konnte ich stets mit seiner Unterstützung rechnen.

Thomas Weisemöller möchte ich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit danken. Er hat mir durch gute Ideen und Ratschläge während der gesamten Zeit weitergeholfen. Auch hat er mich nach Selbstzweifeln immer wieder aufgebaut.

Dem Rest **der Arbeitsgruppe** danke ich für die gute Atmosphäre, die Gespräche und die unschlagbaren Mettbrötchen-Gelage.

Weiterhin danke ich **meiner Familie** für ihren Rückhalt und dass sie mir das Physikstudium überhaupt ermöglicht hat. Ohne sie wären diese Seiten nie entstanden. In diesem Zusammenhang danke ich auch besonders meiner Freundin **Tanja**, die im Laufe der Diplomarbeit meine Launen ertragen musste.

Ein letzter Dank gilt den Korrekturen der Diplomarbeit **Burkhard, Jörg, Sabine und Thomas**, ich werde mich wie versprochen für den großen Dienst revanchieren.