

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

Fachbereich Physik

MASTERARBEIT

**Reaktives Wachstum von
Praseodymoxidschichten auf
Bor-passivierten Silizium
(111)-Oberflächen**

Autor: Nina JEPPESEN

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfer: Dr. rer. nat. Karsten KÖMPE

6. März 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die eingereichte Master-Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlichen oder sinngemäßen den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, den 6. März 2012

Nina Jeppesen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. SPA-LEED	3
2.2. Kinematische Näherung	4
2.3. $G(\theta)$ -Analyse	7
2.4. Kristallvolumen und Überstrukturen	8
2.5. EWALD-Konstruktionen	12
2.6. AUGER	15
2.6.1. AUGER-Effekt	15
2.6.2. Quantitative Auswertung	18
3. Materialsystem	25
3.1. Substrat	25
3.2. Passivierung	27
3.3. Adsorbat	29
4. Experimentelle Grundlagen	35
4.1. UHV-Apparatur	35
4.2. Das AUGER-Messsystem	37
4.3. Das SPA-LEED-Messsystem	39
4.4. Substratpräparation	41
4.5. Aufdampfvorgang	41
4.5.1. Verdampfer	42
4.5.2. Experimentelle Durchführung	43
5. Messergebnisse und Diskussion	45
5.1. AES-Spektren-Auswertung	45
5.1.1. Normierung	49
5.2. Schrittweise Adsorption	51
5.2.1. Ausgangsoberfläche Si(111)-(7x7)	51
5.2.2. Ausgangsoberfläche Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°	59
5.2.3. Fazit und Diskussion	61
5.3. Thermische Desorption	66
5.3.1. Ausgangsoberfläche Si(111)-(7x7)	66
5.3.2. Ausgangsoberfläche Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°	69

5.3.3. Fazit und Diskussion	75
5.4. Reaktives Aufwachsen	76
5.4.1. Dicke Praseodymoxid-Schichten (17.70 ML)	77
5.4.2. Dünne Praseodymoxid-Schichten (5.90 ML)	79
5.4.3. Fazit und Diskussion	79
6. Zusammenfassung und Ausblick	81
A. Anhang	83
A.1. Quellcode für das AES-Auswerte-Programm	83

1. Einleitung und Motivation

Seltene Erden stehen seit längerer Zeit im Fokus der aktuellen Forschung. Sie werden unter anderem in der Herstellung von Permanentmagneten und zur Markierung von Geldscheinen verwendet [1]. Besonders wichtige Anwendungen sind allerdings die Katalyse und die Solartechnik [2]. Dafür werden meist nicht die reinen Metalle, sondern deren Oxide verwendet. Diese finden weitere Anwendung in der Mikroelektronik [3] und der Elektro-Optik [4]. Eines der wichtigsten Einsatzgebiete der Seltenen Erdoxide ist jedoch die heterogene Katalyse [5, 6], da Praseodymoxid eine hohe Sauerstoffmobilität aufweist [7].

In der Mikroelektronik und der Katalyse sind besonders dünne und ultradünne Schichten aus seltenen Erden interessant. Außerdem werden die dünnen seltene Erdoxid Schichten als Zwischenschichten bei der Integration von alternativen Halbleitermaterialien auf Silizium verwendet [8]. Diese Materialien sind z.B. Germanium bei der „Germanium on Insulator“ (GOI)-Technik, aber auch Galliumarsenid (GaAs). Sie sind Silizium in einigen elektrischen Eigenschaften wie beispielsweise der Elektronenmobilität überlegen [9], aber sehr teuer in der Herstellung. Bisher wurde als Isolator-Schicht meist Siliziumdioxid eingesetzt [10], welches aber eine hohe Gitterfehlanpassung zum Silizium(111) aufweist. Praseodymoxid ist eine sehr gute Alternative, da es mit einer sehr geringen Gitterfehlanpassung von weniger als 0.5% auf Si(111) aufwächst [11]. Diese Zwischenschicht aus Praseodymoxid bildet durch seine Gitterkonstante, die zwischen der von Si(111) und Germanium liegt, einen optimalen Übergang zwischen den Schichten. Außerdem hat Praseodymoxid gute elektrische Isolatoreigenschaften und eine hohe dielektrische Konstante und wird auch deshalb dem Siliziumdioxid vorgezogen.

Die Untersuchung der Praseodymoxid-Schichten auf Si(111) ist demnach für alle genannten Anwendungen sehr wichtig. Ein kristallines Wachstum ohne amorphe Zwischenschicht („Interface“) ist ideal, da das amorphe Interface besonders die dielektrischen Eigenschaften der Schicht verändert und einen Einfluss auf das Schichtwachstum hat. Die Bildung einer Zwischenschicht soll anhand einer Passivierung der Si(111)-Oberfläche unterdrückt werden. Für diese Passivierung kann Bor oder auch Chlor verwendet werden [12].

In dieser Arbeit sollen nun reaktiv gewachsene Praseodymoxid-Schichten auf Bor passivierten Silizium (111)-Oberflächen untersucht werden. Das bedeutet, dass reines Praseodym in einer Sauerstoffatmosphäre auf Si(111) aufgebracht wird. Dazu werden zuerst Voruntersuchungen zum Wachstum von reinem Praseodym auf passivierten, wie nicht passivierten Si(111)-Oberflächen untersucht. Anschließend wird die Desorption des Praseodyms von den Oberflächen untersucht, um Informatio-

nen über Desorptionstemperaturen und zurückbleibende Strukturen zu erhalten. Außerdem wird Praseodym reaktiv in Sauerstoffatmosphäre aufgebracht und für verschiedene Schichtdicken untersucht.

Bei allen Messreihen werden mit Spot Profile Analysis -Low Energy Electron Diffraction (SPA-LEED) und AUGER-Electron-Spectroscopy (AES) Untersuchungen durchgeführt. SPA-LEED-Messungen werden zur Strukturaufklärung herangezogen und AES-Untersuchungen dienen der Analyse der chemische Zusammensetzung der Oberfläche.

Die theoretischen Grundlagen zu den in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden sind in Kapitel 2 erläutert. Die Materialien Silizium, Bor und Praseodym werden im Kapitel 3 vorgestellt. In Kapitel 4 wird kurz auf die zur Präparation verwendeten Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Kammer und die Verdampfer eingegangen. Die SPA-LEED- und die AUGER-Messapparaturen werden genauer dargestellt. Außerdem werden die einzelnen Schritte der experimentellen Durchführung erläutert. Die Messergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. Außerdem wird ein Programm zur Auswertung der AES-Spektren vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche weitere Ansätze gegeben (s. Kapitel 6).

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die, für diese Arbeit relevanten, theoretischen Grundlagen erläutert. Es werden die verwendeten Messmethoden vorgestellt. Im ersten Teil wird **Spot Profile Analysis - Low Energy Electron Diffraction** (SPA-LEED) vorgestellt. Diese beruht auf der Beugung langsamer Elektronen. Im Weiteren Abschnitt 2.6 folgen die theoretischen Überlegungen zur AUGER-Elektronen-Spektroskopie.

2.1. SPA-LEED (Spot Profile Analysis - Low Energy Electron Diffraction)

SPA-LEED ist eine Messmethode, die auf Elektronenbeugung beruht und für Untersuchungen von Oberflächen geeignet ist. Dabei werden niederenergetische Elektronen (10-200 eV) verwendet, die an der Oberfläche und obersten Atomlagen gebeugt werden. Dies wird durch die Eindringtiefe der Elektronen von nur 1-10 Å sichergestellt. Es tragen also nur die Oberfläche mit den ersten Atomlagen und nicht das Kristallvolumen zum Beugungsbild bei.

Bei konstruktiver Interferenz der gebeugten Elektronen ist ein Reflex im Beugungsbild zu erkennen. Welches Interferenzverhalten vorliegt, ist vom Einfallswinkel und der Energie der Elektronen abhängig. Beschrieben wird das Interferenzverhalten dabei durch die BRAGG-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \cos(\vartheta), \quad (2.1)$$

mit $n \in \mathbb{Z}^+$, λ als Wellenlänge der Elektronen, d als Lagenabstand des Materials und ϑ als Einfallswinkel der Elektronen. Bei ganzzahligem n spricht man von konstruktiver Interferenz (In-Phase) und bei halbzahligem n von destruktiver Interferenz (Gegen-Phase).

Ein Beispiel für ein zweidimensionales SPA-LEED Bild einer gereinigten, rekonstruieren Silizium(111) 7x7-Oberfläche ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Einheitszellen der unrekonstruierten- und der rekonstruierten-Oberfläche sind eingezeichnet. Eine Bor-passivierte Oberfläche mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Reflexe sind rot markiert.

Eine wichtige Eigenschaft der Oberflächenbeugung besteht darin, dass bei der Messung über einen großen Bereich der Probe gemittelt wird. Im Gegensatz dazu wird bei Realraummessungen, wie zum Beispiel der Rasterkraftmikroskopie (AFM), nur ein kleiner Bereich der Oberfläche abgebildet. Bei der Beugung wird der reziproke

Raum gemessen, welcher mit dem Realraum über eine FOURIER-Transformation verknüpft ist. Daher kann man sehr genaue Aussagen über die Struktur und die Morphologie der Oberfläche treffen. Allerdings müsste für die exakte Auswertung die dynamische Beugungstheorie verwendet werden, welche für nicht ideale Oberflächen sehr kompliziert wird. Deswegen wird bei den folgenden Auswertungen die kinematische Beugungstheorie angewendet, welche auf der kinematischen Näherung beruht (vgl. Kapitel 2.2).

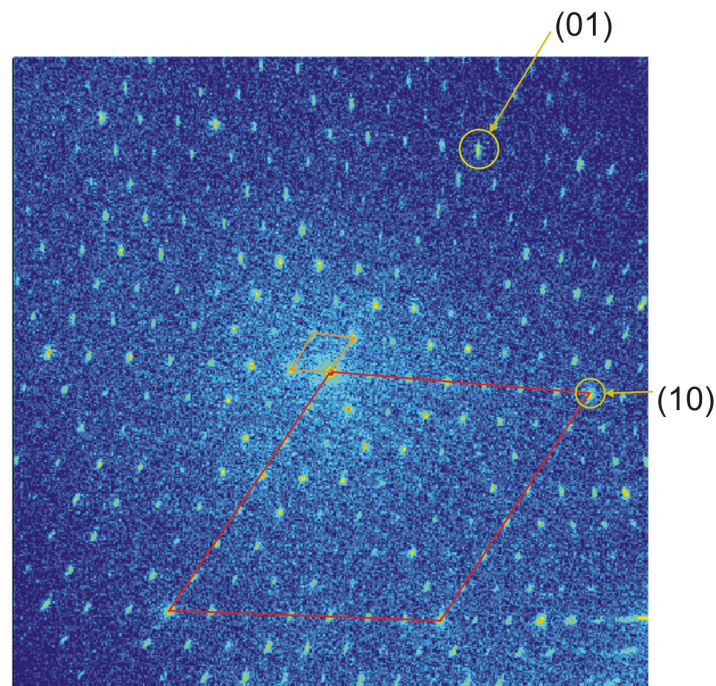


Abbildung 2.1.: Reine Silizium(111)-Oberfläche nach mehrmaligem, kurzzeitigem erhitzen auf 1020°C. Die rote Markierung kennzeichnet die unrekonstruierte Si(111)-Einheitszelle. Die orange Markierung kennzeichnet die rekonstruierte (7x7)-Einheitszelle. Außerdem sind die Reflexe (01) und (10) eingezeichnet.

2.2. Kinematische Näherung

Die kinematische Beugungstheorie erlaubt die Berechnung der Intensität und der Positionen der gemessenen Reflexe. Dafür wird die Kristalloberfläche in säulenförmige Einheitszellen mit identischem Streuverhalten eingeteilt (vgl. Abbildung 2.3).

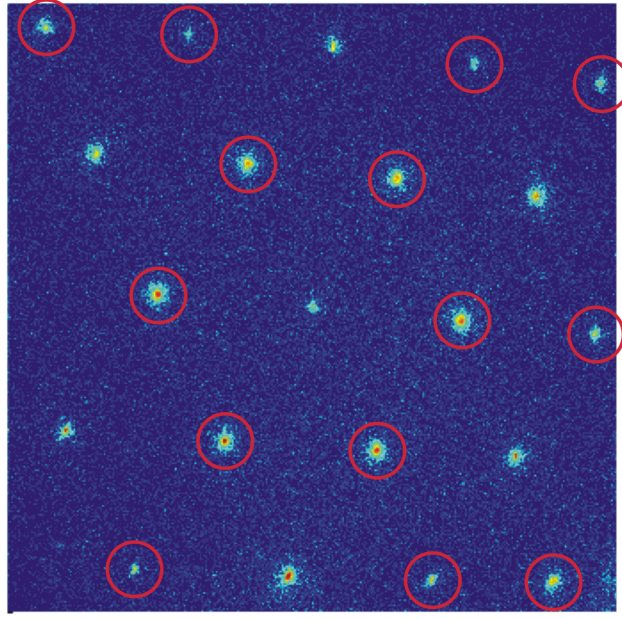


Abbildung 2.2.: Bor-passivierte Silizium-Oberfläche mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur. Die roten Markierungen kennzeichnen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur. Es ist eine sechszählige Anordnung um die 1×1 -Struktur herum.

Eine weitere Annahme der kinematischen Beugungstheorie ist, dass Mehrfachstreuungen zwischen den Säulen vernachlässigt werden kann. Trotz der Näherungen ist eine gute Beschreibung der Anordnung der Einheitszellen und der Morphologie der Oberfläche möglich. Da die kinematische Näherung die Reflexprofile in der Nähe des zentralen Reflexes immer noch sehr gut beschreibt, können hier durch eine Profilanalyse Aussagen über die Morphologie der Oberfläche getroffen werden.

Um mathematische Berechnungen durchzuführen wird allerdings eine weitere Näherung angewandt. In der FRAUENHOFER'schen-Beugungstheorie werden Elektronen als ebene Wellen angenommen, wenn der Abstand zwischen Ausgangspunkt der Welle, Streuzentrum und Detektor groß ist gegen die Wellenlänge. Die Elektronen besitzen eine DE-BROGLIE-Wellenlänge, die durch $\lambda = \frac{h}{p}$ beschrieben ist. Dabei steht h für das PLANCK'SCHE-Wirkungsquantum und p für den Impuls des Elektrons. Bei einer Energie der Elektronen von 100 eV entspricht das einer Wellenlänge von 1.23 \AA . Dadurch sind die niederenergetischen Elektronen besonders gut geeignet um die hier untersuchten Strukturen aufzulösen, da sie im Größenordnungsbereich der Wellenlänge der Elektronen liegen.

Es wird nun die Streuung an der n -ten Säule betrachtet. Dabei gilt für die Streuamplitude

$$\Psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.2)$$

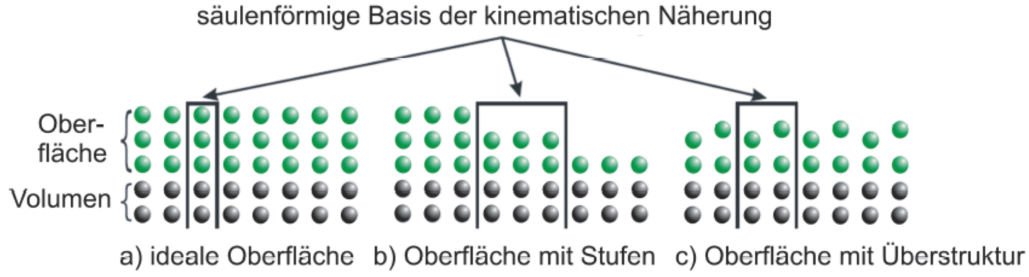


Abbildung 2.3.: Beispiele für die Einteilung der Kristalloberfläche in säulenförmige Einheitszellen. Grafik aus [13] übernommen.

Die Position der n -ten Säule wird durch \vec{r}_n beschrieben und $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. Dabei ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle und \vec{k}_f der Wellenvektor der ausfallenden Welle. Mit dem Streuvektor \vec{K} wird die Phasenverschiebung, die zwischen den Säulen auftreten kann, berücksichtigt. Der Formfaktor f_m gibt das Streuverhalten der einzelnen Säulen an und ist somit für alle Säulen gleich, da ein identisches Streuverhalten bei der Säuleneinteilung angenommen wurde. Die Streuamplituden können im Experiment nicht explizit gemessen werden. Es wird die Gesamtintensität I gemessen, welche als

$$I = \left| \sum_n \Psi_n \right|^2 = I_0 \cdot \frac{1}{N} \cdot \left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n,m}^N f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2 \quad (2.3)$$

definiert ist. Hierbei gibt N die Gesamtanzahl der streuenden Säulen an. Der Faktor $\left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2$ wird dabei eins, da er dem Betragsquadrat des Einheitskreises entspricht. An dieser Stelle geht die Phaseninformation der Wellenfunktion an dem Ort \vec{r} verloren. Deswegen ist es nicht möglich das Beugungsbild über eine FOURIER-Transformation direkt und eindeutig in den Realraum zurückzutransformieren. Nun wird \vec{r}_n durch $\vec{r}_n = \vec{R}_n + \vec{u}_m$ ersetzt. Dabei gibt \vec{R}_n die Lage der Einheitszellen an und \vec{u}_m die Lage des Atoms in der Einheitszelle. Einsetzen in 2.3 und umformen ergibt

$$I = \frac{I_0}{N} \cdot \left| \sum_{n,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n + \vec{u}_m)} \right|^2 \quad (2.4)$$

$$= \frac{I_0}{N} \cdot \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{u}_m} \right|^2}_F \cdot \underbrace{\left| \sum_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \right|^2}_G \quad (2.5)$$

Der erste Faktor F ist der Formfaktor. Dieser gibt die Position der Atome in der Elementarzelle an und ist für die absolute Intensität der Beugungsreflexe verantwortlich. Der Gitterfaktor wird mit G bezeichnet und beschreibt die Art des Gitters und dadurch die Periodizität des Beugungsbildes.

Der Beugungstheorie zufolge, würde man punktförmige Reflexe vermuten. Allerdings wird durch mehrere Parameter eine Verbreiterung der Reflexe und ein erhöhter Untergrund hervorgerufen. Diese Faktoren sind Defekte und Stufen auf der Oberfläche, aber auch thermische Bewegungen der Gitteratome. Die Bewegungen werden durch den DEBYE-WALLER-Faktor beschrieben. Der besagt, dass die Intensität exponentiell mit der Temperatur abnimmt ($I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}|\vec{G}|^2 \cdot |\bar{u}(T)|^2}$). Die Atome und Moleküle auf der Oberfläche geraten in Schwingung und die Position kann deswegen nicht exakt gemessen werden. Außerdem ist durch die Messapparatur eine instrumentelle Verbreiterung der Reflexe zu erwarten. Es ist nicht möglich unendlich scharfe Reflexe zu messen, da das Gerät nur eine begrenzte Auflösung hat.

2.3. G(θ)-Analyse

Durch eine Reflexprofil-Analyse kann man Aussagen über die Morphologie der Oberfläche treffen. Die Charakterisierung eines Substrats oder einer Schicht im Hinblick auf Terrassenbreiten, Stufen, Vicinalitäten oder Mosaik ist möglich, aber auch die Wachstumsart von Schichten kann anhand von Reflexprofilen bestimmt werden. Dafür muss die Intensität abhängig von der Energie oder der Bedeckung (θ) betrachtet werden. Durch Untersuchung die Energieabhängigkeit kann man Aussagen über die Morphologie der Schicht treffen. Wenn man die Wachstumsart (Lage-für-Lage-, oder statistisches Wachstum) der Schichten untersuchen möchte, muss die Intensität in Abhängigkeit der Bedeckung untersucht werden.

Die Intensität ist durch

$$I = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (2.6)$$

gegeben (vgl. Gl. 2.5). Betrachtet man ein heterogenes Schichtsystem, ergibt sich nach [14]

$$I = \left| f_A \cdot p_0 + f_B \cdot \sum_{n=1}^{\infty} p_n \cdot e^{i \cdot d_B \cdot n \cdot |\vec{K}_{\perp}|} \right|^2 \quad (2.7)$$

$$I = \left| \underbrace{(f_A - f_B) \cdot p_0}_{\text{Schulter}} + \underbrace{f_B \cdot \sum_{n=0}^{\infty} p_n \cdot e^{i \cdot d_B \cdot n \cdot |\vec{K}_{\perp}|}}_{\text{Spitze}} \right|^2 \quad (2.8)$$

Hierbei steht A für das Substrat und B für das Adsorbat. Der Formfaktor des jeweiligen Materials ist mit f bezeichnet. Die senkrechte Komponente des Streu-

vektors ist mit $\vec{K}_\perp \propto \sqrt{E}$ bezeichnet und d_B gibt den Lagenabstand des Materials B an. Der sichtbare Anteil des jeweiligen Materials an der Oberfläche wird mit p_n bezeichnet, der des Substrats mit p_0 . Für die verschiedenen Wachstumsmodi ist p_n unterschiedlich verteilt. Bei einem Lage-für-Lage-Wachstum kann man $p_n = \theta$ annehmen mit θ als aufgebrauchte Menge des Materials. Daraus ergibt sich $p_0 = 1 - \theta$. Für statistisches Wachstum ist p_n poissonverteilt und ist durch $p_n(\theta) = \frac{\theta^n}{n!} \cdot e^{-\theta}$ gegeben.

Die gemessene Intensität (vgl. Gl. 2.8) lässt sich in eine zentrale Spitze und eine diffuse Schulter zerlegen. Die diffuse Schulter tritt aufgrund der unterschiedlichen atomaren Formfaktoren auf. Dieser Teil ist im Gegensatz zur Reflexspitze nicht vom Streuvektor \vec{K}_\perp abhängig. Die $G(\theta)$ -Analyse wird bei einer Gegen-Phase durchgeführt, da die Spitze in einer solchen Phase die geringste Intensität besitzt und eine Stufensensitivität auftritt [15]. Hierzu betrachtet man ein Intensitätsverhältnis, das aus der Intensität der zentralen Spitze zur Gesamtintensität des Reflexes gebildet wird. Aus dem Verlauf dieses Intensitätsverhältnisses kann man dann unter anderem auf den Wachstumsmodus des Adsorbats schließen [14], [13]. Außerdem kann man Aussagen darüber treffen, welches Streuvermögen das Adsorbat im Gegensatz zum Substrat besitzt [14]. In den Abbildungen 2.4 und 2.5 ist beispielhaft die Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt.

Das Verhältnis der Formfaktoren ist für den Intensitätsverlauf bei statistischem Wachstum sehr wichtig und wird mit $\alpha = f_B/f_A$ bezeichnet. Bei einem Lage-für-Lage-Wachstum (s. Abb. 2.4) sind deutliche Oszillationen der Intensität zu erkennen. In Abhängigkeit von dem Verhältnis der Formfaktoren haben die Intensitätsverläufe unterschiedliche Anfangsintensitäten. In Abbildung 2.4 b) streut das Adsorbat stärker als das Substrat, weswegen die Anfangsintensität niedriger ist als die Intensität bei vollständiger Adsorbatbedeckung. Streut das Adsorbat schwächer ist die Anfangsintensität höher als die Intensität bei Adsorbatbedeckung. Das statistische Wachstum bei Homoepitaxie (vgl. Abb. 2.5 a)) lässt die Intensität exponentiell abfallen und ist ab einer Monolage Bedeckung näherungsweise Null. Auch bei Heteroepitaxie fällt die Intensität exponentiell ab, wenn das Adsorbat schwächer streut als das Substrat (vgl. Abb. 2.5 c)). Streut das Adsorbat allerdings stärker so ergeben sich je nach Formfaktorverhältnis unterschiedliche Intensitätsverläufe (vgl. Abb. 2.5 b)). Werden Lage-für-Lage- und statistisches Wachstum gemischt, so ergeben sich gedämpfte Oszillationen der Intensität. Dies ist bei einem Stranski-Krastanov-Wachstum gegeben, bei dem das Adsorbat erst vollständige Lagen und dann Inseln ausbildet.

2.4. Kristallvolumen und Überstrukturen

In der Festkörperphysik spricht man von Kristallen als periodische Anordnung von Atomen, welche in alle drei Raumrichtungen unendlich ausgedehnt sind. Die Ato-

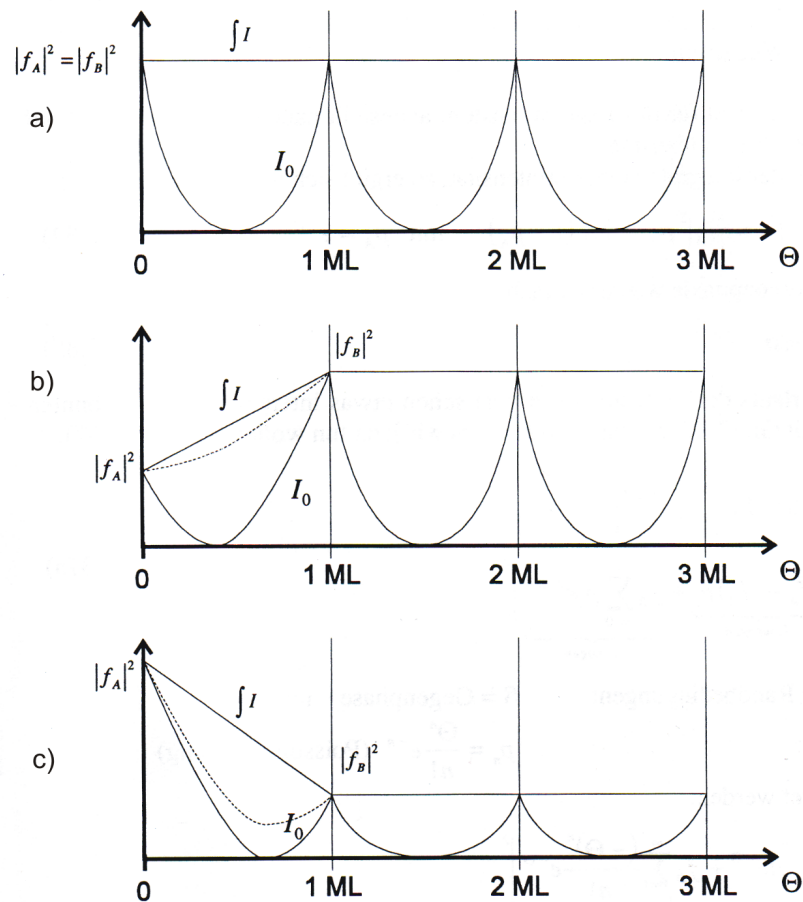


Abbildung 2.4.: Übersicht des Intensitätsverlaufs der Spitze in Abhängigkeit von der Bedeckung für verschiedene Schichtsysteme bei einem idealen Lage-für-Lage-Wachstum. In a) ist Homoepitaxie, in b) ist Heteroepitaxie mit stärker streuendem Adsorbat und in c) mit schwächer streuendem Adsorbat dargestellt. Grafik aus [14] übernommen.

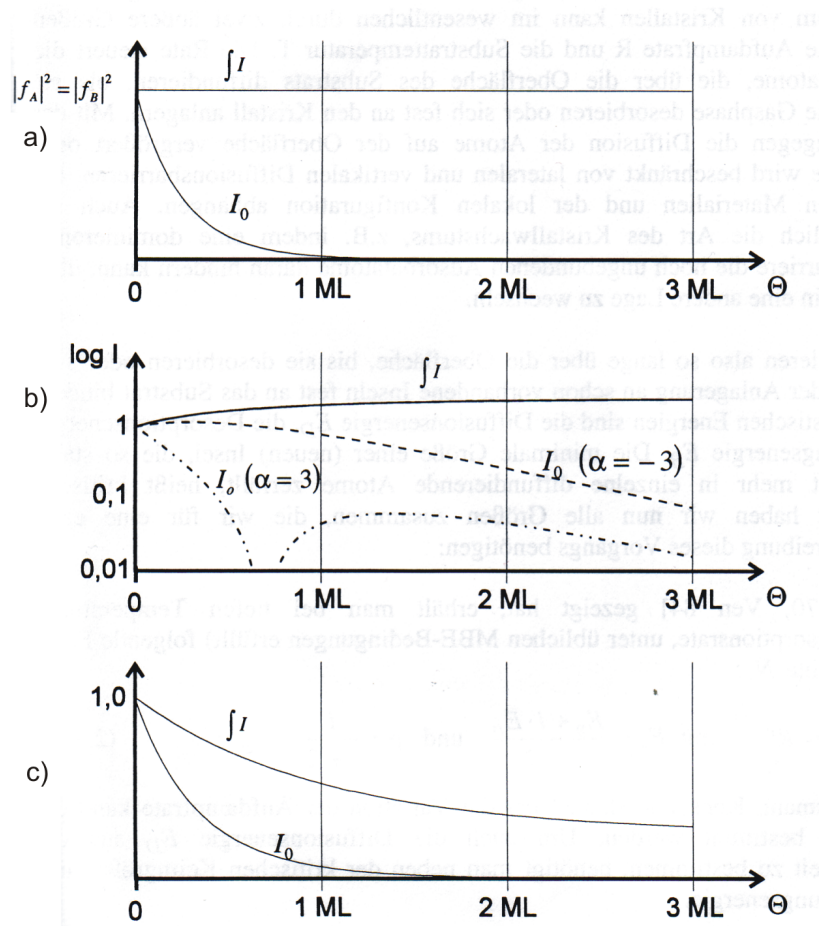


Abbildung 2.5.: Übersicht des Intensitätsverlaufs der Spitze in Abhängigkeit von der Bedeckung für verschiedene Schichtsysteme bei idealem statistischen Wachstum. In a) ist Homoepitaxie und in b) Heteroepitaxie mit stärker streuendem Adsorbat für verschiedene α dargestellt. In c) ist Heteroepitaxie mit schwächer streuendem Adsorbat dargestellt. Grafik aus [14] übernommen.

me sind dabei in identischen Einheitszellen angeordnet. Aus diesem Grund hat das Volumen an allen Punkten im System dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften. Wenn man allerdings Oberflächen betrachtet, reicht dieses Modell nicht aus, um deren Eigenschaften korrekt darzustellen.

Es ist nötig das Modell auf einen halbumendlichen Kristall zu erweitern. Dieser besteht aus einer Oberfläche, welche nur einige Atomlagen dick ist, und dem darunter liegendem unendlich ausgedehnten Kristall. Oberhalb der Grenzfläche zwischen Oberfläche und Kristall beginnen die Eigenschaften der Oberfläche.

Diese besitzt andere Eigenschaften als das Kristallvolumen, da sie in eine Richtung ungesättigte Bindungen besitzt. Daher kann es zur Rekonstruktion der Oberfläche kommen, wenn es energetisch günstigere Anordnungen gibt. Diese neue Oberflächenstruktur wird Überstruktur genannt und unterscheidet sich vom ursprünglichen Substratgitter. Nicht nur Rekonstruktionen des Substratgitters können Überstrukturen erzeugen. Man spricht auch bei Adsorbaten, die nicht identisch mit der Substratgitterstruktur aufwachsen, von Überstrukturen.

Anschaulich kann man das Substratgitter und die Oberflächenstruktur mit den fünf zweidimensionalen BRAVAIS-Gittern erklären. Diese sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

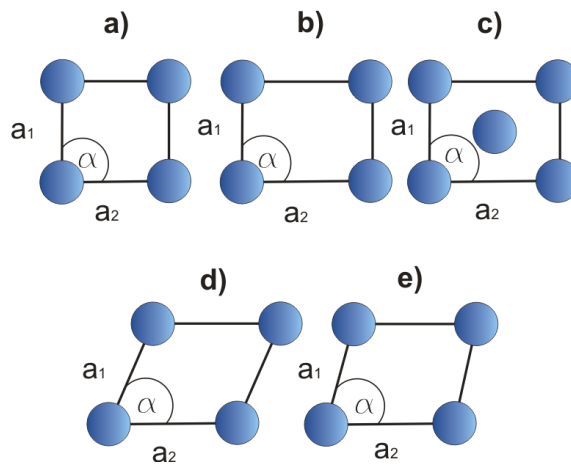


Abbildung 2.6.: Die fünf zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter. Die charakteristischen Merkmale sind a) $a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$ (quadratisch) b) $a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$ (rechtwinklig-primitiv) c) $a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$ (rechtwinklig-zentriert) d) $a_1 = a_2, \alpha = 60^\circ$ (hexagonal) e) $a_1 \neq a_2, \alpha \neq 90^\circ$ (schiefwinklig). Grafik aus [16] übernommen.

Die mathematischen Betrachtungen sind auf den Realraum bezogen. Da allerdings bei der verwendeten Messmethode der reziproke Raum dargestellt wird, müssen die

Realraumvektoren in den k -Raum transformiert werden. Die reziproken Gittervektoren der Überstruktur lauten

$$\vec{b}_1^* = \frac{2\pi}{\det(B)} \begin{pmatrix} b_{22} \\ -b_{21} \end{pmatrix} \text{ und } \vec{b}_2^* = \frac{2\pi}{\det(B)} \begin{pmatrix} -b_{12} \\ b_{11} \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

mit der dazugehörigen Matrix B

$$B = b_{ij} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{21} \\ b_{12} & b_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Die Basisvektoren im Realraum sind \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Für die reziproken Gittervektoren des Substratgitters erfolgt die Umrechnung analog.

Es gibt neben der Matrixschreibweise noch andere Arten Überstrukturen zu beschreiben. Eine sehr häufig verwendete ist die WOOD-Notation (vgl. [17]). Dafür werden Relationen (n und m) des Substratgitters mit der Überstruktur angegeben und wenn notwendig der Winkel φ , um den die Überstruktur zum Substratgitter verdreht ist

$$X \text{ (hkl) } m \times n - R\varphi^\circ - A. \quad (2.11)$$

Dabei steht $X(\text{hkl})$ für die Oberfläche des Substratgitters und A für das Adsorbat. Die WOOD-Notation kann allerdings nicht alle Kombinationen aus Substratgitter und Überstruktur angeben. Wenn der Winkel zwischen den Basisvektoren der einzelnen Strukturen nicht identisch ist, kann das durch die WOOD-Notation nicht dargestellt werden. Das heißt, dass das Substratgitter und die Überstruktur den gleichen Winkel zwischen ihren Basisvektoren brauchen.

Die Bor-Passivierung in dieser Arbeit ergibt als Beispiel eine $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-B}$ Überstruktur. Für die Übersichtlichkeit werden häufig das Substrat und das Adsorbat weggelassen und nur die Relation zwischen den Gittervektoren mit dem Winkel angegeben ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$).

2.5. Ewald-Konstruktionen

Über die EWALD-Konstruktion ist es möglich, das bei den SPA-LEED-Messungen erhaltene Beugungsbild zu interpretieren. Diese Konstruktion zeigt den Zusammenhang zwischen dem Beugungsbild und dem reziproken Kristallgitter bzw. der Oberflächenstruktur. Es wird zwischen Volumen- und Oberflächen-Konstruktion unterschieden.

Allgemein wird die EWALD-Konstruktion bei Streuung am Kristallgitter verwendet. Sie stellt die LAUE-Bedingung $\vec{G} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ für konstruktive Interferenz anschaulich dar. Dabei wird der Wellenvektor der einfallenden Welle mit \vec{k}_i bezeichnet und der

gestreuten Welle mit \vec{k}_f . Die Gittervektoren \vec{G} im reziproken Kristallgitter sind über

$$\vec{G} = k \cdot \vec{a}^* + l \cdot \vec{b}^* + m \cdot \vec{c}^* \quad (2.12)$$

mit den Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* im reziproken Kristallgitter verknüpft (vgl. Abschnitt 2.4). Dabei sind k , l und m ganze Zahlen. Daraus kann man mit Gleichung 2.9 die Gittervektoren im Realraum berechnen. Da wir bei der hier betrachteten Streuung von elastischer Streuung ausgehen, gilt $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ und das führt zur EWALD-Kugel und -Konstruktion.

Die EWALD-Konstruktionen für das Volumen und die Oberfläche sind in [17] beschrieben. Im Folgenden wird nur die Konstruktion für eine Oberfläche betrachtet und dargestellt.

An der Oberfläche haben die Streuzentren nur in Richtung des Volumens Bindungspartner. In die entgegengesetzte Richtung haben sie keine Bindungen (vgl. Abschnitt 2.4). In diese Richtung kann man den Abstand zum nächsten Streuzentrum im Realraum als unendlich groß annehmen. Dadurch wird im reziproken Raum der Abstand der Streuzentren unendlich klein und man erhält so genannte Beugungsstangen.

Der einfallenden Wellenvektor mit einem Einfallswinkel ϑ wird in das Kristallgitter (mit den Beugungsstangen) so eingezeichnet, dass die Spitze des Vektors auf den Nullpunkt des Gitters (die 00-Stange) zeigt. Dann konstruiert man eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ und dem Anfangspunkt des Vektors als Mittelpunkt. Dies ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Um nun diese Konstruktion mit einem Beugungsbild in Verbindung zu bringen, muss man die LAUE-Bedingung beachten. Wenn diese erfüllt ist, schneidet die EWALD-Kugel eine Beugungsstange und es herrscht konstruktive Interferenz. Dies ist dann als Reflex im Beugungsbild zu erkennen. Aus den Abständen der Reflexe im Beugungsbild kann man die reziproken Abstände der Streuzentren ablesen und somit die Kristallstruktur im Realraum berechnen.

Die Kugel schneidet, bei genügend großer Energie der Elektronen, mindestens eine Stange und somit ist die LAUE-Bedingung erfüllt. Dadurch sind immer Reflexe im Beugungsbild zu sehen. Dies ist durch die Energieabhängigkeit der EWALD-Kugel bedingt. Umso größer die Energie der Elektronen ist, desto größer ist auch die Kugel, da der Betrag des Wellenvektors \vec{k}_i energieabhängig ist. Bei höherer Energie werden mehr Stangen geschnitten, sodass auch mehr Beugungsreflexe im Beugungsbild zu sehen sind, welches näher zusammen rückt.

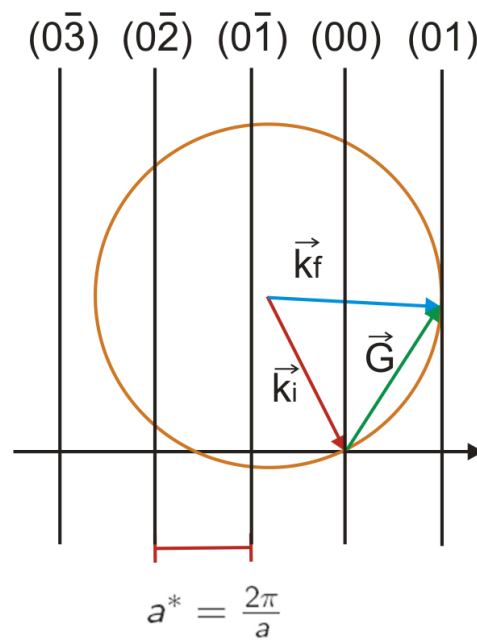


Abbildung 2.7.: Beugungsstangen in der EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche. Dabei stellt \vec{k}_i den Wellenvektor der einfallenden Welle dar und \vec{k}_f den der gestreuten Welle. \vec{G} steht für einen reziproken Gittervektor. Grafik aus [16] übernommen.

2.6. Auger-Elektronen-Spektroskopie

2.6.1. Auger-Effekt

Die AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist nach PIERRE VICTOR AUGER benannt und beruht auf dem von ihm entdeckten AUGER-Effekt. Diese Messmethode dient zur qualitativen und teilweise quantitativen Analyse von Oberflächen. Sie wird in dieser Arbeit dazu verwendet festzustellen, welche Elemente auf der Oberfläche vorhanden sind und wie sich die Verhältnisse dieser Elemente zueinander verändern. Daraus können auch Rückschlüsse auf den Bedeckungsgrad der Oberfläche gezogen werden und einzelne Schichtdicken abgeschätzt werden.

Der AUGER-Effekt lässt sich als ein Mehrelektronenprozess beschreiben. Es werden schnelle Elektronen von 2000 eV-3000 eV auf die Probenoberfläche geschossen. Diese äußere Anregung dient dazu, kernnahe Elektronen aus einem Atom herauszuschlagen. Das entstandene Loch wird mit einem Elektron aus einem höheren Niveau gefüllt. Dabei wird Energie frei, die entweder durch RÖNTGEN-Quanten abgegeben wird oder strahlungsfrei durch die Abgabe eines so genannten Sekundärelektrons (vgl. Abbildung 2.8). Dies ist jedoch nur für Elemente mit der Ordnungszahl größer zwei möglich, da sonst der AUGER-Effekt nicht stattfinden kann, weil drei Elektronen benötigt werden.

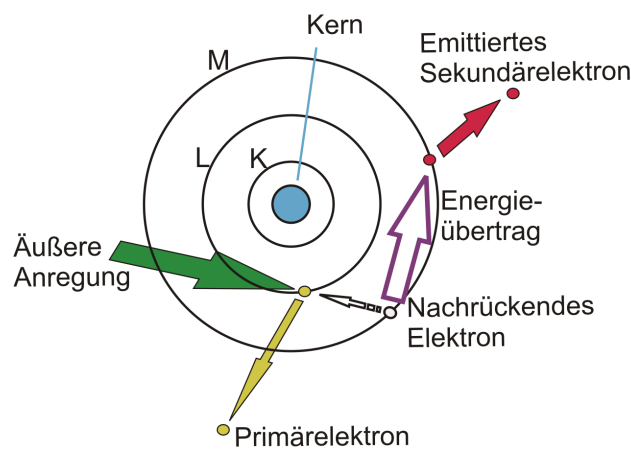


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.

Die Sekundärelektronen stammen aus einem höheren oder dem gleichen Energieniveau wie das nachrückende Elektron. Die Energie der Sekundärelektronen ist für die jeweiligen Elemente charakteristisch. Die Elektronen können durch ihre unterschiedliche kinetische Energie, die bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie gemes-

sen wird, den Elementen eindeutig zugeordnet werden. Die Energiebilanz lässt sich beispielhaft für die Abbildung 2.8 als

$$E_{kin} = E_L - E_M - E_M - \Phi \quad (2.13)$$

aufstellen. Dabei steht E_{kin} für die kinetische Energie des AUGER-Elektrons, E_L für die Bindungsenergie des Primärelektrons, E_M für die Bindungsenergie des nachrückenden und des Sekundärelektrons. Da sie aus der selben Schale stammen, haben sie die gleiche Bindungsenergie. Die Bindungsenergien beziehen sich auf das Fermi-Niveau. Φ gibt die Austrittsarbeit an, welche durch $\Phi = E_V - E_F$ berechnet werden kann. E_V gibt das Vakuum-Energieniveau an und E_F das Fermi-Energieniveau. Diese Werte sind für die einzelnen Materialien in der Literatur bekannt. Besonders hervor zu heben ist, dass der AUGER-Prozess unabhängig von der Energie der äußeren Anregung ist. Somit sind die charakteristischen Peaks immer bei gleichen Energien und deshalb gut miteinander zu vergleichen.

In den gemessenen Spektren sind Signale bei den jeweiligen charakteristischen Energien der Elemente zu sehen, wodurch bei der Auswertung der Spektren die qualitative Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden kann (s. dazu Tabelle 2.1). Dadurch, dass immer drei Elektronen benötigt werden, kann man die AUGER-Peaks in verschiedene Gruppen einteilen. Dies ist davon abhängig aus welchen Niveaus die Elektronen stammen.

Beispielweise hat Silizium einen charakteristischen Peak bei 92 eV, dabei spricht man von einem LMM Übergang (s. Abbildung 2.8). Dies bedeutet, dass das Primärelektron aus der L-Schale stammt. Das nachrückende, sowie das Sekundärelektron haben ihren Ursprung in der M-Schale. Durch diese Bezeichnung der Energieniveaus kann man die verschiedenen Elemente in die jeweiligen Gruppen einteilen. Diese Einteilung ist in der Tabelle 2.2 dargestellt.

Element	charakteristische Energien	Übergangstyp
Silizium	92 eV	LMM
Bor	179 eV	KLL
Praseodym	699 eV	MNN
	87 eV	NOO
	106 eV	NOO
Sauerstoff	503 eV	KLL
Kohlenstoff	271 eV	KLL

Tabelle 2.1.: Charakteristische Energien und Übergangsbezeichnungen der in dieser Arbeit auftretenden Elemente.

Außerdem muss noch beachtet werden, dass die Wahrscheinlichkeit ein Sekundärelektron zu emittieren mit steigender Ordnungszahl sinkt. Im Gegensatz dazu wird

die Abgabe der Energie durch Strahlung mit steigender Ordnungszahl wahrscheinlicher. Die AUGER-Elektronen-Spektroskopie ist also unterschiedlich sensitiv für die verschiedenen Elemente. Es ist demnach möglich, dass Elemente mit großer Ordnungszahl die im großen Maße auf der Oberfläche vorhanden sind, im Gegensatz zu anderen Elementen, eine kleineres AUGER-Signal aufweisen, da sie ihre überschüssige Energie durch Strahlung abgegeben haben. Diese kann mit dem vorhandenen Messaufbau nicht gemessen werden. Ein Überblick über die Sensitivitäten der Elemente ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

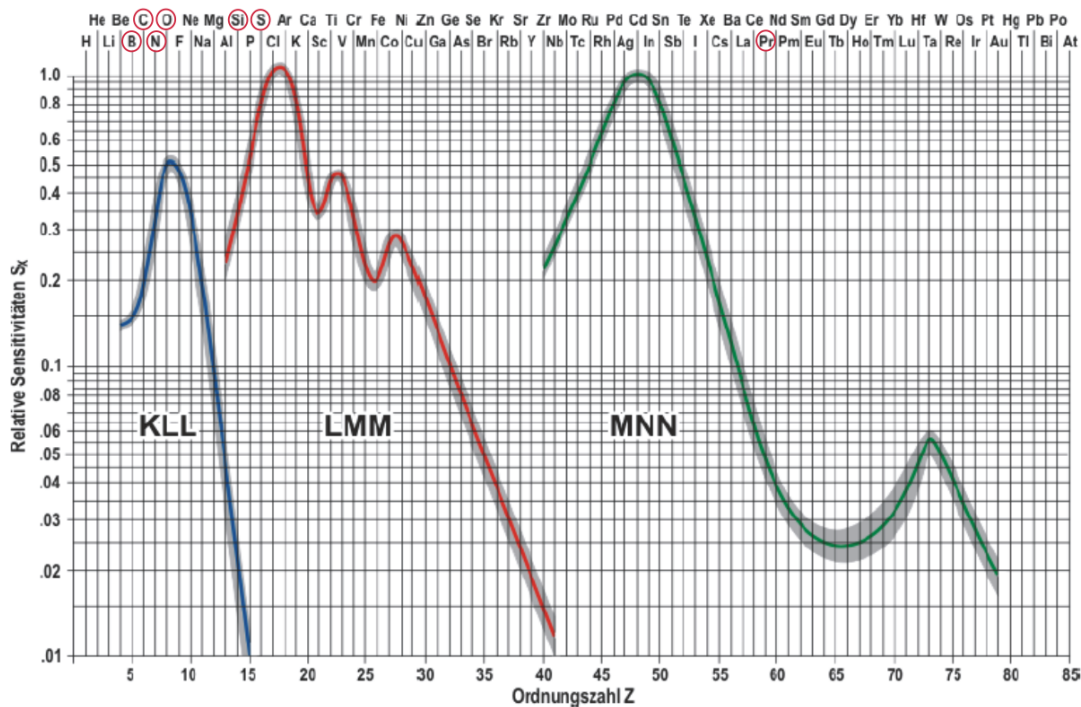


Abbildung 2.9.: Relative Sensitivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z. Rot eingekreist sind die in dieser Arbeit auftretenden Elemente. Grafik aus [18, 19] übernommen.

Ordnungszahl (Element)	angeregtes Niveau
3(Li)-13(Al)	K
11(Na)-35(Br)	L
19(K)-70(Yb)	M
39(Y)-94(Pu)	N

Tabelle 2.2.: Niveau des angeregten Primärelektrons, abhängig von der Ordnungszahl des Elements.

Diese Messmethode ist oberflächensensitiv, da die kinetische Energie der Sekundärelektronen gemessen wird, welche bei 0-2000 eV liegt. Dadurch haben die langsamen Sekundärelektronen eine geringe freie Weglänge (1-50 Å) im Material, wodurch nur die ersten Atomlagen untersucht werden. Eine empirisch ermittelte Kurve für die mittlere freie Weglänge in einem Material ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

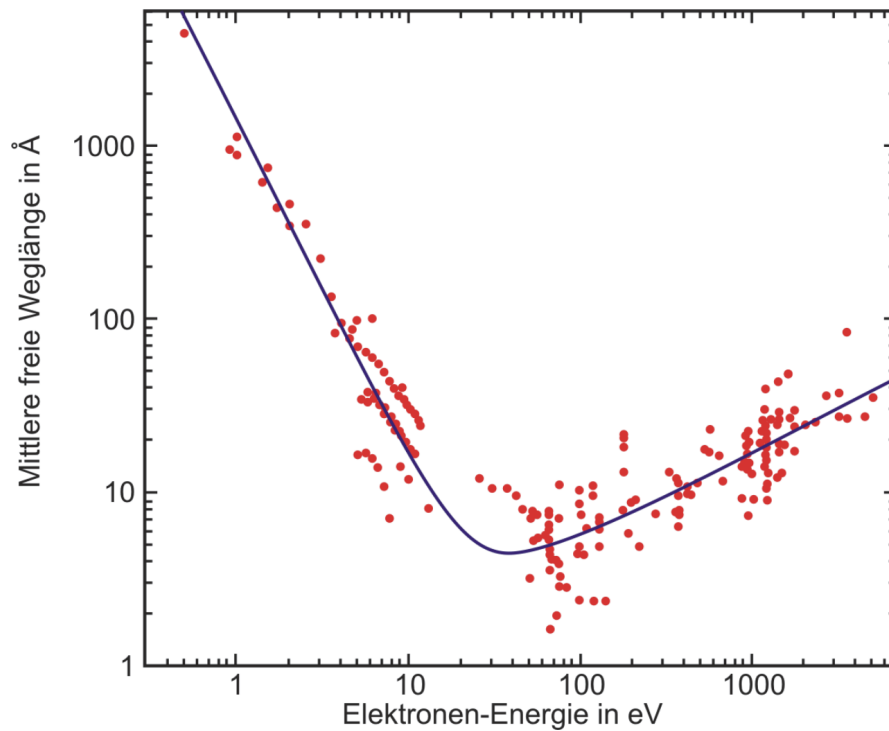


Abbildung 2.10.: Experimentelle Daten mit Interpolation für die mittlere freie Weglänge von inelastischen Elektronen in verschiedenen Materialien. Dargestellt ist die Abhängigkeit zu deren Energie oberhalb der Fermi-Energie. Grafik übernommen aus [19], nach [20].

2.6.2. Quantitative Auswertung

Auch für quantitative Abschätzungen kann man die AUGER-Spektren verwenden. Dafür muss man das Konzentrationsverhältnis der zu untersuchenden Stoffe bilden. Dieses ergibt sich zu

$$c_{\text{verh}} = \frac{I_X S_Y}{I_Y S_X}. \quad (2.14)$$

Dabei steht S für die Sensitivitätsfaktoren der einzelnen Stoffe und I für die Signalintensitäten. Diese kann aus den Spektren direkt abgelesen werden und wird

im Allgemeinen auch „Peak-to-Peak“-Höhe genannt. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten kann man Aussagen über die Bedeckung einer Oberfläche treffen. Dem gehen aber einige theoretische Überlegungen voraus, die im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

Betrachtet man die Primärelektronen und ihren Weg durch das Material, so stellt man fest, dass sie exponentiell gedämpft werden. Dies wird mit der Formel

$$I_0(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha_0 \cdot z} \quad (2.15)$$

beschrieben. Dabei ist $\alpha_0 = \lambda_0^{-1}$ definiert und λ_0 steht für die Eindringtiefe der Primärelektronen. Eine Schemazeichnung der Elektronenbewegungen ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Beim Durchgang der Elektronen durch das Material und somit der

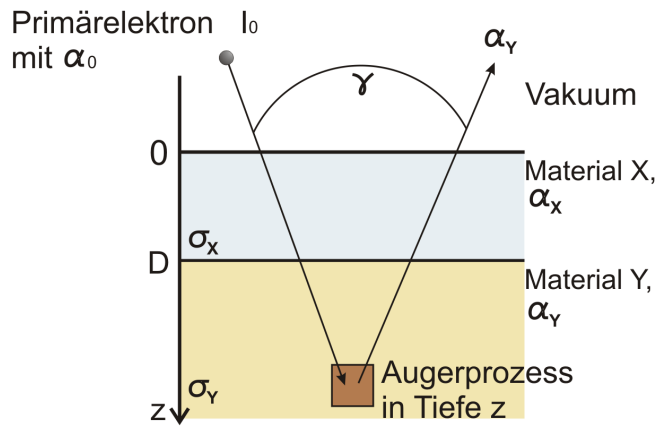


Abbildung 2.11.: Elektronenbewegungen bei einem AUGER-Prozess. In der hier verwendeten Messapparatur ist $\gamma=0^\circ$. Gekennzeichnet sind die Wirkungsquerschnitte σ der verschiedenen Materialien und die elementspezifischen Ein- und Ausdringtiefen α .

Intensität des AUGER-Signals müssen, durch die unterschiedlichen Schichten der Probe, einige Faktoren berücksichtigt werden. Einerseits haben die verschiedenen Materialien unterschiedliche Wirkungsquerschnitte σ , die in die Berechnung der Intensität eines Signals mit einbezogen werden müssen. Andererseits unterscheiden sich die Ein- und Ausdringtiefen der Elektronen der Probe durch die unterschiedlichen Materialien und dessen Eigenschaften. Daher ergibt sich für die Intensität der austretenden Elektronen

$$I_X(z) = I_X^0 \cdot \sigma_X \cdot e^{-\alpha_X \cdot z} = I_0 \cdot \sigma_X e^{-(\alpha_0 + \alpha_X) \cdot z}, \quad (2.16)$$

mit σ_X als Wirkungsquerschnitt des Materials X und $\alpha_X = \frac{1}{\lambda_X}$. Dabei ist λ_X die Ausdringtiefe des elementspezifischen AUGER-Elektrons. Im Weiteren werden die Indizes S für Substrat und F für Film verwendet.

Wenn man nun die Schichtdicke berechnen möchte, muss die Intensität der Schicht

$I(D)$ berechnet werden. Dafür muss die oben eingeführte Intensität einer Schicht über die Schichttiefe z integriert werden. Für das Substrat gilt

$$I_S(D) = \int_D^\infty I_S(z) dz = I_0 \cdot \sigma_S \int_D^\infty e^{-\bar{\alpha}_S \cdot z} dz = I_0 \frac{\sigma_S}{\bar{\alpha}_S} e^{-\bar{\alpha}_S \cdot D}. \quad (2.17)$$

Für das Adsorbat gilt demnach

$$I_F(D) = \int_0^D I_F(z) dz = I_0 \cdot \sigma_F \int_0^D e^{-\bar{\alpha}_F \cdot z} dz = I_0 \frac{\sigma_F}{\bar{\alpha}_F} (1 - e^{-\bar{\alpha}_F \cdot D}). \quad (2.18)$$

Die Gesamtausdringtiefe ist durch $\bar{\alpha}$ gegeben und wird in Gleichung 2.23 genauer angegeben. Um die experimentellen Werte mit dieser Theorie anpassen zu können, benötigt man das Intensitätsverhältnis des Adsorbats zur Gesamtbedeckung (Adsorbat plus Substrat). Außerdem muss man das Aufdampfmengenäquivalent kennen, welches in dieser Arbeit über eine Quarzwaage am Verdampfer bestimmt wurde (s. Abschnitt 4.5.1). Mit diesen Angaben ist es möglich, die experimentellen Werte mit der oben aufgeführten Theorie anzupassen und die nötigen Parameter berechnen zu lassen. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich zu

$$\frac{I_F(D)}{I_F(D) + I_S(D)} = \frac{I_0 \cdot \frac{\sigma_F}{\bar{\alpha}_F} (1 - e^{-\bar{\alpha}_F \cdot D})}{I_0 \cdot \frac{\sigma_F}{\bar{\alpha}_F} (1 - e^{-\bar{\alpha}_F \cdot D}) + I_0 \cdot \frac{\sigma_S}{\bar{\alpha}_S} \cdot e^{-\bar{\alpha}_S \cdot D}} \quad (2.19)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{\sigma_S}{\sigma_F} \cdot \frac{\bar{\alpha}_F}{\bar{\alpha}_S} \cdot \frac{e^{-\bar{\alpha}_S \cdot D}}{1 - e^{-\bar{\alpha}_F \cdot D}}}. \quad (2.20)$$

Da die Wirkungsquerschnitte und Ausdringtiefen für die verschiedenen Materialien nur teilweise bekannt sind, werden diese als freie Parameter $\sigma = \frac{\sigma_S}{\sigma_F} \cdot \frac{\bar{\alpha}_F}{\bar{\alpha}_S}$ in der Auswertung mit angepasst. Die Schichtdicke D wird ersetzt durch

$$D = c \cdot \Delta f, \quad (2.21)$$

wobei Δf für das Aufdampfmengenäquivalent steht und c eine Konstante ist, die als Parameter mitberechnet wird. Setzt man diese beiden Annahmen in die obige Gleichung ein, erhält man für das Intensitätsverhältnis

$$\frac{I_F(D)}{I_F(D) + I_S(D)} = \frac{1}{1 + \sigma \cdot \frac{e^{-\bar{\alpha}_S \cdot c \cdot \Delta f}}{1 - e^{-\bar{\alpha}_F \cdot c \cdot \Delta f}}}. \quad (2.22)$$

Durch die numerische Anpassung der Messdaten (Aufdampfmengenäquivalent gegen Intensitätsverhältnis) erhält man einen Wert für c , mit dem man die Schichtdicke berechnen kann und somit auf die Bedeckung schließen kann.

Die Faktoren $\bar{\alpha}_S$ und $\bar{\alpha}_F$ werden in der Anpassung nicht mitbestimmt. Sie können vorher berechnet werden. Allerdings muss man für ein System aus mehreren Materialien die Ausdringtiefen der einzelnen Schichten berechnen. Abhängig von der Art des Wachstums der Schicht auf dem Substrat gibt es unterschiedliche Arten,

diese Ausdringtiefen zu bestimmen. Bei einem Lage-für-Lage Wachstum (Frank-van-der-Merve-Wachstum), bei dem zumeist geschlossene, homogene Schichten mit gleichmäßiger Schichtdicke entstehen, lassen sich die Ausdringtiefen der einzelnen Schichten allgemein durch

$$\bar{\alpha}_A = \alpha_0 + \alpha_A = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_A} \quad (2.23)$$

berechnen. Hierbei steht A für das jeweilige Material bzw. die jeweilige Schicht. Bei einem statistischen Wachstum sind die Schichten nicht gleichmäßig. Sie haben eine inhomogene Schichtdicke. Daher berechnet sich die Ausdringtiefe nach

$$\tilde{\alpha}_A = \frac{1 - e^{-\bar{\alpha}_A \cdot d_A}}{d_A}. \quad (2.24)$$

Dabei steht d_A für den Lagenabstand des Materials A. Wenn statistisches Wachstum angenommen wird, muss in den Berechnungen des Intensitätsverhältnisses $\bar{\alpha}$ durch $\tilde{\alpha}$ ersetzt werden. ([17], [21])

Ein AUGER-Spektrum von reinem Silizium ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Man erkennt deutlich den charakteristischen (LMM)-Übergang bei 92 eV. Ein Spektrum einer Praseodym-Oberfläche ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Zusätzlich zum Praseodym sind noch Verunreinigungen (Kohlenstoff und Sauerstoff) auf der Oberfläche vorhanden. Durch den Sauerstoff muss man von einer oxidierten Praseodym-Oberfläche ausgehen.

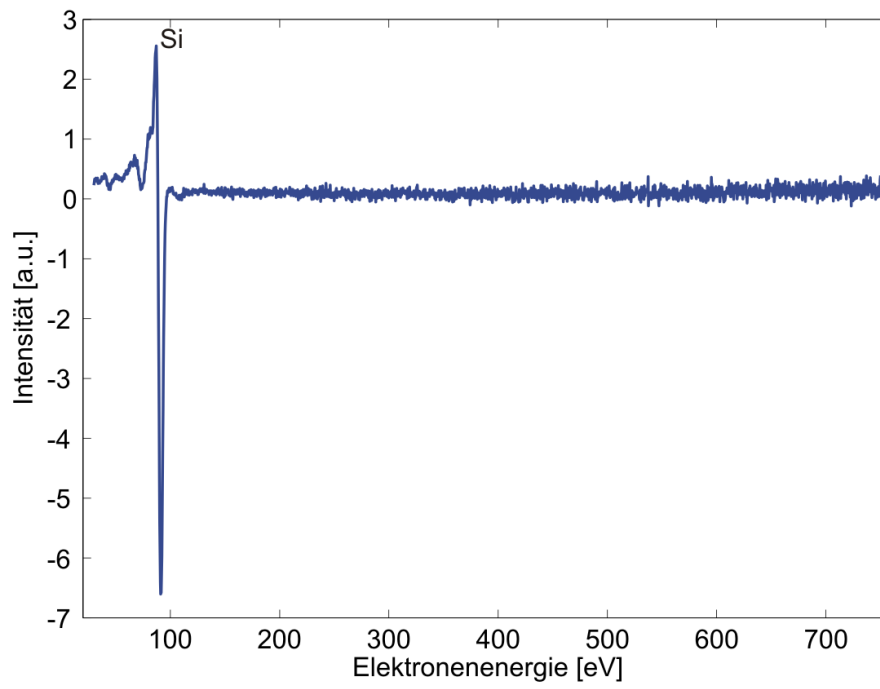


Abbildung 2.12.: AUGER-Spektrum eines gereinigten Silizium-Substrats, welches als Referenzspektrum verwendet wird.

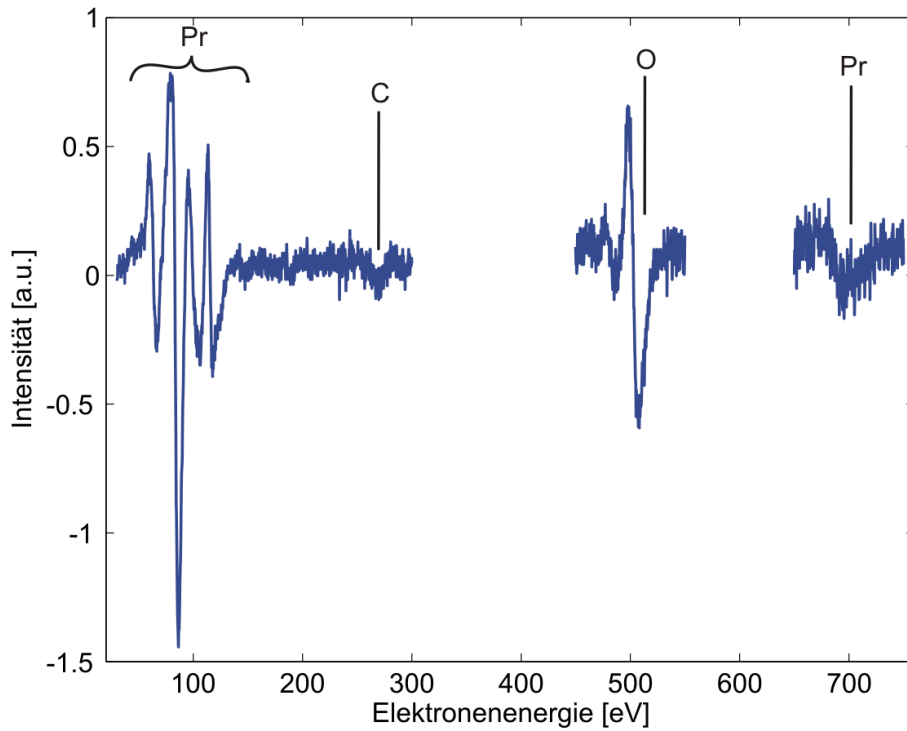


Abbildung 2.13.: AUGER-Spektrum einer Praseodym-Oberfläche auf einem Silizium-Substrat, welches als Referenzspektrum für die weiteren Praseodym-Spektren verwendet wird. Auf der Oberfläche sind zusätzlich zum Praseodym noch Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden.

3. Materialsystem

Im folgenden Kapitel wird das verwendete Materialsystem vorgestellt. Im Abschnitt 3.1 wird das Substrat Silizium (111) erläutert und danach die Adsorbate Bor und Praseodym. Dabei wird besonders auf Praseodym und dessen Oxide eingegangen. Außerdem werden noch die Praseodymsilizide vorgestellt.

3.1. Das Substrat: Silizium(111)

Silizium ist ein Element der 4. Hauptgruppe und gehört somit zu den Tetreren. Es gilt als klassisches Halbmetall, da es sowohl metallische als auch nichtmetallische Eigenschaften besitzt. Die dunkelgraue Farbe und der bläulich metallische Glanz sind ein deutliches Zeichen hierfür.

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur (Abbildung 3.1). Man beschreibt diese Struktur durch zwei kubisch-flächenzentrierte (fcc) Gitter, wobei das eine um ein Viertel der Raumdiagonalen verschoben ist. Die Gitterkonstante beträgt bei dieser Struktur 5.43\AA .

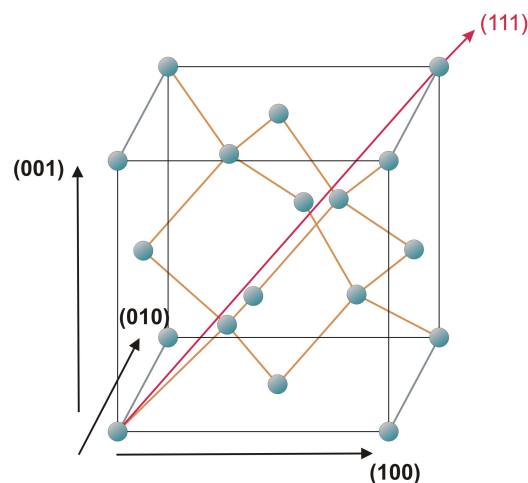


Abbildung 3.1.: Dreidimensionale Einheitszelle des Siliziums.

Die unrekonstruierte (111)-Oberfläche von Silizium hat eine Gitterkonstante von 3.84\AA und besitzt eine rhomboedrische Einheitszelle. Da bei dieser Struktur viele

Atome nicht vollständig gebunden sind und sogenannte „dangling bonds“ besitzen, ist sie nicht sehr stabil. Durch Rekonstruktion kann die Oberfläche energetisch günstiger angeordnet werden.

Bei Silizium gibt es mehrere Oberflächenstrukturen, die energetisch günstiger sind. Durch Spalten im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) erhält man z.B. eine (2x1)-Überstruktur. Wenn man das Substrat im UHV thermisch behandelt, erhält man bei bestimmten Bedingungen (vgl. Abschnitt 4.4) eine (7x7)-Überstruktur. Diese Überstruktur enthält deutlich weniger Atome mit freien Bindungen. Es liegen nur noch 18 statt 49 „dangling bonds“ vor. Bei einer kritischen Temperatur von etwa 830°C kristallisiert eine Silizium (111)-Oberfläche in dieser Rekonstruktion. Die (7x7)-Überstruktur ist in dieser Arbeit verwendet worden. Die Gitterkonstante beträgt dabei 27.19 Å. Die Oberfläche setzt sich aus Dimeren und Adatomen zusammen, an die sich das Absorbat anlagern kann. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Darstellung einer rekonstruierten (7x7)-Oberfläche gezeigt.

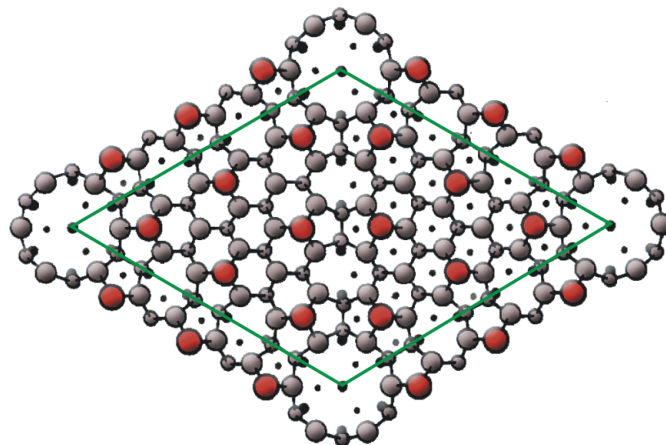


Abbildung 3.2.: Schematische Abbildung einer rekonstruierten (7x7)-Oberfläche. Die unrekonstruierte Silizium-Einheitszelle ist grün markiert. Die roten Atome sind die Adatome. Grafik aus [16] übernommen.

Für die folgenden Experimente wurden Siliziumwafer benutzt. Die Wafer haben eine Dicke von $(525 \pm 15) \mu\text{m}$ und einen spezifischen Widerstand von $5 \Omega \text{ cm} - 15 \Omega \text{ cm}$. Die Oberflächenorientierung ist (111) und der Fehlwinkel der Probe liegt bei $(0.35 \pm 0.15)^\circ$. Die Siliziumwafer haben eine leichte Bordotierung, die sich technisch nicht vermeiden lässt. Bei den nachfolgenden Untersuchungen spielt diese keine Rolle, da das Bor nicht an die Oberfläche gelangt.

3.2. Die Passivierung Bor

Bor ist ein Element der dritten Hauptgruppe und steht an der 5. Stelle des Periodensystems. Es ist ebenfalls ein Halbmetall mit teilweise ähnlichen Eigenschaften wie Kohlenstoff und Silizium, kommt in der Natur aber viel seltener vor. Bor besitzt verschiedenen Modifikationen. Das amorphe Bor ist braun und pulverartig, kristallin ist es meist schwarz. Das kristalline Bor hat verschiedene allotrope Modifikationen, die stabilste ist dabei die β -rhomboedrische. Dessen Struktur besteht aus 105 Boratomen und ist sehr kompliziert aufgebaut.

Bei den folgenden Versuchen wird allerdings nicht elementares Bor verwendet, sondern Borsäure (Abbildung 3.3). Borsäure hat die Summenformel $B(OH)_3$ und verhält sich chemisch wie eine Lewis-Säure.

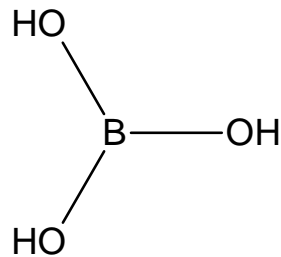
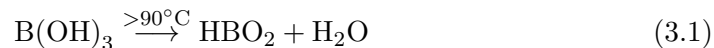


Abbildung 3.3.: Strukturformel der Borsäure.

Um die Borsäure umzuwandeln, wird sie erhitzt. Die Umwandlung verläuft in zwei Schritten (siehe Reaktionsgleichungen 3.1 und 3.2), [22].



Im ersten Schritt wird Borsäure in Metaborsäure (Abbildung 3.4a) umgewandelt. Diese wird dann im zweiten Schritt, bei Temperaturen um etwa $500^\circ C$, zu Bortrioxid (Abbildung 3.4b) umgewandelt.

Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Normalbedingungen. Im UHV ist zu vermuten, dass die Umwandlungsschritte, auf Grund eines erhöhten Dampfdruckes, schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden.

Das entstandene Produkt wird dann verdampft und mit dessen Hilfe Bor auf der Oberfläche adsorbiert [23, 24]. Die restlichen Bestandteile des Produkts desorbieren mit Silizium zusammen von der Oberfläche. Bor setzt sich an die Adatome,

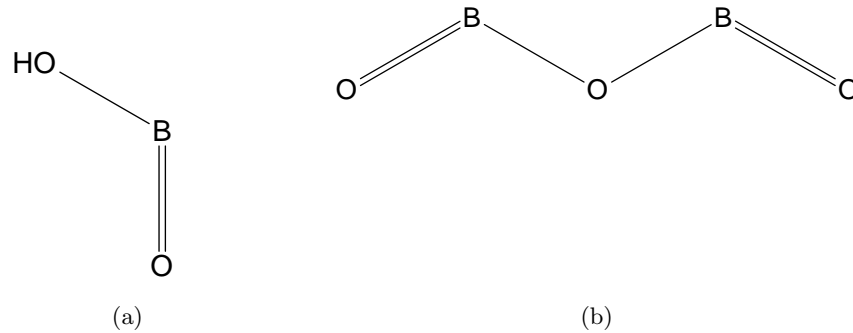


Abbildung 3.4.: a) Strukturformel der Metaborsäure. b) Strukturformel des Bortrioxids.

die sogenannten T_4 -Plätze (Top-Plätze) der (7×7) -Rekonstruktion. Durch kurzes (ca. 5 sec.) und schnelles Erhitzen der Probe auf hohe Temperaturen (etwa 900°C) wandern die Boratome auf die S_5 -Plätze (Subsurface-Plätze)[25]. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

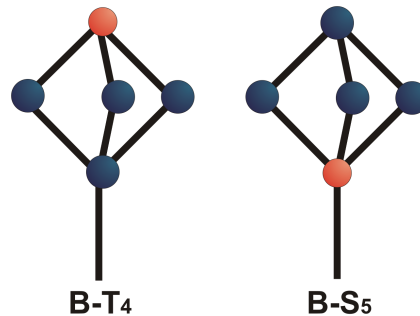


Abbildung 3.5.: Modell der Siliziumoberfläche mit T_4 -Plätzen und S_5 -Plätzen (Silizium blau, Bor orange).

Um die Umwandlung des Bors hervorzurufen muss das neue Verdampfermaterial vor dem ersten Einsatz getempert werden. Dafür wird die verwendete Borsäure nach Einbau in die UHV-Kammer langsam bis etwa 500°C erhitzt. Bei diesem Vorgang wird viel Wasser freigesetzt (siehe Gleichungen 3.1 und 3.2). Dieses Wasser würde den eigentlichen Aufdampfvorgang behindern und muss somit vor dem ersten Aufdampfen aus dem Material entfernt werden. Nach dem Prozess des langsamen Erhitzens wird davon ausgegangen, dass die Umwandlung, wie oben beschrieben, vollständig abgelaufen ist.

3.3. Das Adsorbat: Praseodym

Praseodym ist ein Element der Lanthanoide und hat die Ordnungszahl 59. Es zählt als Metall zu den seltenen Erden. In reiner Form kommt dieses Element nicht vor. In den Mineralien Cerit, Monazit und Bastnäsit (bestehen vorrangig aus Cer und Lanthan) ist es als Zusatz enthalten. In Bastnäsit z.B. liegt der Anteil an Praseodym etwa bei 4.3%. Die Gewinnung von Praseodym ist demzufolge nicht in einem Schritt durchzuführen sondern benötigt ein kompliziertes, mehrstufiges Trennverfahren. Dieses beginnt mit einer Flotation, um eine Anreicherung zu erreichen. Die unterschiedlichen Metalle müssen anschließend zu Halogeniden umgewandelt werden und können dann voneinander getrennt werden. Diese Trennung wird über eine fraktionierte Kristallisation und einen Ionenaustausch oder eine Extraktion erreicht. Die Gewinnung der reinen Metalle geschieht dann durch eine Schmelzflussselektrolyse oder eine Reduktion mit z.B. Calcium [22].

Der Schmelzpunkt von Praseodym liegt bei 935°C und der Siedepunkt bei 3290°C . Es bildet an Luft leicht ein grünliches Oxid aus und ist sonst silberweiß. Die Kristallstruktur im Festkörper ist hexagonal ($a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$), was als α -Praseodym bekannt ist. Diese Struktur von Praseodym hat eine besondere Stapelfolge. Sie wird als doppelt hexagonale dichteste Kugelpackung (dhcp) bezeichnet und ist als Raumgruppe $P6_3/mmc - D_{6h}^4$ bekannt.

Bei Temperaturen von etwa 800°C kann es sich allerdings auch zu einer kubisch raumzentrierten Kristallstruktur ($a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) umwandeln, dem sogenannten β -Praseodym. Eine schematische Darstellung einer doppelt hexagonalen und einer kubisch raumzentrierten Kristallstruktur ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Gitterkonstanten für die dhcp Kristallstruktur sind $a=3.676 \text{ \AA}$ und $c=11.835 \text{ \AA}$. Bei der kubischen Kristallstruktur ist eine Gitterkonstante von $a=4.13 \text{ \AA}$ bekannt [26].

Ein Phasendiagramm von Praseodym ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Dabei sind zu den oben beschriebenen Phasen noch weitere Hochdruckphasen von Praseodym bekannt.

Die Oxidationszustände von Praseodym sind drei und vier, wovon drei der bevorzugte ist. Dies bevorzugt die Bildung von verschiedenen Oxiden von $\text{PrO}_{1.5}$ bis PrO_2 . Ein Phasendiagramm der Praseodymoxide ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Oxide sind stark hygroskopisch.

Es lassen sich drei Basisstrukturen herausstellen. Diese sind PrO_2 , kubisches Pr_2O_3 und hexagonales Pr_2O_3 . In Abbildung 3.9 sind diese dargestellt. Kubisches PrO_2 kristallisiert in der Fluorit-Struktur. Die Einheitszelle besteht aus vier Praseodym- und acht Sauerstoffatomen. Die Gitterkonstante ist $a=5.43 \text{ \AA}$. Das hexagonale Pr_2O_3 besitzt in der Einheitszelle zwei Praseodym- und drei Sauerstoffatome. Die Gitterkonstanten sind $a=3.86 \text{ \AA}$ und $c=6.01 \text{ \AA}$. Das kubische Pr_2O_3 besitzt eine sehr große Einheitszelle, da Symmetrieeigenschaften durch das Entfernen von Sauerstoffato-

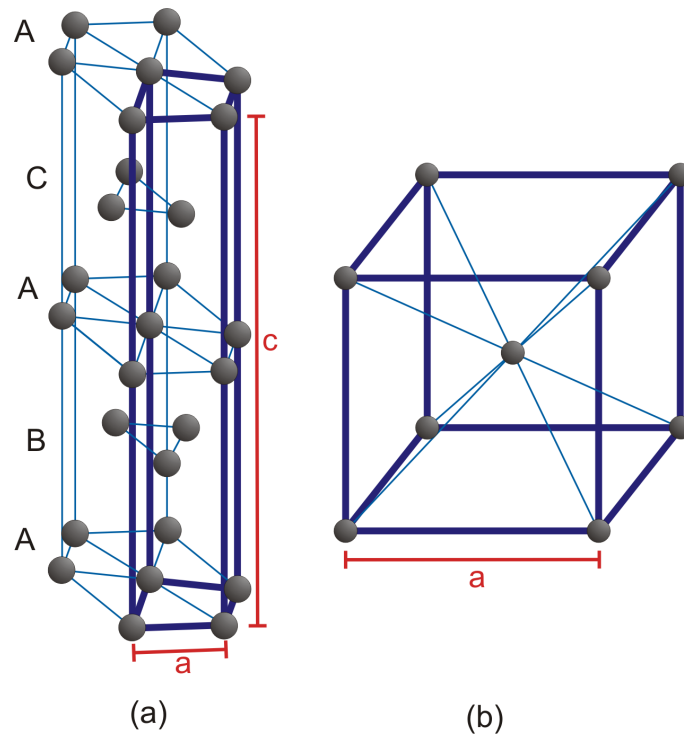


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung von a) einem doppelt hexagonalen Kristallgitter und b) einem kubisch raumzentrierten Kristallgitter. Die dunkler gefärbten, hervorgehobenen Teile markieren die Einheitszelle. Die orangen Markierungen geben die Orientierung der Gitterkonstanten an. [26]

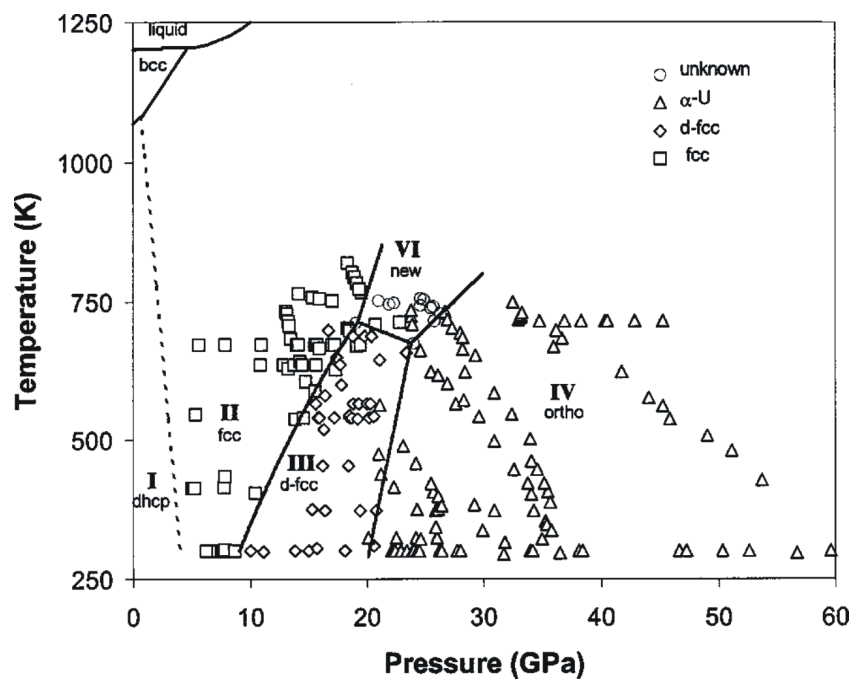


Abbildung 3.7.: Phasendiagramm von reinem Praseodym. Es sind die Phasen bei niedrigem Druck, dhcp und bcc, sowie die Hochdruckphasen fcc, aufgebrochenes fcc und α -Uran eingezeichnet. Grafik entnommen aus [27]

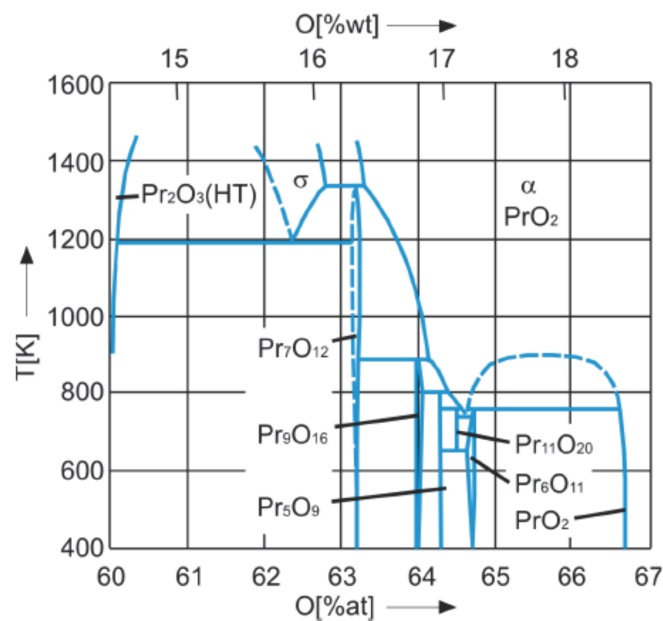


Abbildung 3.8.: Ausschnitt des Phasendiagramms von Volumen-Praseodymoxiden. Grafik entnommen aus [13].

men aus der Fluoritstruktur verloren gehen. Es entsteht eine Einheitszelle aus 32 Praseodym- und 48 Sauerstoffatomen. Die Gitterkonstante beträgt $a=11.15 \text{ \AA}$.

Beim Aufwachsen von Praseodymoxid auf Silizium wurde berichtet [11], dass hexagonales Pr_2O_3 entsteht, da diese Struktur die geringste Gitterfehlانpassung aufweist. Diese beträgt zum unrekonstruierten Substrat nur 0.5% im Gegensatz zum kubischen Pr_2O_3 mit 2.7%. Durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre kann hexagonales auch in kubisches Praseodymoxid umgewandelt werden.

Neben den Oxiden bildet Praseodym auch Silizide aus. Ein Phasendiagramm dieser Silizide ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Wenn man von Siliziden mit Praseodym spricht, so sind meist PrSi (Praseodymonosilizid) oder PrSi_2 (Praseodymdisilizid) gemeint. PrSi besitzt ein primitiv orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a=8.24 \text{ \AA}$, $b=3.94 \text{ \AA}$ und $c=5.92 \text{ \AA}$ [29]. Praseodymdisilizid besitzt zwei Phasen, eine Hoch- und eine Raumtemperaturphase. Diese beiden Phasen liegen in einem tetragonal innenzentrierten Kristallsystem (bcc) vor. Dabei hat die Raumtemperaturphase Gitterkonstanten von $a=4.1 \text{ \AA}$ und $c=13.8 \text{ \AA}$ [30]. Die Hochtemperaturphase hat Gitterkonstanten von $a=4.2 \text{ \AA}$ und $c=13.7 \text{ \AA}$ [31]. Das Atomgewicht des Disilizids ist 197.08 g/mol.

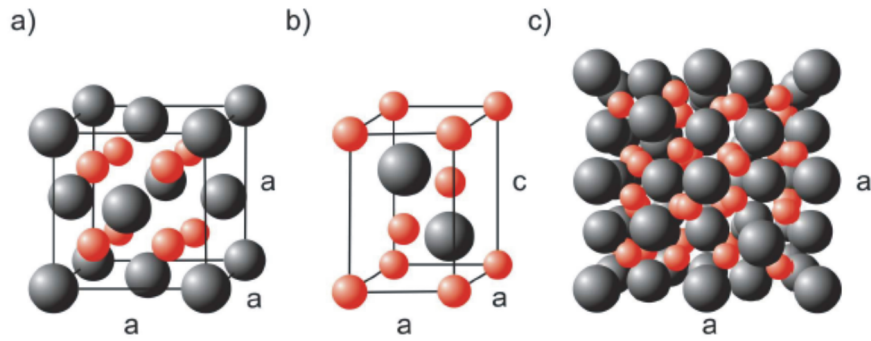


Abbildung 3.9.: Kristallstrukturen der drei Praseodymoxide a) PrO_2 , b) hexagonales Pr_2O_3 und c) kubisches Pr_2O_3 . Grafik entnommen aus [13].

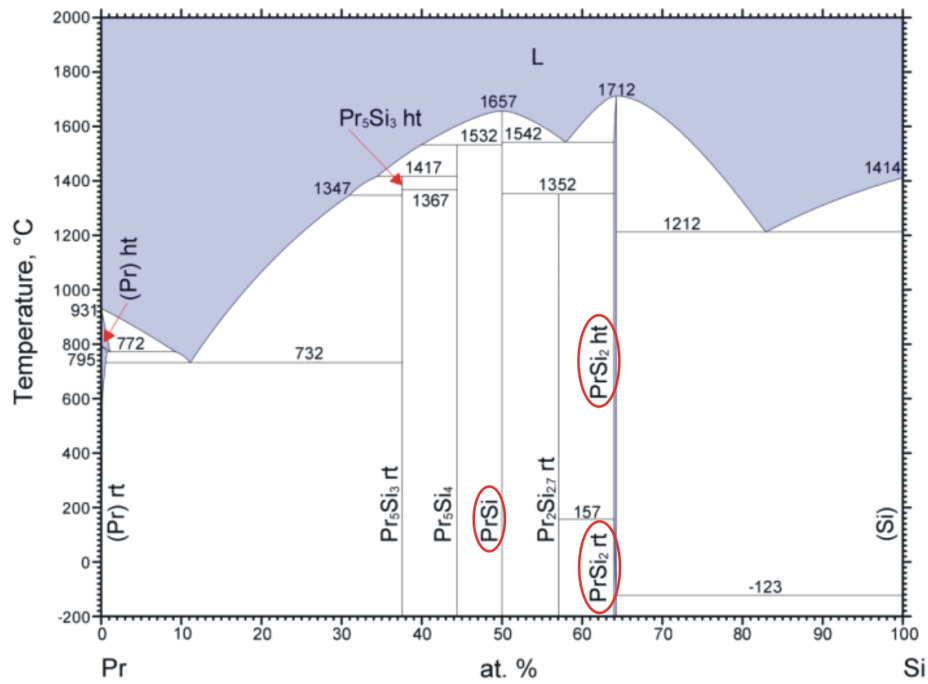


Abbildung 3.10.: Phasendiagramm von Praseodymsiliziden abhängig vom Anteil an Pr und Si an der jeweiligen Verbindung. Grafik entnommen aus [28]. Die drei erwähnten Silizide sind rot eingekreist.

4. Experimentelle Grundlagen

Im folgenden Abschnitt wird die Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Apparatur erläutert. Die AUGER und SPA-LEED-Messapparaturen werden in den Kapiteln 4.2 und 4.3 im Detail vorgestellt. Auf den Verdampfer und die Probenhalterung wird auch eingegangen. In den letzten beiden Abschnitten werden die Präparation des Substrats und die verschiedenen Aufdampfvorgänge beschrieben.

4.1. UHV-Apparatur

Die Messungen in dieser Arbeit wurden alle unter UHV-Bedingungen durchgeführt ($<1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Dafür wurde eine UHV-Kammer aus Edelstahl verwendet. Diese ist schematisch mit dem dazugehörigen Pumpensystem und Messapparaturen in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Basisdruck in der Hauptkammer ist $5 \cdot 10^{-11}$ mbar).

Für die Positionierung der Probe ist der Manipulator verantwortlich. Dieser besteht aus einer Drehdurchführung, einem X-Y-Verschiebetisch und einem Z-Hub. Außerdem kann die Probe noch verkippt werden. Damit sind insgesamt fünf Freiheitsgrade einstellbar.

Die Probe gelangt über ein Transfersystem in die Hauptkammer. Dieses besteht aus einem Transferstab und einer abgeschlossenen Vorkammer, wodurch es möglich ist die Probe schnell zu wechseln während der Druck in der Hauptkammer stabil bleibt. Dadurch kann nach dem Probenwechsel schneller weiter gearbeitet werden. Die Probenhalterung wird auf ein Bayonett gesetzt, das am Ende des Transferstabes befestigt ist. Wenn die Vorkammer einen niedrigen Druck von unter $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht hat, wird die Schleuse zur Hauptkammer geöffnet, die Probenhalterung in die Aufnahme des Manipulators eingesetzt und die Schleuse wieder geschlossen.

Das Heizen der Probe geschieht durch Direktstromheizung. Dabei fließt Strom über die leitende Probenhalterung direkt durch die Probe. Durch den probeneigenen Widerstand fällt Spannung über die Probe ab und sie erhitzt sich. Temperaturen über 300°C werde mit einem Pyrometer gemessen. Dieses misst die Wärmestrahlung und gibt darüber die Temperatur an. Es muss allerdings beachtet werden, dass der Emissionsgrad richtig eingestellt ist und während den Temperaturmessungen angepasst wird.

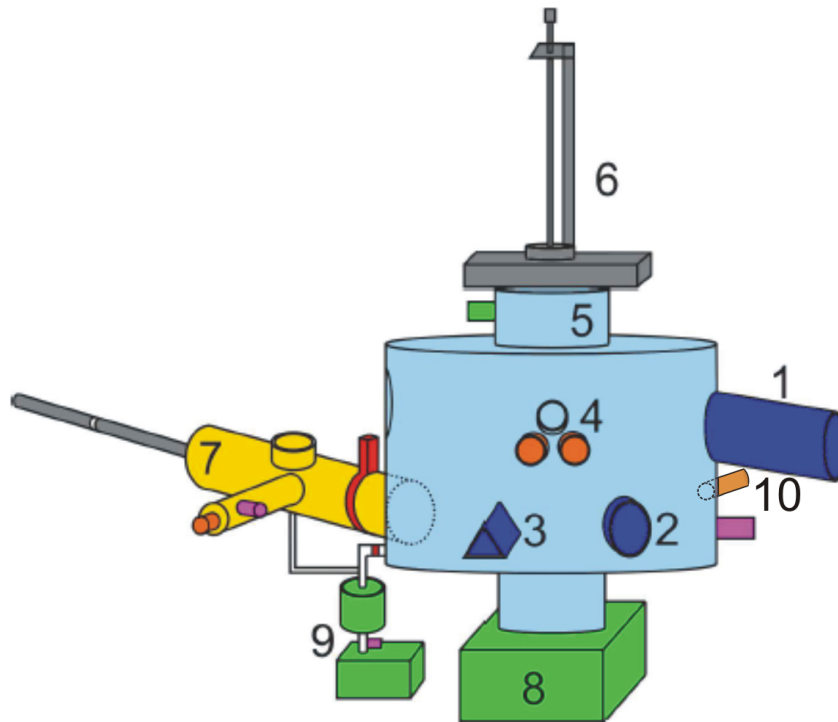


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau einer UHV-Kammer mit Hauptkammer (hellblau), Vorkammer (gelb), Instrumenten (dunkelblau), Pumpen (grün), Manipulator- und Transferrsystem (grau), Ventilen (rot), Druckmessröhren (pink). 1) SPA-LEED-Apparatur, 2) AUGER-Elektronen-Spektrometer, 3) Massenspektrometer, 4) Verdampferanordnung für Bor und Praseodym mit zusätzlichem Fenster, 5) differentiell gepumpte Drehdurchführung mit kleiner Ionengetterpumpe, 6) Manipulator mit z-Hub, x-y-Verschiebetisch und Kippmechanismus, 7) Vorkammer mit Schleuse, Siliziumverdampfer und Druckmessröhre, 8) große Ionengetterpumpe, 9) Turbomolekular- und Drehschieberpumpe mit Druckmessröhre, 10) Sauerstoffeinlass mit Feindosierventil. Grafik übernommen aus [32] und überarbeitet.

4.2. Das AUGER-Messsystem

Die grundlegenden Bestandteile des AUGER-Messsystems sind eine Quelle zur Elektronenanregung und ein Analysator-Detektor-System.

In Abbildung 4.2 ist ein schematischer Aufbau der AUGER-Messapparatur dargestellt.

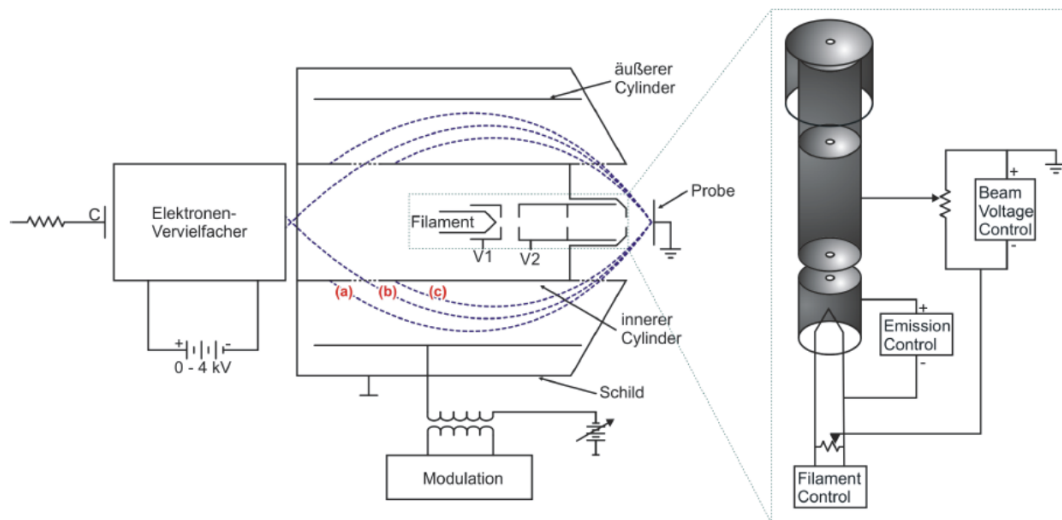


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau einer AUGER-Apparatur nach [33]. Dargestellt ist die Quelle (Filament) mit elektrooptischen Fokussiereinrichtungen (vergrößerte Ansicht). Außerdem ist noch die Probe und das Analysator-Detektor-System abgebildet. Die blau eingezeichneten Elektronenbahnen durch den Cylinder-Analysator (CMA) gelten für folgende Gegebenheiten: (a) Zu große kinetische Energie der Elektronen, (b) zu den Analysatorparametern passende Energie und (c) zu kleine kinetische Energie. Grafik aus [19] übernommen.

Um einen Strahl mit gewünschter Intensität zu erzeugen, ist eine Elektronenkanone mit Fokussier- und Ablenkelektroden nötig. Der erzeugte Primärstrahl hat einen Durchmesser von etwa 0,9 mm und eine Stromstärke von bis zu $200 \mu\text{A}$. Die Energie dieser Elektronen kann einige tausend Elektronenvolt betragen. Ein Problem bei dieser Messmethode ist das vergleichsweise schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Der Untergrund kann die eigentlichen Signale überlagern. Deswegen wird hier das differenzierte Spektrum betrachtet, in dem die Signale besser zu sehen sind. Bei der quantitativen Analyse müsste außerdem beachtet werden, dass rückgestreute Elektronen Sekundärionisationen der Oberflächenatome auslösen, die

das Messsignal verfälschen können. Allerdings würden diese Betrachtungen die Auswertungen zu kompliziert machen.

Es können fast alle Oberflächen mit dieser Methode untersucht werden. Nur bei Isolatoren besteht das Problem der Aufladung. Um ein Spektrum mit gutem Signal zu Rausch-Verhältnis zu erhalten, müssen die untersuchten Oberflächen allerdings glatt sein. Je höher die Rauigkeit der Oberflächen, desto höher wird auch das Untergrundrauschen des Spektrums. Deswegen ist es wichtig gute Oberflächen herzustellen, um vernünftige Auswertungen durchführen zu können. Außerdem ist die Position der Probe sehr entscheidend für die Messung. Bei einer Positionsänderung der Probe muss immer eine neue Justage auf ein elastisches Signal vorgenommen werden. Dieses wird durch elastisch gestreute Elektronen erzeugt, die an der Probenoberfläche reflektiert werden. Dafür wird die Probe mit Elektronen bekannter Energie beschossen und der Analysator so eingestellt, dass er genau für diese Energie sensitiv ist. Die Probenposition wird nun so lange verändert, bis das differenzierte Spektrum bei genau dieser Energie ein Signal zeigt. Dadurch kann man sicherstellen, dass bei der anschließenden Oberflächenmessung richtige Energien gemessen werden.

Der innere Aufbau besteht aus einer Elektronenkanone, die die Primärelektronen erzeugt. Durch Lochanoden wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert. Dort wird er gestreut oder die Elektronen erzeugen durch den AUGER-Effekt Sekundärelektronen. Diese Sekundärelektronen, aber auch rückgestreute Elektronen gehen durch ein Gitter in den Analysator.

Der bei diesen Messungen verwendete Analysator ist ein Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) und ist ebenfalls in Abbildung 4.2 gezeigt. Der innere Zylinder liegt auf dem gleichen Potential wie die Probe (hier auf Masse) damit die Elektronen ungehindert in den Analysator dringen können. Zwischen dem inneren und dem äußeren Zylinder wird eine Potentialdifferenz erzeugt. Dadurch herrscht ein homogenes elektrisches Feld im Analysator. Die Elektronen werden in diesem Feld abgelenkt und durch ihre verschiedenen kinetischen Energien gelangen sie auf unterschiedliche Bahnen. Bei einer zu großen kinetischen Energie ist die Krümmung der Bahn zu schwach und die Elektronen können nicht durch das Gitter auf den Detektor gelangen. Bei einer zu kleinen kinetischen Energie ist die Bahn zu stark gekrümmt, sodass sie auch nicht auf den Detektor gelangen. Nur bei einer zu den Analysator-Parametern passenden kinetischen Energie können die Elektronen durch das Gitter in den Detektor gelangen.

Das System ist so kalibriert, dass jede angelegte Spannung an den Analysatorzylindern einer bestimmten kinetischen Energie zugeordnet ist. Dadurch kann genau ausgerechnet werden, was für Energien die Sekundärelektronen besitzen. Sie können dann den jeweiligen Elementen zugeordnet werden, aus denen sie emittiert worden sind. Der Detektor ist ein Elektronenvervielfacher (Channeltron). Die einfallenden Elektronen treffen auf eine hochohmige Schicht, aus der sie mehrere Elektronen herausschlagen. Diese treffen dann ihrerseits auf die Beschichtung, wodurch eine Kaskade an Elektronen entsteht, die dann gut messbar ist. Durch einen Lock-In-

Verstärker kann das gemessene Signal noch zusätzlich verstärkt werden und ein besseres Signal zu Rausch-Verhältnis erreicht werden.

4.3. Das SPA-LEED-Messsystem

Die für diese Arbeit verwendete SPA-LEED-Messmethode wurde von HENZLER et. al. an der Universität Hannover Ende der siebziger Jahre entwickelt. Sie ist eine Weiterentwicklung der LEED-Apparatur.

Der Aufbau der verwendeten Messapparatur ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

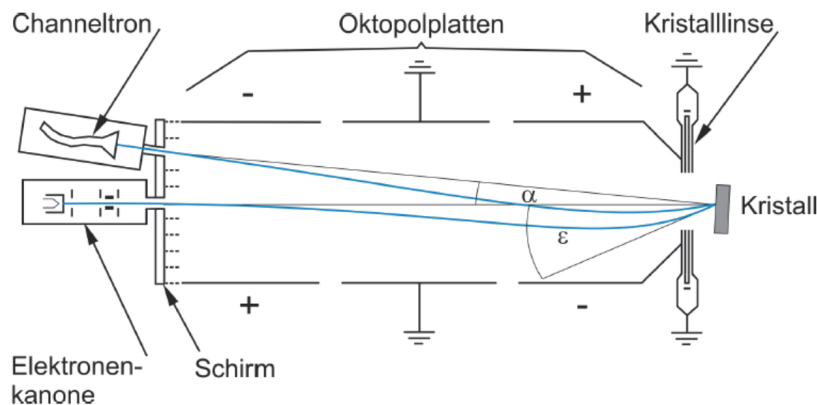


Abbildung 4.3.: Schematischer Aufbau einer SPA-LEED-Apparatur. Die blauen Linien kennzeichnen einen möglichen Strahlengang. Grafik aus [13].

Die Apparatur enthält eine interne Elektronen-Kanone. Dort werden thermische Elektronen in einem Triodensystem erzeugt. Dieses System besteht aus Anode, Wehnelt und Kathode. Die Kathode ist ein Wolfram-Filament, aus dem Elektronen emittiert werden. Sie liegt auf einem negativen Potential im Bezug zur Masse. Dieses Potential bestimmt die kinetische Energie der Elektronen. Es ist proportional zur Wellenlänge und legt somit den Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_i|$ der einfallenden Welle fest. Wehnelt und Anode bündeln die Elektronen zu einer möglichst punktförmigen Elektronenquelle mit einem kleinen Durchmesser. Bevor die Elektronen die Kanonen verlassen, müssen sie durch die Kanonenlinse. Diese besteht aus zwei Teillinsen und bestimmt den Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe. Dieser ist normalerweise nur wenige mm breit. Es folgt die Ablenkeinheit, die aus drei Oktopolen zusammengesetzt ist. Der mittlere Oktopol hat geerdete Platten. Die ersten und dritten Platten sind entgegengesetzt gepolt. Durch diese Anordnung und die Spannung, die an den Platten anliegt, kann der Einfallswinkel ϵ der Elektronen auf der Probe variiert werden. Durch eine kontinuierliche Spannungsänderung an den Oktopolplatten kann man dann den k-Raum in lateraler

Richtung durchmessen. Oktopole haben den großen Vorteil, dass sie ein sehr homogenes Potentialfeld erzeugen, was die Verzerrung des Strahlengangs minimiert. Bei sehr hohen Ablenkspannungen oder großen Einfallswinkeln kann der Elektronenstrahl trotzdem bis zu 2 mm in lateraler Richtung abweichen.

Nach der Ablenkeinheit passiert der Elektronenstrahl die Kristalllinse. Diese Linse fokussiert den Strahl auf die Probe. Um ein gutes Bild zu erhalten, muss man die Linseneinstellungen während einer Messreihe anpassen, sodass bei allen Energien eine gute Fokussierung gegeben ist. Außerdem muss die Probe optimal stehen, um scharfe Reflexe zu erhalten. Die optimale Position ist etwa 4-5 mm vor der Kristalllinse. Zusätzlich muss die Oberflächennormale in Richtung der Winkelhalbierenden von α zeigen. Dieser Winkel beträgt etwa 4° , also muss die Probe leicht verkippt vor der Messapparatur positioniert werden.

Nach der Beugung an der Probenoberfläche verläuft der Elektronenstrahl wieder durch die Kristalllinse und zurück in die Ablenkeinheit. Dabei fokussiert die Kristalllinse den Strahl auf den Detektor. In der Ablenkeinheit wird der Strahl zusätzlich durch die Oktopolplatten auf den Detektor gelenkt. Der Strahl ist nach der Beugung um 4° gebeugt. Vor dem Detektor werden noch alle nicht elastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert und nur die mit einer vorgegebenen Energie durchgelassen. Dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis verbessert.

Der Detektor besteht aus einem Elektronenvervielfacher (Channeltron). Dort werden die einfallenden Elektronen verstärkt und in elektrische Impulse umgewandelt, die von einem PC ausgewertet werden.

Ein entscheidender Unterschied zwischen der konventionellen LEED- und der SPA-LEED-Apparatur ist, dass der Öffnungswinkel α zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl, bei der SPA-LEED-Apparatur konstant bleibt. Bei der konventionellen LEED-Apparatur wird die Probenposition variiert und damit α und ϵ gleichermaßen verändert. Zudem wird die Energie der einfallenden Elektronen variiert und dadurch der Ausschnitt des Beugungsbildes vergrößert oder verkleinert. Die Reflexe, die auf dem Schirm direkt abgebildet werden, resultieren also aus der konventionellen EWALD-Konstruktion (vgl. Abbildung 2.7), in der die Schnittpunkte der normalen Kugel mit den Stangen die Reflexe angeben. Bei der SPA-LEED-Apparatur bleibt α konstant und ϵ wird variiert. Dadurch verändert sich die EWALD-Kugel. Die Wellenvektoren der einfallenden und der ausfallenden Welle ändern sich gleichermaßen, sodass sich die EWALD-Kugel im k-Raum dreht. Die Kugel wird also größer. Sie besitzt nun den Radius $\left| \vec{k}_i + \vec{k}_f \right|$, also fast das doppelte zur herkömmlichen Konstruktion. Der abgebildete k-Raum vergrößert sich demnach. Es können verschiedene Arten an Messungen durchgeführt werden. Es kann eindimensional gemessen werden, aber auch Bilder in zwei Dimensionen sind messbar. Außerdem kann die Energie während der Messungen variiert werden, sodass Reflexe auf ihre Energieabhängigkeit untersucht werden können.

4.4. Substratpräparation

Das Silizium(111)-Substrat wird durch die Schleusenkammer der UHV-Apparatur in die Hauptkammer eingebracht (vgl. Kapitel 4.1). Um die Probe von Adsorbaten wie Wasser und Kohlenstoffverbindungen zu säubern, wird sie als erstes mindestens zwei Stunden geheizt (etwa 400°C). Dabei verdampft das Wasser von der Oberfläche und die meisten Kohlenstoffverbindungen desorbieren, weil die Bindungen zum Silizium bei hohen Temperaturen brechen. Gleichzeitig wird der Probenhalter gereinigt.

Um das Schmelzen der Probe im Folgenden zu vermeiden, wird die Probe auf 700°C erhitzt. Dies dient dazu um den heißesten Punkt auf der Probe zu finden und das Pyrometer darauf auszurichten. Nun wird die Probe fünf mal für etwa fünf Sekunden auf 1020°C erhitzt und danach auf ca. 830°C abgekühlt. Bei einer Temperatur von 830°C rekristallisiert die Substratoberfläche in eine (7x7) Überstruktur. Damit sich eine gut geordnete (7x7) Überstruktur ausbildet, muss man dafür sorgen, dass das Substrat langsam abkühlt. Dafür richtet man das Pyrometer auf die Mitte der Probe, damit die Temperatur dort gemessen wird, wo später die AUGER- und SPALEED-Messungen durchgeführt werden. Die Probe wird 30 sec. bei 830°C gehalten. An der Probe entsteht durch die Direktstromheizung ein sehr hoher Temperaturgradient. Damit alle Teile der Probe langsam die Rekristallisationstemperatur von 830°C unterschreiten wird der Abkühlvorgang danach langsam fortgesetzt. Bis zu einer Temperatur von 700°C wird die Probe mit einer Rate von etwa 4°C pro Sekunde abgekühlt. Unterhalb von 700°C kann die Probe schneller, mit etwa 25°C pro Sekunde, abgekühlt werden.

Bei dem gesamten Vorgang wird zum Beispiel Siliziumdioxid von der Probe entfernt, welches erst bei sehr hohen Temperaturen von der Siliziumoberfläche desorbiert. Außerdem haben die Siliziumatome genügend thermische Energie, sodass sie sich neu anordnen können und eine Oberflächenrekonstruktion mit niedrigerer freier Energie möglich ist. Bei diesem Vorgang ist es wichtig, dass der Druck insgesamt nicht über ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar steigt, da sich sonst eine Molekülwolke über der Oberfläche bildet, die sich beim Abkühlen wieder als Verschmutzungen auf der Oberfläche ablagern könnten.

4.5. Aufdampfvorgang

Das hier verwendete Aufdampfverfahren wird Molekular Strahl Epitaxie genannt. Dabei wird der Tiegel mit dem Verdampfergut über Elektronenstöße stark erhitzt. Die thermische Energie überträgt sich auf das zu verdampfende Material, welches sublimiert und einen kegelförmigen Molekularstrahl in Richtung Substrat abgibt.

4.5.1. Verdampfer

Der Aufbau des Verdampfers ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Er besteht aus einem Wolfram-Halbkreisfilament, das um den Tiegel gelegt ist und mit Keramiken gestützt wird.

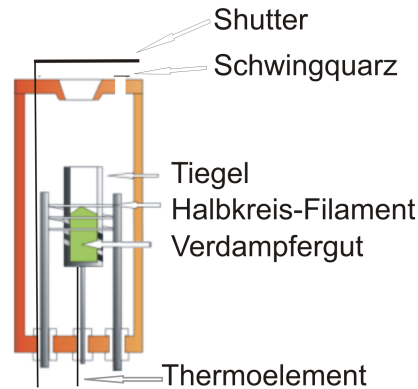


Abbildung 4.4.: Aufbau des Verdampfers. Grafik aus [16] übernommen und etwas verändert.

Der Tiegel besteht aus Tantal und liegt auf einem positiven Potential gegen Masse. Wenn Strom durch das Filament fließt, wird dieses warm und emittiert Elektronen. Diese werden durch die Potentialdifferenz auf den Tiegel beschleunigt. Im Tiegel werden die Elektronen abgebremst und die dabei frei werdende Bremsenergie erwärmt den Tiegel.

Das kristalline $B(OH)_3$ im Tiegel wird dadurch heiß, wandelt sich wie in Abschnitt 3.2 beschrieben um und verdampft. Anhand eines Thermoelements kann die Temperatur des Tiegels gemessen werden und somit die Verdampfungstemperatur bestimmt werden.

Der Praseodym-Verdampfer ist ähnlich aufgebaut, nur das Thermoelement fehlt. Da Praseodym ein schweres Material ist, kann ein Schwingquarz zur Bestimmung der Aufdampfrate verwendet werden. Daraus kann die Schichtdicke berechnet werden. Bor ist zu leicht um eine deutliche Frequenzänderung am Schwingquarz zu erzeugen. Deswegen ist dieser im Bor-Verdampfer nicht eingebaut. Die Schwingquarzänderung Δf wird in Herz angegeben und hängt von folgenden Größen ab

$$\Delta f = \frac{K \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{\rho_Q \cdot N \cdot A}. \quad (4.1)$$

Dabei ist K eine Konstante mit $K \approx 1$ und hängt von der räumlichen Verteilung des verdampften Materials über die Quarzoberfläche ab. Die Eigenfrequenz f_0 des Schwingquarzes beträgt 10 MHz, Δm ist die Masse der aufgetragenen Schicht, ρ_Q die Quarzdichte, A die Fläche des Quarzes und $N = 1,67 \cdot 10^6$ Hz·mm (vgl. [17]).

4.5.2. Experimentelle Durchführung

Bevor die Siliziumoberfläche passiviert werden kann, wird wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, eine reine (7x7) Überstruktur präpariert.

Die Substrattemperatur während des Bedampfens mit Bor beträgt 750°C [25]. Bei dieser Temperatur ist die Diffusionslänge groß genug, sodass sich das aufgedampfte Bor auf der Oberfläche verteilen kann und gleichmäßig adsorbiert wird. Die Leistung am Tiegel beträgt 25 W. Die Probe wird dicht (etwa 30-35 cm) vor dem Verdampfer positioniert und wenn die Leistung keinen thermischen Schwankungen mehr unterliegt, wird die Abdeckung vor dem Verdampfer geöffnet. Nach 20 min wird diese wieder geschlossen und die Leistung herunter geregelt. Die Proben temperatur wird langsam abgesenkt, damit eine gleichmäßige Oberfläche entsteht. Anschließend wird die Probe 3 mal für 5 sec auf 900°C geheizt um überschüssiges Bor zu entfernen. Nach dem letzten kurzen Hochheizen wird die Probe langsam (etwa 10°C pro Sekunde) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entsteht eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur, für die eine drittel Monolage (ML) Bor ausreichend ist [34].

Beim Aufdampfen von Praseodym wird die Substrattemperatur variiert. Der Temperaturbereich liegt zwischen 450°C und 600°C und wird in $\Delta T=50^\circ\text{C}$ -Schritten variiert. Die Leistung am Tiegel beträgt bei den meisten Messungen 35 W. Über die Schwingquarze wird indirekt die Schichtdicke bestimmt. Deshalb wird nicht über einen festen Zeitraum verdampft, sondern eine gegebene Frequenzänderung eingestellt. Während der Vorversuche wird reines Praseodym aufgedampft. Zum reaktiven Verdampfen wird zusätzlich Sauerstoff in die Kammer eingelassen. Die Menge des Sauerstoffs wird über den Gesamtdruck in der Kammer geregelt. Über ein Feindosierventil kann dieser Druck sehr genau eingestellt werden. Außerdem läuft zur Kontrolle parallel noch ein Massenspektrometer, mit dem der Partialdruck von Sauerstoff gemessen werden kann.

Am Ende des Aufdampfvorgangs wird die Substrattemperatur gleichmäßig abgesenkt, sodass sich die Atome regelmäßig anordnen können. Außerdem wird die Sauerstoffzufuhr abgestellt, damit die Schicht nicht weiter oxidieren kann.

5. Messergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse dieser Arbeit dargestellt und anschließend diskutiert. Zuvor wird auf die Auswertungsmethode der AES-Spektren eingegangen (Abschnitt 5.1). Bei den Messergebnissen werden drei Themenbereiche unterschieden. In Abschnitt 5.2 wird dargestellt, wie reines Praseodym in einzelnen Schritten auf unterschiedliche Ausgangsoberflächen des Silizium (111)-Substrats aufgebracht wird. Im nachfolgenden Abschnitt 5.3 wird die thermische Desorption von Praseodym untersucht. Der dritte Teil (Abschnitt 5.4) umfasst das reaktive Aufwachsen von Praseodymoxid.

5.1. AES-Spektren-Auswertung

Bei der Auswertung der gemessenen AUGER-Spektren tritt ein Problem auf. Das Signal von Silizium und das von Praseodym überlagern sich im Spektrum (vgl. Tabelle 2.1, Si(LMM) bei 92 eV und Pr(NOO) bei 87 eV). Somit kann man die „Peak-to-Peak“-Intensitäten der einzelnen Signale nicht direkt bestimmen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm weiterentwickelt, welches die einzelnen Intensitäten aus den gemessenen Spektren herausrechnet. Der Quellcode dieses Programms ist im Anhang A.1 beigefügt. Als Vorlage diente ein Programm zur Auswertung von XPS (Röntgen-Photonen-Spektroskopie)-Messungen, welches von Tobias Schemme und Florian Bertram entwickelt wurde [35]. Die Funktionsweise des weiterentwickelten Programms und die Auswertungsmethode wird im Folgenden erläutert.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von zwei selber gemessenen Referenzspektren. Das Silizium-Referenzspektrum ist eine Aufnahme einer reinen Substrat-Oberfläche. Das Praseodym-Referenzspektrum ist eine Messung einer Oberfläche die durch schrittweise Adsorption von zehn mal 100 Hz Praseodym entstanden ist. Vergleiche mit einem Praseodym-Standardpektrum aus der Literatur [18] belegen, dass dadurch ein Praseodym-Film hergestellt wird der dick genug ist, damit keine Überlagerung mit dem Substrat-Signal vorliegt. Das Praseodym-AUGER-Spektrum zeigt ein deutliches Sauerstoffsignal(KLL) bei 503 eV und ein schwaches Kohlenstoffsignal(KLL) bei 271 eV. Dies beeinflusst das Praseodymsignal nicht. Daher kann das ausgewählte Referenzspektrum für die Analyse des Energiebereiches von 54 eV bis 114 eV verwendet werden.

Die beiden Referenzspektren sind in Abbildung 2.12 und 2.13 dargestellt. Sie werden zunächst auf eins normiert, wobei das Praseodym-Referenzspektrum zusätzlich

um das Sensitivitätenverhältnis von Praseodym zu Silizium gestaucht wird. In Abschnitt 5.1.1 wird genauer auf die Normierung eingegangen.

Alle Spektren sind unabhängig voneinander aufgenommen, wodurch leichte Veränderungen in der Probenposition und den Apparatur-Einstellungen möglich sind. Dadurch verschiebt sich die Grundintensität der Messungen. Um die Referenzspektren überlagern zu können, müssen diese aber die gleiche Grundintensität haben. Dafür werden das Praseodym- und das auszuwertende Spektrum auf das Intensitätsniveau des Silizium-Spektrums verschoben. Danach folgt die eigentliche Anpassung des auszuwertenden Spektrums.

Durch unterschiedliche chemische Umgebungen können die Energien der charakteristischen Peaks verändert werden. Dies wird auch als „chemical shift“ bezeichnet. Es ist notwendig, dass die Referenzspektren in der Energie verschoben werden können, da die auszuwertenden Spektren Mischspektren sind und die Referenzspektren von reinen Oberflächen aufgenommen wurden. Das Programm lässt eine Verschiebung des Silizium-Spektrums um 3.6 eV zu niedrigeren Energien und des Praseodym-Spektrums um 3.6 eV zu höheren Energien zu.

Für die Anpassung der Intensität wird das Silizium-Referenzspektrum mit einem Faktor r_{Si} zwischen 0 und 1, in 0.01-Schritten multipliziert. Dazu wird das Praseodym-Referenzspektrum addiert, welches mit dem komplementären Faktor $r_{Pr} = 1 - r_{Si}$ multipliziert wird, da das anzupassende Spektrum nur aus Silizium und Praseodym besteht. Für $r_{Si} = 1$ handelt es sich um ein reines Silizium Spektrum. Bei $r_{Si} = 0$ ist kein Silizium-Übergang im Spektrum zu messen und es liegt eine reine Praseodym-Oberfläche vor. Das resultierende Spektrum wird mit einem weiteren Anpassungsfaktor c_{fit} multipliziert. In diesem Faktor werden die unterschiedlichen experimentellen Gegebenheiten wie z.B. der Elektronenstrom und die Probenposition berücksichtigt. Die Formel, die für die Anpassung der Spektren verwendet wird, ergibt sich zu

$$I_{gesamt} = c_{fit} \cdot (r_{Si} \cdot I_{Si} + (1 - r_{Si}) \cdot I_{Pr}). \quad (5.1)$$

Dabei stehen I_{Si} und I_{Pr} für die Intensitäten der beiden, jeweils normierten Referenzspektren.

Um nun die beste Anpassung für das zu untersuchende Spektrum zu bekommen, wird die mittlere quadratische Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Spektrum und dem mit Gleichung 5.1 berechneten Spektrum gebildet. In einer Matrix werden alle möglichen Kombinationen der Parameter (Energieverschiebung beider Spektren, r_{Si} , r_{Pr} und c_{fit}) gespeichert. Die Kombination, bei der die kleinste mittlere quadratische Abweichung vorliegt, wird als beste Anpassung gewählt. In der Abbildung 5.1 sind das anzupassende Spektrum und die beiden Referenzspektren dargestellt. In Abbildung 5.2 ist ein Beispiel für eine Anpassung gezeigt.

Aus den gewonnenen Daten kann man das „Peak-to-Peak“-Verhältnis von Silizium und Praseodym für die Messungen bestimmen und daraus die Bedeckung berech-

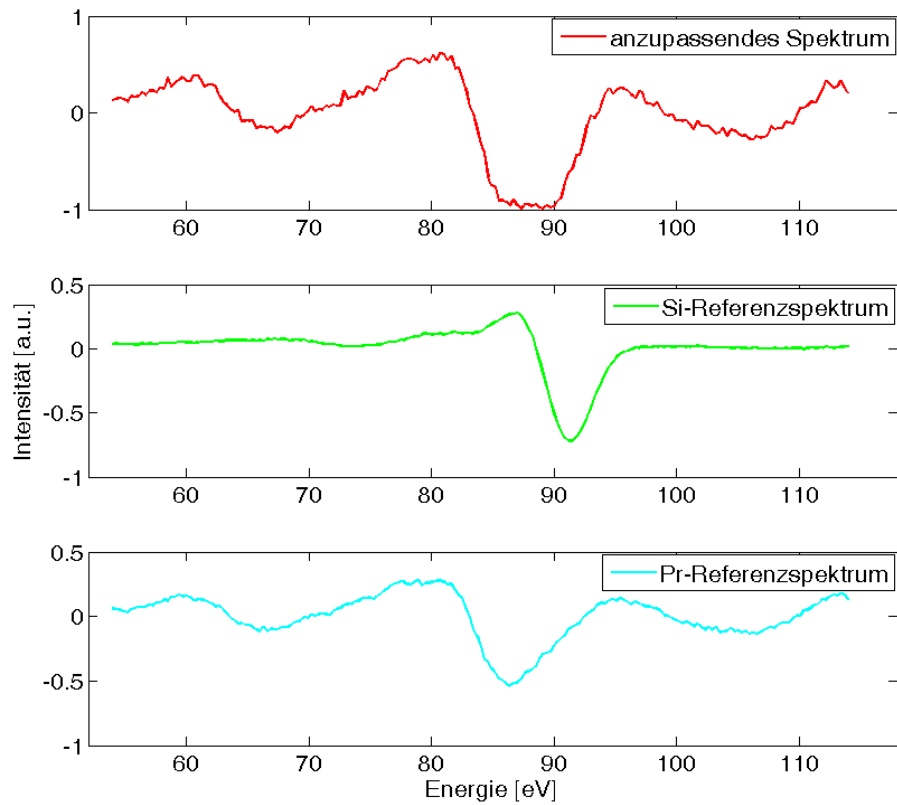


Abbildung 5.1.: Drei eingelesenen Spektren für die AUGER-Auswertung. Oben ist das anzupassende Spektrum gezeigt. Als Beispiel wird hier eine Messung einer 600 Hz dicken Praseodymschicht gezeigt. Die unteren beiden sind die Referenzspektren von Silizium und Praseodym.

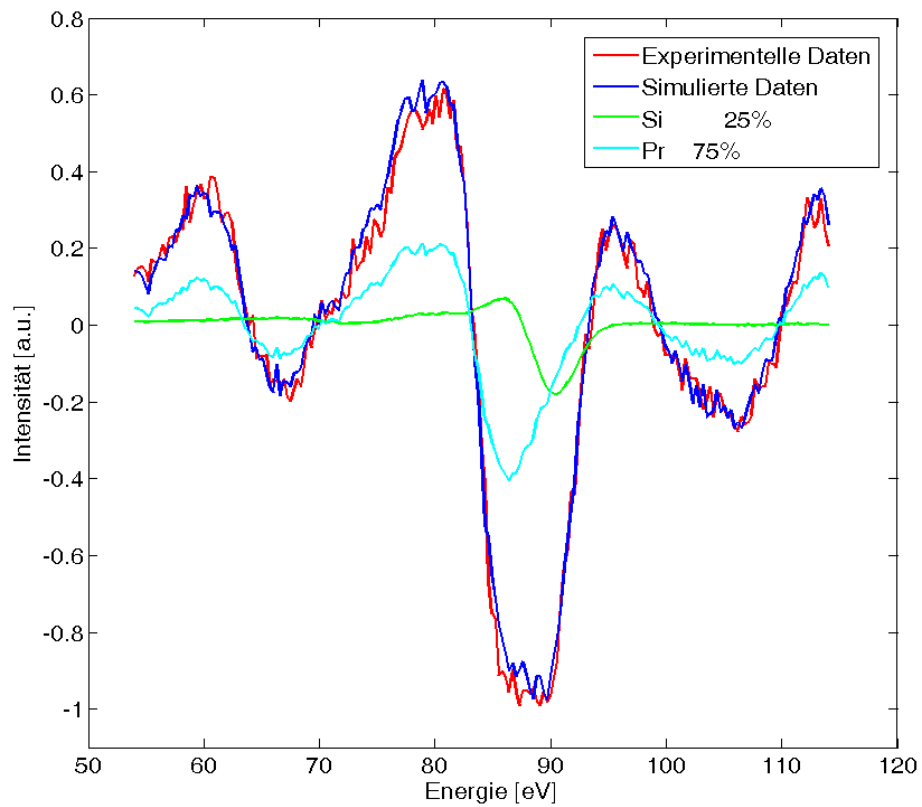


Abbildung 5.2.: Ein Beispiel für eine AUGER-Anpassung. Abgebildet ist eine 600 Hz-Praseodym-Schicht, bei der 25% Silizium und 75% Praseodym gemessen werden. Die Energieverschiebung von Silizium beträgt 0.9 eV. Das Praseodym-Referenzspektrum ist nicht verschoben. Der Faktor c_{fit} beträgt 2.65.

nen. Diese wird über die Formel 2.22 bestimmt. Dazu wird das Intensitätsverhältnis aus den „Peak-to-Peak“ Höhen bestimmt und der Parameter α aus den Elektronenenergien errechnet. Da statistisches Wachstum ausgeschlossen werden kann und unvollständiges Lage-für-Lage Wachstum mit Inselwachstum angenommen wird (vgl. Abschnitt 5.2.3) kann mit $\bar{\alpha}$ (vgl. Formel AusdringtiefesLL) gerechnet werden. Die Eindringtiefe der Elektronen beträgt etwa 30\AA und die Ausdringtiefe etwa 6\AA . Diese Werte wurden aus der Grafik 2.10 abgelesen. Es ergibt sich $\alpha = 0.2\text{\AA}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Anpassungsfunktion von

$$\frac{I_{Pr}}{I_{Pr} + I_{Si}} = \frac{1}{1 + a \cdot \frac{e^{-0.2 \cdot c \cdot \Delta f}}{1 - e^{-0.2 \cdot c \cdot \Delta f}}}. \quad (5.2)$$

Die Auftragung des Intensitätsverhältnisses über das Aufdampfmengenäquivalent lässt sich mit der angegebenen Funktion sehr gut anpassen (s. Abbildung 5.3). Diese Anpassung liefert die Konstanten a und c . Mit der Konstante c [$\text{\AA}/\text{Hz}$] kann man die Bedeckung $\Theta[ML] = \frac{c \cdot \Delta f}{d_{Pr}}$ in Monolagen ausrechnen. Der Lagenabstand d_{Pr} von Praseodym beträgt $d_{Pr} = 2.959\text{\AA}$ [26]. Der Parameter a gibt das in Abschnitt 2.6.2 angegebene Verhältnis σ an. Die Auftragung über die Schichtdicke in Monolagen ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

5.1.1. Normierung

Alle AUGER-Spektren werden unabhängig voneinander aufgenommen. Deswegen kann die Intensität der einzelnen Spektren nicht ohne eine geeignete Normierung miteinander verglichen werden. Die Probenposition kann bei jeder Messung leicht variieren. Außerdem wird der Elektronenstrom bei jeder Messung neu, per Hand eingestellt. Daher treten Unterschiede in der Intensität der Messungen auf, die nicht durch die Oberflächenszusammensetzung bedingt sind. Um die einzelnen Messungen miteinander vergleichen zu können, muss also die Intensität angeglichen werden. Eine Normierung der Referenzspektren auf einen eindeutigen Peak ist in den aufgenommenen Spektren allerdings nicht möglich, da die Spektren keinen gemeinsamen Peak haben. Bei dem Silizium-Referenzspektrum wird der Silizium(LMM)-Übergang bei 92 eV auf eins gesetzt und dies als Grundlage für die weitere Normierung verwendet. Damit das Sensitivitätenverhältnis von Praseodym und Silizium durch eine Normierung beibehalten wird, muss dieses mit die die Normierung des Praseodym-Referenzspektrums mit einbezogen werden. Dafür wird der Praseodym(NOO)-Übergang bei 87 eV im Praseodym-Spektrum auf eins normiert und anschließend mit dem Sensitivitätenverhältnis multipliziert. Dieses Verhältnis ergibt sich zu

$$\frac{S_{Pr}}{S_{Si}} = \frac{0.287}{0.35} = 0.82. \quad (5.3)$$

Dabei gibt S_{Si} die Sensitivität von Silizium an (entnommen aus [18]). Die Sensitivität von Praseodym S_{Pr} , bei dem hier betrachteten Pr(NOO)-Übergang (87 eV), ist

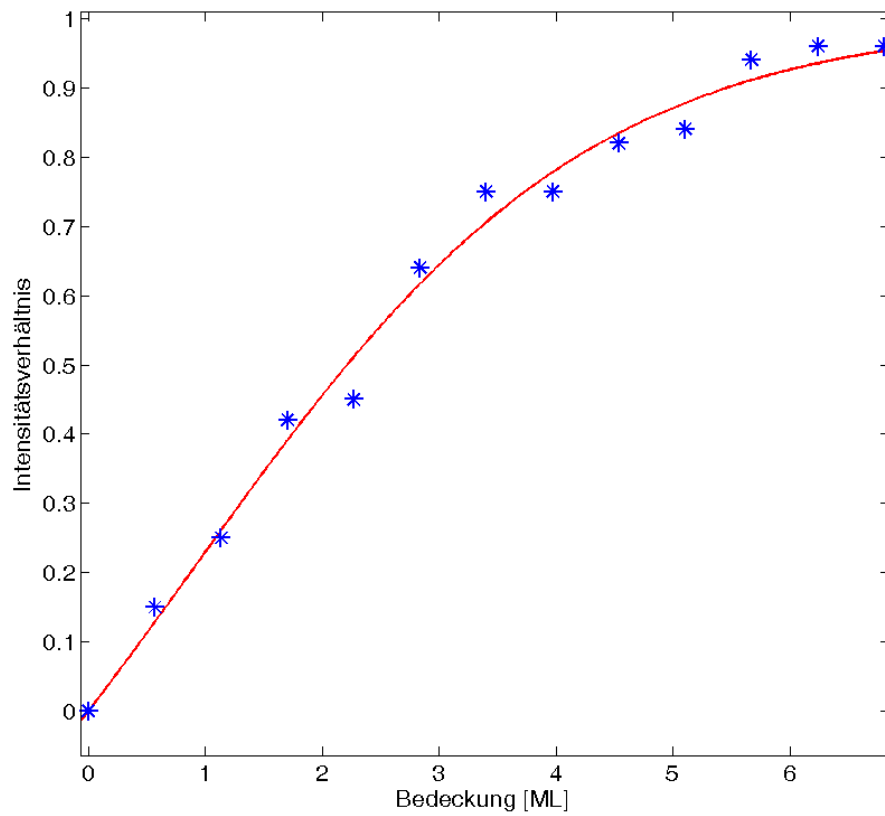


Abbildung 5.3.: Ein Beispiel für eine Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung. Die rote Linie zeigt den Verlauf der Anpassungsfunktion.

mit Hilfe der Daten aus [18] berechnet worden. Das anzupassende Spektrum wird nicht normiert. Allerdings wird mit dem Parameter c_{fit} aus der Anpassung ein Faktor berechnet, der die verschiedenen Einstellungen der Messapparatur berücksichtigt und die Intensität des simulierten Spektrums an die des gemessenen Spektrums anpasst und somit die Normierung des anzupassenden Spektrums unnötig macht. Das Verhältnis der Intensitäten innerhalb eines jeden Spektrums bleibt durch diese Normierung gleich. Außerdem verändern sich die relativen Verhältnisse der Referenzspektren untereinander nicht und die oben genannte Simulation kann durchgeführt werden. Die Sensitivitäten für die unterschiedlichen Elemente sind Material- und Übergangsspezifisch und somit konstant und können deswegen als ein konstanter Faktor in die Normierung mit einbezogen werden. Durch die Normierung können allerdings im Folgenden keine absoluten, sondern nur relative Angaben gemacht werden, weswegen nur Intensitätsverhältnisse für die Auswertung herangezogen werden.

5.2. Schrittweise Adsorption von Praseodym

Die Adsorption von reinem Praseodym auf Silizium(111) dient als Voruntersuchung zum reaktiven Wachstum von Praseodymoxid. Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen (Substrattemperatur, Ausgangsoberfläche) ein kristallines Wachstum von reinem Praseodym möglich ist. Dafür wird Praseodym in kleinen Schritten (jeweils 100 Hz) aufgebracht und die Oberfläche nach jedem Schritt mit SPA-LEED und AES untersucht. Aus den Auswertungen der AES-Spektren ergibt sich eine Beziehung zwischen der Bedeckung und dem Aufdampfmengenäquivalent. Im Durchschnitt (aus drei Proben) ergibt sich aus den AES-Auswertungen für 100 Hz eine Bedeckung von (0.59 ± 0.12) ML. Die vierte Probe (Ausgangsoberfläche Si(111)-(7x7) und 500°C Substrattemperatur) ergibt eine deutlich abweichende Bedeckung und wird deswegen nicht mit in den Durchschnitt mit einbezogen. Im Folgenden werden die Aufdampfschritte in Vielfachen dieser durchschnittlichen Bedeckung angegeben.

5.2.1. Ausgangsoberfläche Si(111)-(7x7)

Auf eine nicht passivierte Si(111)-Oberfläche wird bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen (450°C und 500°C) reines Praseodym aufgebracht. Diese Temperaturen wurden bei Adsorptionsuntersuchungen von Praseodymoxid auf Bor-passiviertem-Si(111) als am besten geeignetste gefunden [32]. Bei der Probe mit 450°C Substrattemperatur werden zehn, bei der Probe mit 500°C nur neun Adsorptionsschritte durchgeführt. Die Aufdampfrate betrug bei den einzelnen Aufdampfschritten im Durchschnitt 0.6 Hz/s (0.004 ML/s) und der Sauerstoffpartialdruck während des Aufdampfvorganges beträgt bei allen Messungen weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

AES-Messdaten

Die AES-Spektren werden mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren ausgewertet. In Abbildung 5.4 ist das Ergebnis der 450°C Probe dargestellt. Zusätzlich zur Anpassungsfunktion (rot) sind Fehlerbalken (hellblau) mit eingetragen.

Die Parameter der hier verwendeten Anpassungsfunktion (s.Gl. 5.2) sind $a=2.092$

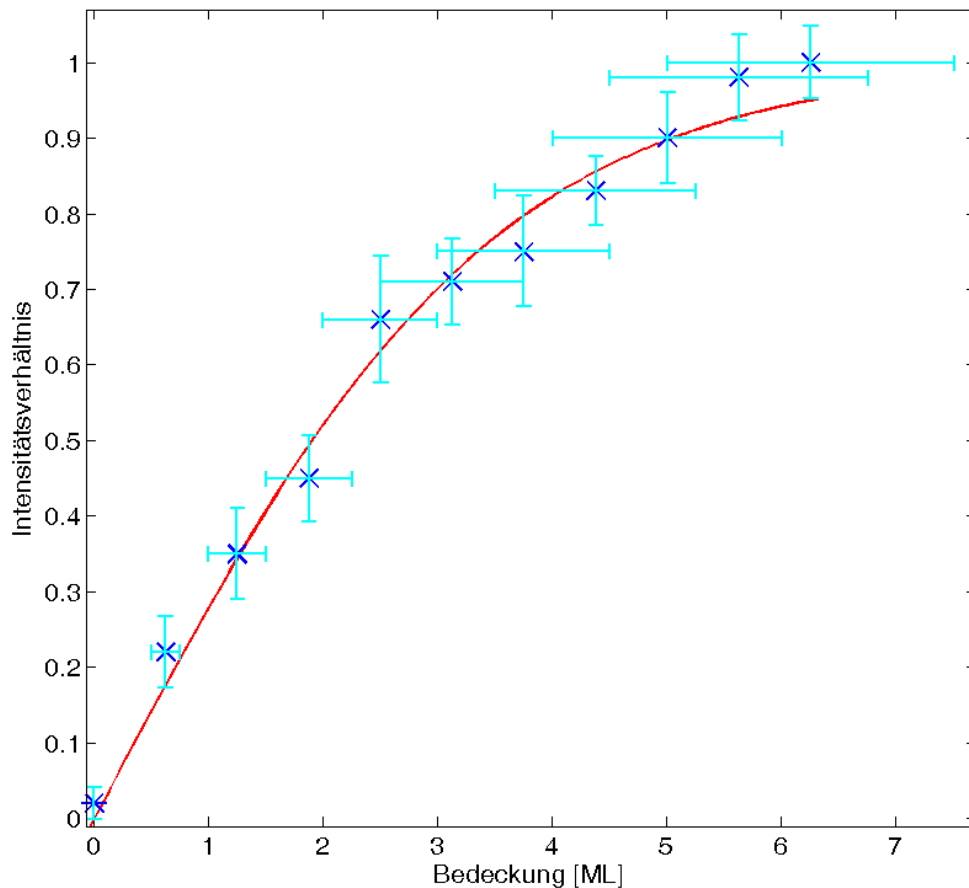


Abbildung 5.4.: Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung. Die Probe ist bei 450°C Substrattemperatur und mit der Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche hergestellt worden. Die rote Kurve zeigt die Anpassungsfunktion. Fehlerbalken sind in hellblau dargestellt.

und $c=0.019 \text{ \AA}/\text{Hz}$. Daraus folgt für 1000 Hz Praseodym eine Bedeckung von 6.26 ML. Die Fehlergrenzen werden für alle Proben auf $\pm 20 \text{ Hz}$ ($\pm 20\%$) pro Aufdampfschritt festgelegt und auch in Bedeckung umgerechnet. Der Fehler ergibt sich durch die

Quarzwaage, bei der Ungenauigkeiten auftreten können, allerdings auch durch den Verdampfer. Dieser musste zwischen den Messreihen repariert und neu eingebaut werden, wodurch eine leichte Veränderung der geometrischen Anordnung möglich ist. Der Fehler in dem Intensitätsverhältnis ergibt sich aus dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der einzelnen Messungen. Durch eine Größtfehlerbetrachtung ergeben sich die hier dargestellten Fehlergrenzen. Bei allen Proben liegt dieser Fehler etwa im Bereich von 10%-20%. Es ergibt sich eine maximale Bedeckung von (6.26 ± 1.25) ML. Die erste Monolage ist bei 159.8 Hz Praseodym erreicht. Bei 900 Hz Praseodym ergibt sich eine Bedeckung von (5.63 ± 1.13) ML. Der 900 Hz-Schritt wird als Vergleich zwischen den einzelnen Proben herangezogen.

In Abbildung 5.5 ist die Auswertung der 500°C Probe inklusive Fehlerabschätzung dargestellt. Als Parameter für die Anpassungsfunktion (s. Gl. 5.2) haben sich $a=3.184$ und $c=0.026 \text{ \AA}/\text{Hz}$ ergeben. Eine Monolage ist bei 114.2 Hz vollständig. Bei 900 Hz Praseodym wird eine Bedeckung von (7.88 ± 1.58) ML erreicht.

SPA-LEED-Messdaten

Es werden 1D- sowie 2D-Messungen durchgeführt. Alle, in dieser Arbeit gezeigten, 2D-SPA-LEED-Daten wurden bei einer Energie von 95.4 eV gemessen. Eine Übersicht der 2D-SPA-LEED-Messungen nach den einzelnen Aufdampfschritten ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Spalte (a) zeigt 2D-Messungen der 450°C-Probe. In Spalte (b) sind Beugungsbilder der Probe mit 500°C Substrattemperatur dargestellt.

Die Probe, die bei 450°C Substrattemperatur hergestellt wurde, zeigt schon nach dem ersten Aufdampfschritt (0.59 ML) keine (7x7)-Überstruktur mehr. Die (1x1)-Struktur des Siliziums ist noch deutlich zu erkennen, allerdings sind die Reflexe sehr breit. Weiteres Aufbringen von Praseodym vermindert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die (1x1)-Struktur wird immer undeutlicher. Ab 4.13 ML Praseodym ist nur noch der (00)-Reflex eindeutig zu erkennen und ab einer Bedeckung von 5.9 ML ist auch dieser nicht mehr deutlich sichtbar. Man kann feststellen, dass Praseodym nicht kristallin auf Silizium aufgewachsen ist.

Bei der Probe mit einer Substrattemperatur von 500°C sind die (7x7)-Überstruktur-Reflexe nach dem ersten Aufdampfschritt auch nicht mehr zu sehen. Allerdings haben sich Streifen, sogenannte „streaks“, zwischen den (1x1)-Reflexen ausgebildet. Diese Streifen sind möglicherweise Reste der (7x7)-Überstruktur-Reflexe. Weiteres Aufbringen von Praseodym ergibt nur noch eine (1x1)-Struktur, die immer breitere Reflexe zeigt. Bei einer Bedeckung mit 2.95 ML Praseodym ist kaum noch eine Struktur zu erkennen und bei 5.31 ML ist nur noch der (00)-Reflex zu erahnen. Auch hier kann also festgestellt werden, dass Praseodym nicht kristallin auf einer Silizium (7x7)-Überstruktur aufwächst.

Bei beiden Proben wurden auch 1D-SPA-LEED-Messungen durchgeführt. Es wur-

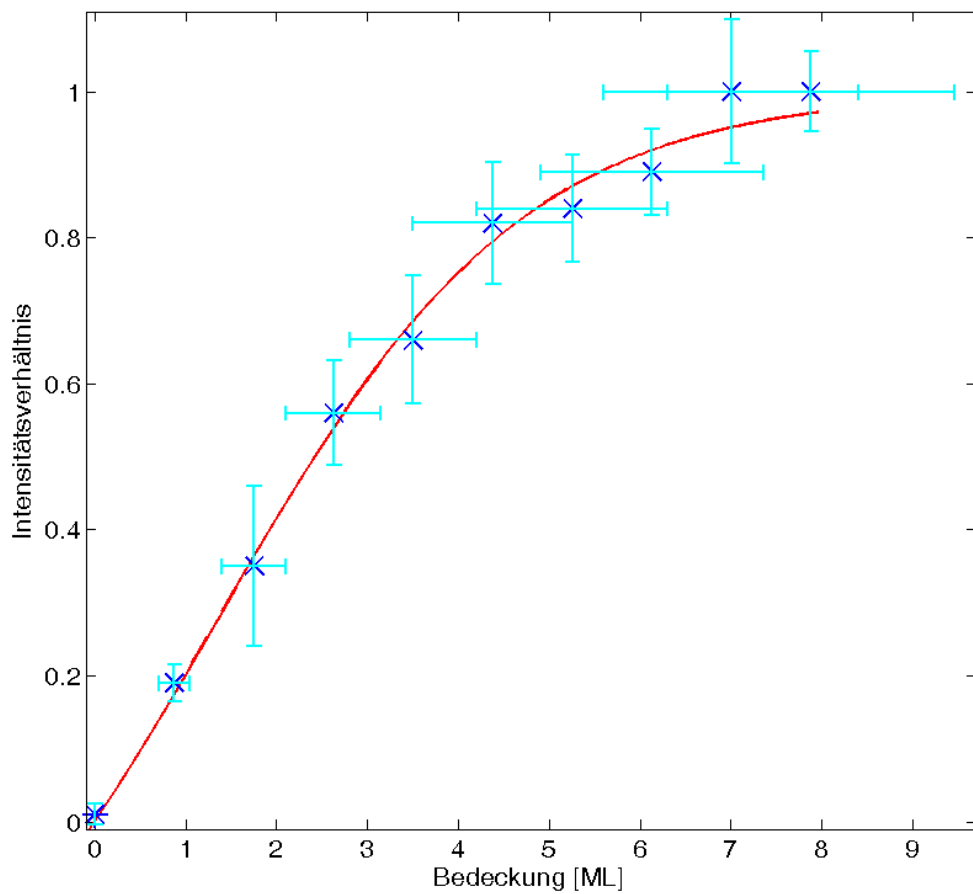


Abbildung 5.5.: Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung. Die Probe ist bei 500°C Substrattemperatur und mit der Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche hergestellt worden. Die rote Kurve zeigt die Anpassungsfunktion. Fehlerbalken sind in hellblau dargestellt.

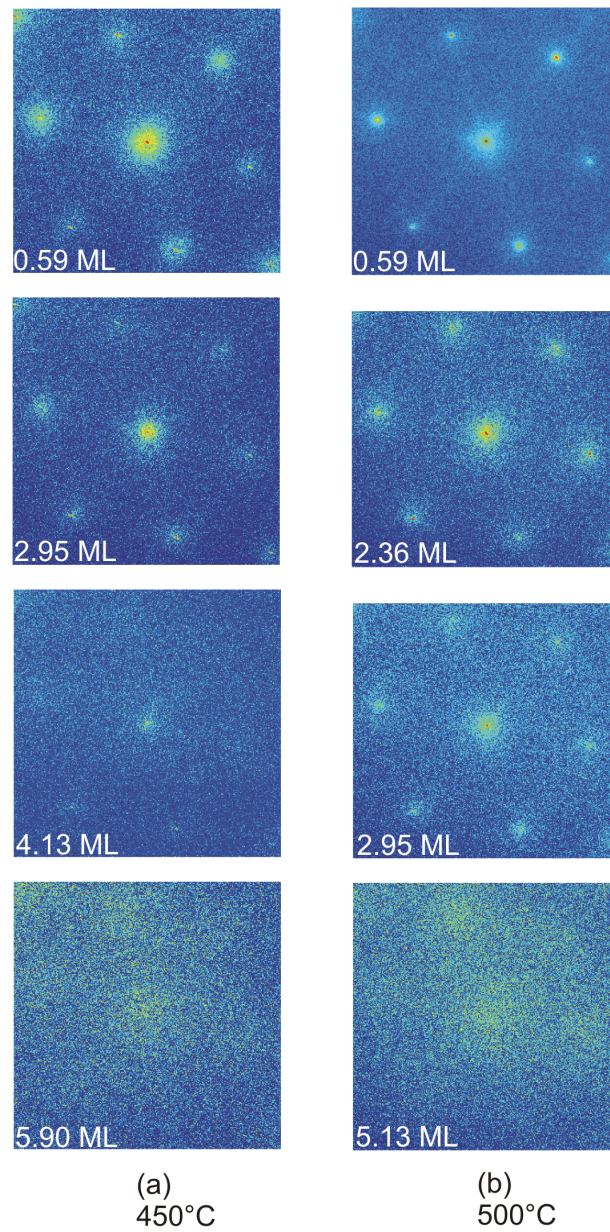


Abbildung 5.6.: 2D-SPA-LEED-Messungen: Spalte a) einer Probe mit 450°C Substrattemperatur und Spalte b) einer Probe mit 500°C Substrattemperatur. Es sind verschiedene Aufdampfschritte dargestellt. Die Ausgangsoberfläche ist eine Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion.

den 250 %BZ (BRILLOUIN-Zone) aufgenommen. Die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Energien durchgeführt, 95.4 eV (In-Phase von Si(111) und 77.0 eV (Gegen-Phase von Si (111)). Die Messdaten werden mit LORENTZ- und GAUSS-Funktionen angepasst, die die Intensität und die Halbwertsbreite (HWB) der Reflexe wiedergeben. Dabei ist die Grundfunktion für beide Funktionsarten durch

$$I(\kappa, x) = I_0 \frac{\kappa^{2\alpha}}{(\kappa^2 + x^2)^2} \quad (5.4)$$

gegeben. Die Halbwertsbreite der Funktion ist durch κ beschrieben und x gibt die Funktionsverschiebung an. Der Exponent α bestimmt welche Funktionsart vorliegt. Geht der Exponent gegen unendlich spricht man von einer GAUSS-Funktion. Bei einem kleinen Exponenten (bis 1.5) ist es eine LORENTZ-Funktion.

Die gemessenen Reflexe weisen eine Spitze mit einer diffusen Schulter auf. Daher werden sie durch zwei Funktionen angepasst. Eine GAUSS-Funktion (G) beschreibt die scharfe Spitze des Reflexes. Für die diffuse Schulter wird eine LORENTZ-Funktion (L) herangezogen. Ein Beispiel für die Anpassung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. In dem Beispiel ist nicht nur der (00)-Reflex, sondern auch der (10)- und der ($\bar{1}0$)-Reflex angepasst. Für die nachfolgende Auswertung wird aber nur der (00)-Reflex herangezogen. Die Abbildung 5.7 zeigt das Beugungsbild einer 4.13 ML Praseodym-Schicht auf Si(111)-(7x7) bei 77.0 eV gemessen. Um aus diesen Daten nun eine Aussage über das Wachstumsverhalten treffen zu können, wird im Folgenden die Gegen-Phase (77.0 eV) betrachtet, da während dieser Phase Stufensensitivität herrscht. Für die Auswertung wird die integrierte Intensität des Reflexes herangezogen. Es wird ein Verhältnis aus der integrierten Intensität der Spitze zu der des gesamten Reflexes betrachtet. Die integrierte Intensität ($\int I$) wird über

$$\int I \approx (\text{HWB})^2 \cdot \text{Int} \quad (5.5)$$

berechnet, wobei Int für die Intensität und HWB für die Halbwertsbreite des Reflexes steht. Diese werden aus den Anpassungsfunktionen ermittelt. Das Verhältnis der integrierten Intensität ergibt sich damit zu

$$\text{Intensitätsverhältnis} = \frac{\int I_{\text{Spitze}}}{\int I_{\text{Spitze}} + \int I_{\text{Schulter}}} \quad (5.6)$$

Aufgrund des schlechter werdenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei den einzelnen Messungen ist eine Unterscheidung zwischen Spitze und Schulter teilweise nicht mehr möglich. Daher haben die folgenden Auswertungen unterschiedlich viele Messpunkte, je nachdem wie weit eine Anpassung der Messdaten möglich ist.

In der Abbildung 5.8 ist die Auftragung des Verhältnisses der integrierten Intensität gegen die Bedeckung dargestellt. Die Auswertung der Probe mit einer Substrattemperatur von 450°C ist in Abbildung 5.8 a) gezeigt. Für die Probe mit einer Substrattemperatur von 500°C ist die Auswertung in Abbildung 5.8 b) dargestellt. Bei

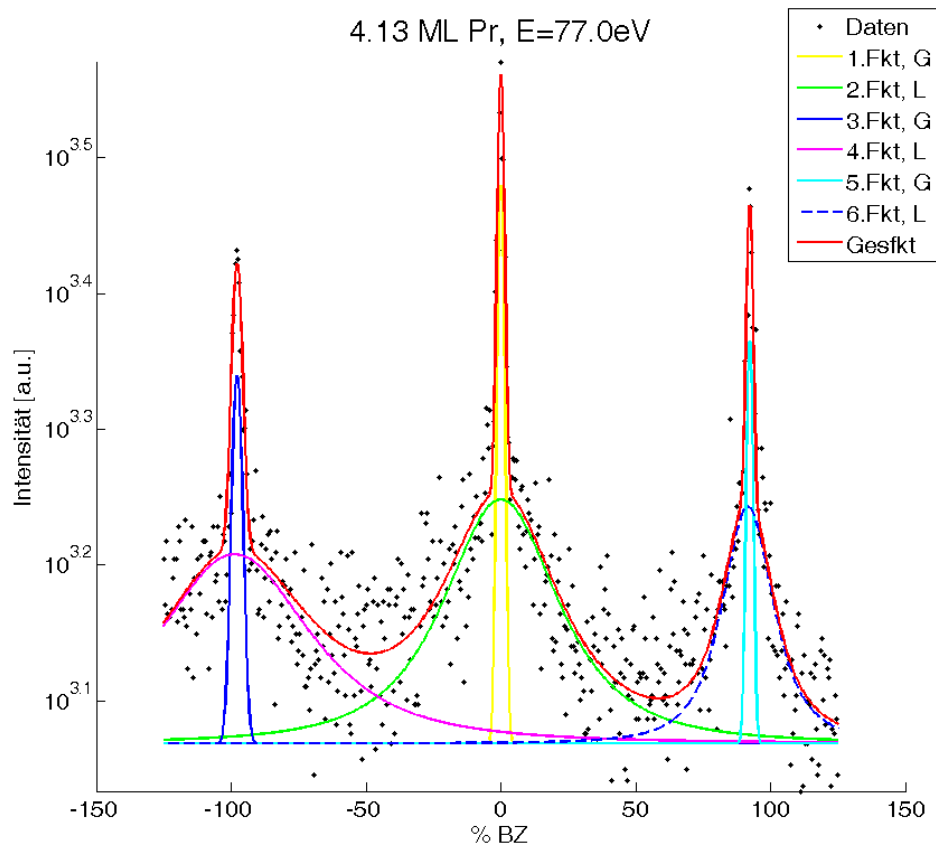


Abbildung 5.7.: Beispiel für eine 1D-SPA-LEED-Messung mit Anpassung durch GAUSS- und LORENTZ-Funktionen bei einer Bedeckung von 4.13 ML und einer Energie von 77.0 eV. GAUSS-Funktionen werden mit G abgekürzt (Spitzen) und die LORENTZ-Funktionen werden mit L abgekürzt (Schultern).

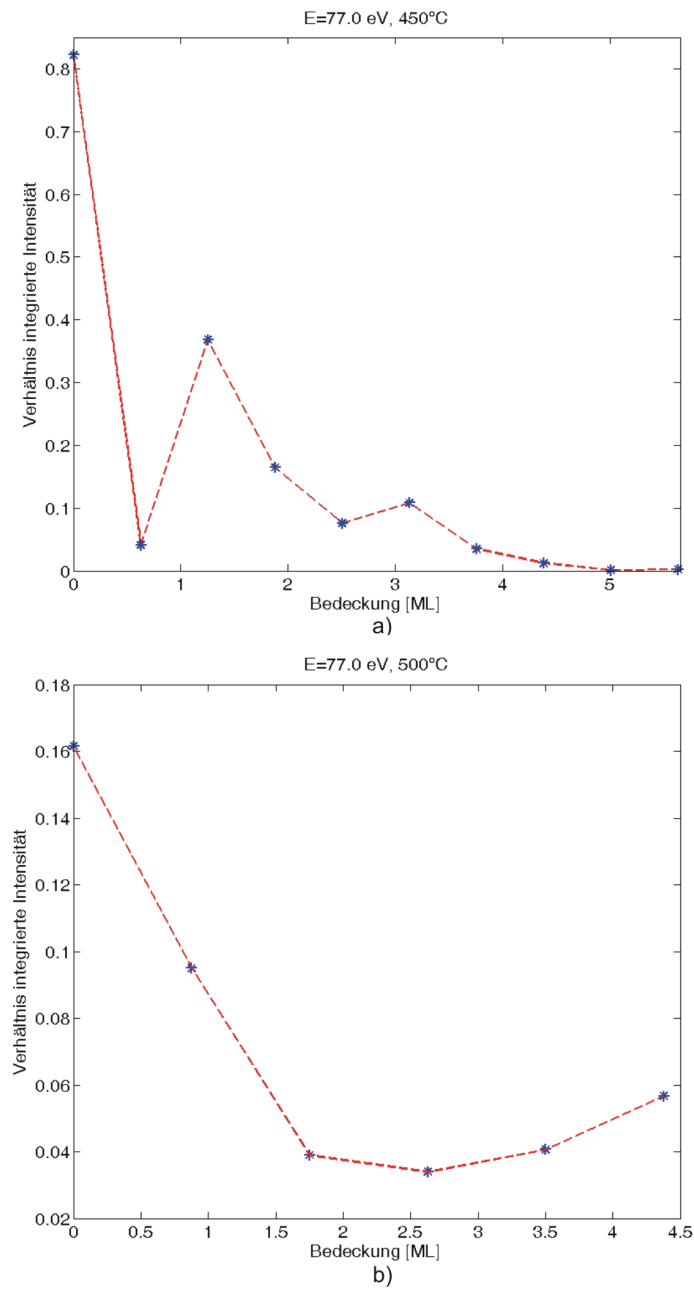


Abbildung 5.8.: Auswertungen der 1D-SPA-LEED-Daten zu den Proben mit einer Si(111)-(7x7) Ausgangsoberfläche. a) Auswertung zur Probe mit 450°C Substrattemperatur. b) Auswertung zur Probe mit 500°C. Die gestrichelte, rote Linie ist eine Verbindung der Auswertungsdaten (blau). Die Daten wurden bei einer Energie von 77.0 eV aufgenommen.

der Probe mit einer Substrattemperatur von 450°C sind Oszillationen der Messwerte zu erkennen. Der erste Messschritt ist von einem reinen Si(111)-(7x7)-Substrat aufgenommen worden und hat eine sehr hohe Intensität der Spitze zufolge. Sobald Praseodym auf die Oberfläche kommt sinkt die Intensität der Spitze deutlich ab, bis bei 0.63 ML ein Minimum eintritt. Bis zu 1.25 ML steigt die Intensität wieder auf ein Maximum an. Danach fällt das Verhältnis, bis bei 2.50 ML ein Minimum auftritt, ab. Ein weiteres Maximum ist bei 3.13 ML zu erkennen. Anschließend sinkt das Verhältnis der integrierten Intensität fast bis auf Null ab. Die Probe mit einer Substrattemperatur von 500°C kann nicht so weit ausgewertet werden. Hier wird ein Minimum bei 2.63 ML erreicht. Ob bei 4.38 ML ein Maximum auftritt, kann auf Grund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, nicht festgestellt werden. Eine grobe Extrapolation lässt ein Maximum bei etwa 5 ML vermuten. Außerdem ist anzumerken, dass die Ausgangsintensität der Spitze bei dieser Probe nicht so hoch ist wie bei der mit 450°C Substrattemperatur (nur 19.7%).

5.2.2. Ausgangsoberfläche Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°

Bei den folgenden zwei Proben wird ein Bor-passiviertes Si(111)-Substrat mit einer ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur als Ausgangsoberfläche verwendet. Es wird bei den Substrattemperaturen 450°C und 500°C jeweils 1200 Hz Praseodym in 100 Hz-Schritten (0.59 ML) aufgebracht. Dies entspricht im Durchschnitt einer Gesamtbedeckung von 7.08 ML. Bei allen Aufdampfvorgängen beträgt der Sauerstoffpartialdruck weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Bei der Probe mit 450°C Substrattemperatur wurde eine Aufdampfrate von etwa 3.0 Hz/s (0.018 ML/s) eingestellt, bei der Probe mit 500°C Substrattemperatur eine Aufdampfrate von 0.6 Hz/s (0.004 ML/s). Es wurden bei allen Messschritten AES-Untersuchungen durchgeführt. SPA-LEED-Messungen wurden vor und nach der Adsorption von Praseodym durchgeführt.

AES-Messdaten

Die AES-Auswertung der Probe mit 450°C Substrattemperatur und der Bor-passivierten Ausgangsoberfläche ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die Anpassungsfunktion (s. Gl. 5.2) hat die Parameter $a=2.706$ und $c=0.017 \text{ \AA}/\text{Hz}$ ergeben. Insgesamt wurden 1200 Hz aufgebracht. Dabei ergibt sich die maximale Bedeckung zu 6.81 ML. Der Fehler wird auch hier zu 20 Hz pro Aufdampfschritt festgelegt und ergibt somit einen absoluten Fehler von 2.72 ML für die Gesamtbedeckung. Dies ist auch ein relativer Fehler von $\pm 20\%$. Eine Monolage Bedeckung wird ab einer Frequenzabnahme von 176.3 Hz erreicht. Bei einer Frequenzabnahme von 900 Hz wird eine Bedeckung von 5.10 ML erreicht. Der Fehler beträgt hier 2.04 ML.

Die AES-Auswertung der Probe mit einer Substrattemperatur von 500°C ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Anpassungsfunktion enthält die Parameter $a=2.118$

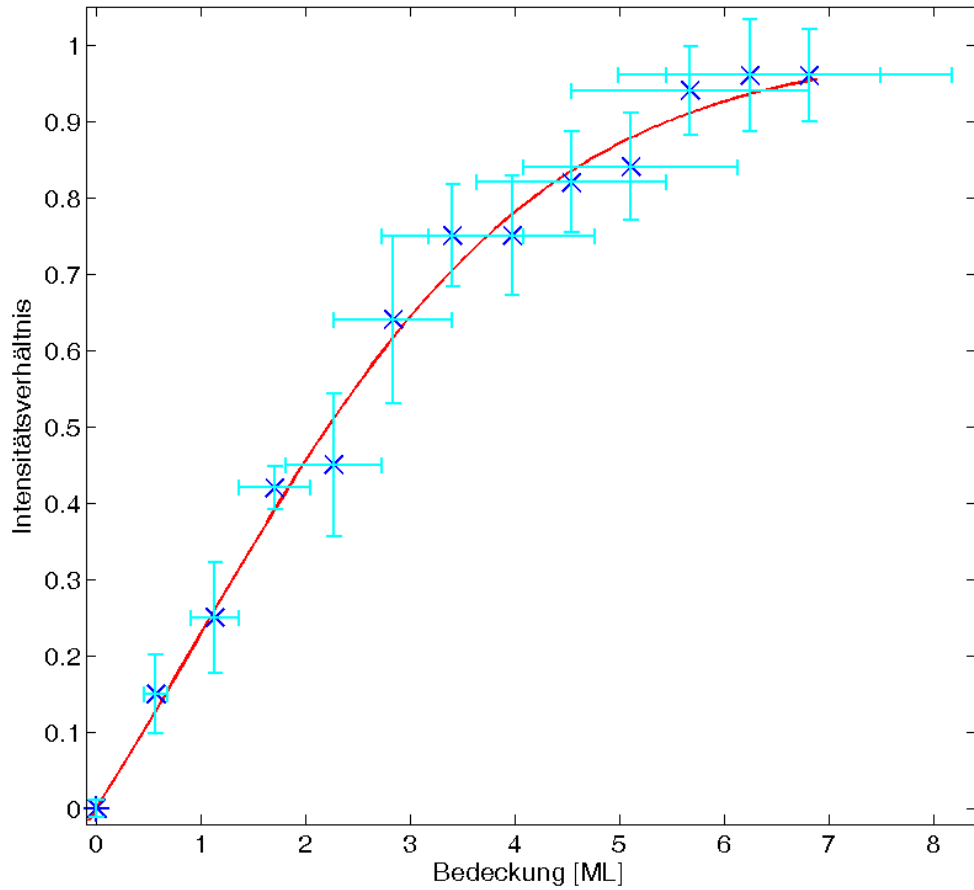


Abbildung 5.9.: Ausgewertete AES-Daten als Auftragung von Intensitätsverhältnis über die Bedeckung. Die Probe ist bei 450°C Substrattemperatur und mit der Bor-passivierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Ausgangsoberfläche hergestellt worden. Die rote Kurve zeigt die Anpassungsfunktion. Fehlerbalken sind in hellblau dargestellt.

und $c=0.017 \text{ \AA}/\text{Hz}$. Nach einer Frequenzabnahme von 1200 Hz liegt eine Bedeckung von (6.85 ± 1.26) ML vor. Bei dem 900 Hz-Schritt ergibt sich eine Bedeckung von (5.14 ± 0.92) ML. Der schwarz gekennzeichnete Punkt passt trotz der großen Fehlertoleranz nicht zu der Anpassung und wird als Messfehler betrachtet, da bei den anderen Messwerten die Fehlertoleranz von 40% ausreicht.

SPA-LEED-Messdaten

Bei der Probe mit 500°C Substrattemperatur wurden 1D- wie auch 2D-SPA-LEED-Messungen durchgeführt. Die 2D-Daten sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Dabei sind die Aufdampfschritte bei 0.59 ML, 1.77 ML, 5.31 ML und 7.08 ML als charakteristische Messungen gezeigt.

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur ist nach dem Aufbringen von 0.59 ML Praseodym noch vollständig vorhanden. Es sind weiterhin scharfe Reflexe erkennbar, wobei die Überstruktur viel weniger Intensität hat, als die (1×1) -Struktur. Ab 1.77 ML Praseodym ist nur noch die Silizium (1×1) -Struktur zu erkennen und die Reflexe sind verbreitert. Bei einer Bedeckung mit 5.31 ML ist die (1×1) -Struktur nur noch unvollständig zu erkennen und bei 7.08 ML ist keine Struktur mehr vorhanden. Man kann also auch hier davon ausgehen, dass Praseodym nicht kristallin aufwächst. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird mit steigender Bedeckung schlechter.

Die 1D-Messdaten sind nur für die Probe mit einer Substrattemperatur von 500°C vorhanden. Die Auswertung, der bei 77.0 eV aufgenommenen Messwerte, ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Auch bei dieser Auswertung ist eine Oszillation der Messwerte zu erkennen. Allerdings muss beachtet werden, dass nur vier Messwerte für die Auswertung zur Verfügung stehen und somit eine genaue Beschreibung des Verlaufs der Messwerte nur bedingt möglich ist. Das Ausgangsverhältnis der integrierten Intensität liegt bei 0.35. Sobald Praseodym aufgebracht wird, fällt dies ab bis zu einer Bedeckung mit 0.57 ML. Danach steigt das Verhältnis der integrierten Intensität wieder an bis 1.14 ML erreicht sind. Anschließend fällt das Verhältnis wieder ab, es ist aber nicht festzustellen wie weit, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu schlecht für eine Auswertung ist.

5.2.3. Fazit und Diskussion

Bei den AES-Auswertungen fällt auf, dass sich die Probe mit einer (7×7) -Ausgangsoberfläche und einer Substrattemperatur von 500°C deutlich von den anderen drei Proben unterscheidet. Die Bedeckung bei 900 Hz ist mit 7.88 ML am höchsten und die Monolagenbedeckung ist mit 114.2 Hz am schnellsten erreicht. Auch die Anpassungsparameter a und c (aus Gl. 5.2) sind bei der Probe am größten. Die anderen drei Proben erreichen eine Bedeckung von einer Monolage erst bei durchschnitt-

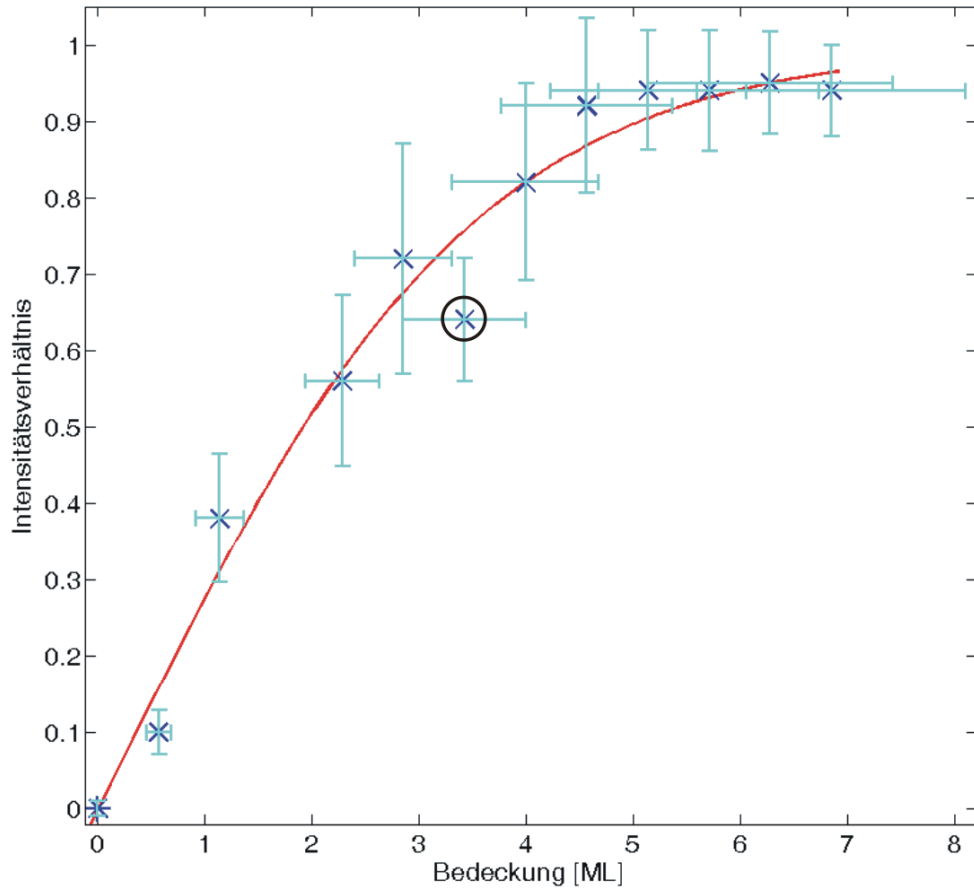


Abbildung 5.10.: Ausgewertete AES-Daten als Auftragung von Intensitätsverhältnis über die Bedeckung. Die Probe ist bei 500°C Substrattemperatur und mit der Bor-passivierten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Ausgangsoberfläche hergestellt worden. Die rote Kurve zeigt die Anpassungsfunktion. Fehlerbalken sind in hellblau dargestellt. Die schwarze Markierung kennzeichnet einen gesondert zu betrachtenden Punkt.

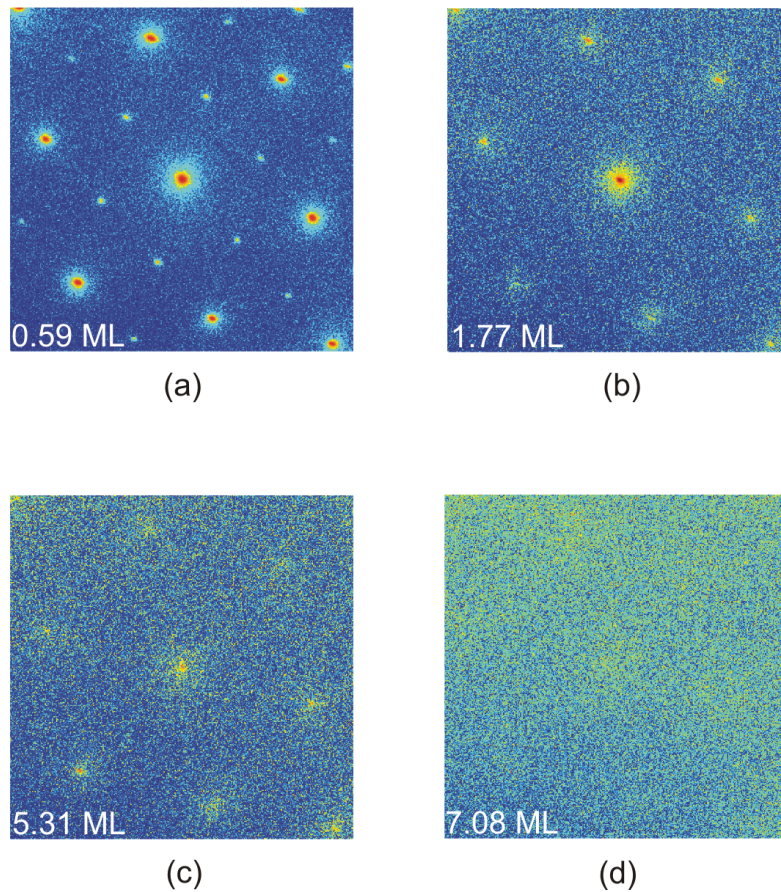


Abbildung 5.11.: 2D-SPA-LEED-Messungen einer Probe mit 500°C Substrattemperatur und einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur als Ausgangsoberfläche. a) zeigt die Oberfläche nach dem Aufbringen von 0.59 ML Praseodym, b) nach 1.77 ML Pr, c) nach 5.31 ML Pr und d) nach 7.08 ML Pr.

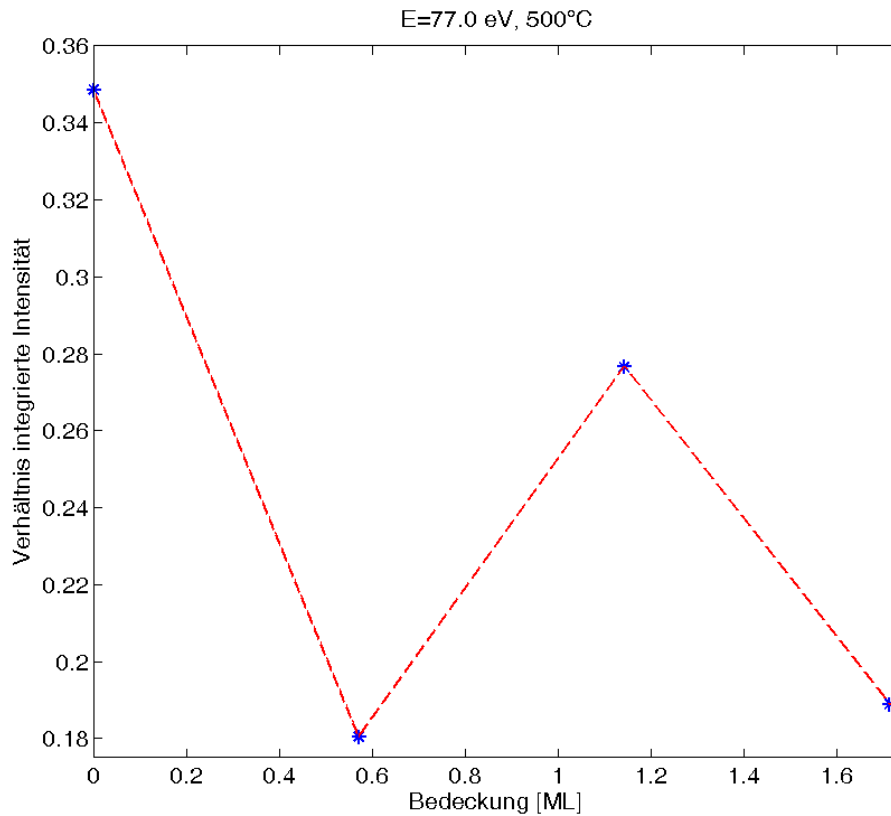


Abbildung 5.12.: Auswertung der 1D-SPA-LEED-Daten zu der Probe mit einer Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30°Ausgangsoberfläche. Die Probe wurde mit einer Substrattemperatur von 500°C hergestellt. Die gestrichelte, rote Linie ist eine Verbindung der Auswertungsdaten (blau). Die Daten wurden bei einer Energie von 77.0 eV aufgenommen.

lich 170 Hz. Allerdings muss beachtet werden dass die Fehlerannahme mit $\pm 20\%$ sehr hoch ist und somit exakte Angaben über die Bedeckung nur schwer möglich sind. Unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz liegen auch die AES-Messungen der Probe mit einer (7x7)-Ausgangsoberfläche und einer Substrattemperatur von 500°C im Bereich der anderen drei Proben.

Die 2D-SPA-LEED-Messungen bestätigen, dass eine geschlossene Monolage Praseodym erst nach dem ersten Aufdampfschritt entsteht, da vorher noch gebeugte Elektronen vom Substrat gemessen werden und diese eine Ausdringtiefe von unter 1.23 \AA haben (Lagenabstand Praseodym $d_{Pr} = 2.95 \text{ \AA}$). Man kann bei den Messungen mit 0.59 ML bei allen Proben noch die Ausgangsstruktur der Substratoberfläche erkennen. Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Struktur ist noch sehr deutlich zu erkennen, die (7x7)-Struktur ist nur noch durch sogenannte „streaks“ zu sehen. Die „streaks“ sind Streifen zwischen den (1x1)-Reflexen, wo vorher die (7x7)-Struktur zu erkennen war. Dies spricht dafür dass die Si(111)-(7x7)-Ausgangsstruktur durch das Praseodym verändert und durch höhere Bedeckungen zerstört wird. Es ist insgesamt festzustellen, dass Praseodym sowohl auf einer Si(111)-(7x7)-Ausgangsstruktur als auch auf einer Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Ausgangsstruktur nicht kristallin aufwächst.

Aufgrund der 1D-Messungen kann davon ausgegangen werden, dass kein reines statistisches Wachstum vorliegt, da Oszillationen in der Auswertung auftreten. Allerdings muss man von gedämpften Oszillationen sprechen und dies spricht für ein Inselwachstum auf unvollständigen Lagen. Diese Wachstumsart kann als eine Abwandlung vom Stranski-Krastanov-Wachstum (eine Benetzungsschicht, danach Inselwachstum) angesehen werden. Ein Modell dieses Wachstumsmodus ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Das Wachstum von Praseodym auf Silizium(111)

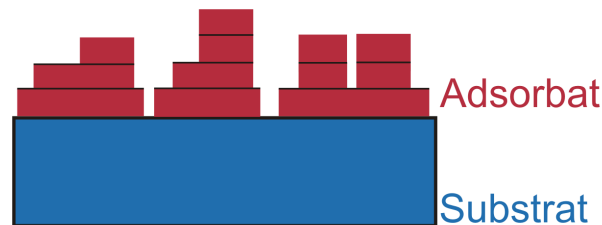


Abbildung 5.13.: Schichtmodell zum Wachstum von nicht geschlossenen Lagen mit Inselbildung.

wird auch von Grill et. al. beschrieben und es ergeben sich ähnliche Ergebnisse [36]. Bei der Probe mit einer Si(111)-(7x7)-Ausgangsstruktur und 450°C Substrattemperatur, sowie bedingt auch bei der Probe mit einer Bor-passivierten Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Ausgangsstruktur und 500°C Substrattemperatur liegt das erste Minimum bei etwas über einer halben Monolage und das erste Maximum bei etwas über einer Monolage. Dies Spricht dafür, dass dort eine geschlossene Schicht des Adsorbats auftritt. Allerdings ist die Intensität nicht mehr so hoch wie vor

dem Aufbringen des Adsorbats weswegen die Schicht auch nur zum großen Teil geschlossen sein könnte. Anschließend fällt die Intensität weiter ab, was für ein beginnendes Inselwachstum spricht. Bei der Probe mit einer Substrattemperatur von 450°C kann noch eine zweite Oszillation angenommen werden, was für eine zweite, zum großen Teil geschlossene Lage bei etwas über drei Monolagen sprechen könnte. Für die Probe mit 500°C Substrattemperatur sind keine weiteren Aussagen möglich, da zu wenig Messpunkte vorhanden sind. Die Probe mit einer Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche und einer Substrattemperatur von 500°C weist einen anderen Verlauf des Intensitätsverhältnisses auf. Ein Minimum ist erst bei über 2.5 ML erreicht und ein Maximum kann bei etwa 6 ML vermutet werden. Daher scheint das Lage-für-Lage-Wachstum hier in nicht geschlossenen Lagen zu verlaufen, die erst nach einigen Schichten zusammenwachsen. Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den 1D-SPA-LEED-Messungen lässt auf eine raue und nicht kristalline Oberfläche schließen, was auch das Inselwachstum bestätigt.

5.3. Thermische Desorption von Praseodym

Nach der Adsorption von Praseodym wird auch die thermische Desorption untersucht. Dabei wird untersucht, ob das Praseodym vollständig von der Oberfläche desorbiert oder ob teilweise Praseodym auf der Oberfläche verbleibt. Ein wichtiger Hinweis darauf sind die Oberflächenrekonstruktionen, die nach der Desorption entstehen. Um diese zu untersuchen werden 2D-SPA-LEED-Messungen und AUGER-Messungen durchgeführt. Außerdem wird der Desorptionsprozess in einzelnen Temperaturschritten untersucht, um genauere Aussagen über das Desorptionsverhalten und die Desorptionstemperatur treffen zu können.

5.3.1. Ausgangsoberfläche Si(111)-(7x7)

Desorption in einem Schritt

Um die Desorption von Praseodym zu untersuchen, wurde ein Si(111) Substrat mit einer (7x7)-Überstruktur Oberfläche hergestellt und in einem Schritt 4000 Hz Praseodym aufgedampft, was einer durchschnittlichen Bedeckung von 23.60 ML entspricht. Die Substrattemperatur betrug 450°C und die Aufdampftrate etwa 6 Hz/s. Anschließend wurde die Probe zehn Minuten bei 850°C im UHV geheizt.

SPA-LEED-Messdaten

In Abbildung 5.14 sind die 2D-SPA-LEED-Messungen vor und nach dem Heizen dargestellt. Direkt nach dem Aufdampfen von Praseodym ist keine Struk-

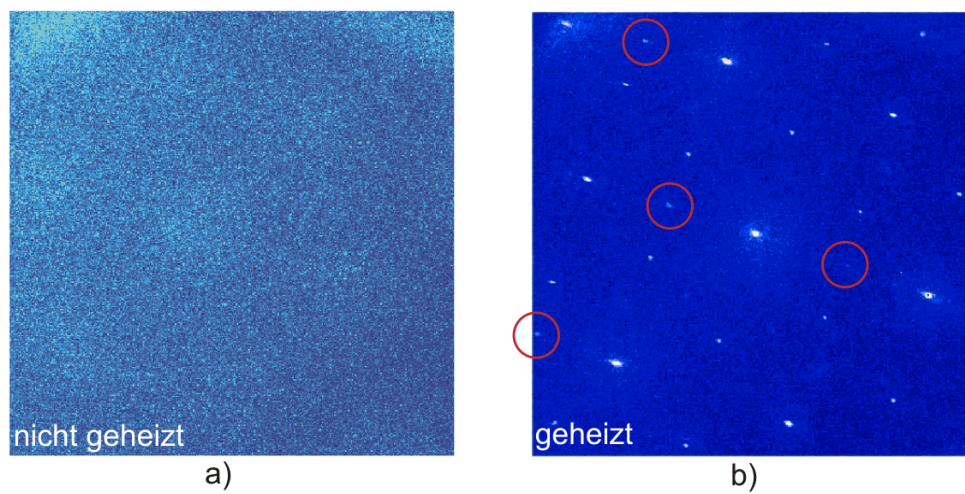


Abbildung 5.14.: a) 2D-SPA-LEED-Messung einer 23.60 ML Praseodym-Schicht, die auf einer Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion gewachsen ist. b) Die gleiche Probe nach zehn Minuten Heizen bei 850°C. Es ist eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur zu erkennen. Die roten Markierungen kennzeichnen die außerdem auftretenden (2x1)-Reflexe.

tur im SPA-LEED-Bild zu erkennen. Nach dem Heizen ist eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur sichtbar. Diese ist zwar schwach, aber vollständig ausgebildet. Außerdem sind noch weitere Reflexe zu sehen (rot markiert). Die markierten Reflexe kann man einer (2×1) -Überstruktur zuordnen. Diese Überstruktur ist aber nicht vollständig ausgebildet.

AES-Messdaten

Die AUGER-Spektren sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die blaue Kurve zeigt die Probenzusammensetzung vor dem Heizen, die rote Kurve nach dem Heizen bei 850°C für zehn Minuten. In beiden Spektren sind die Übergänge Silizium (LMM),

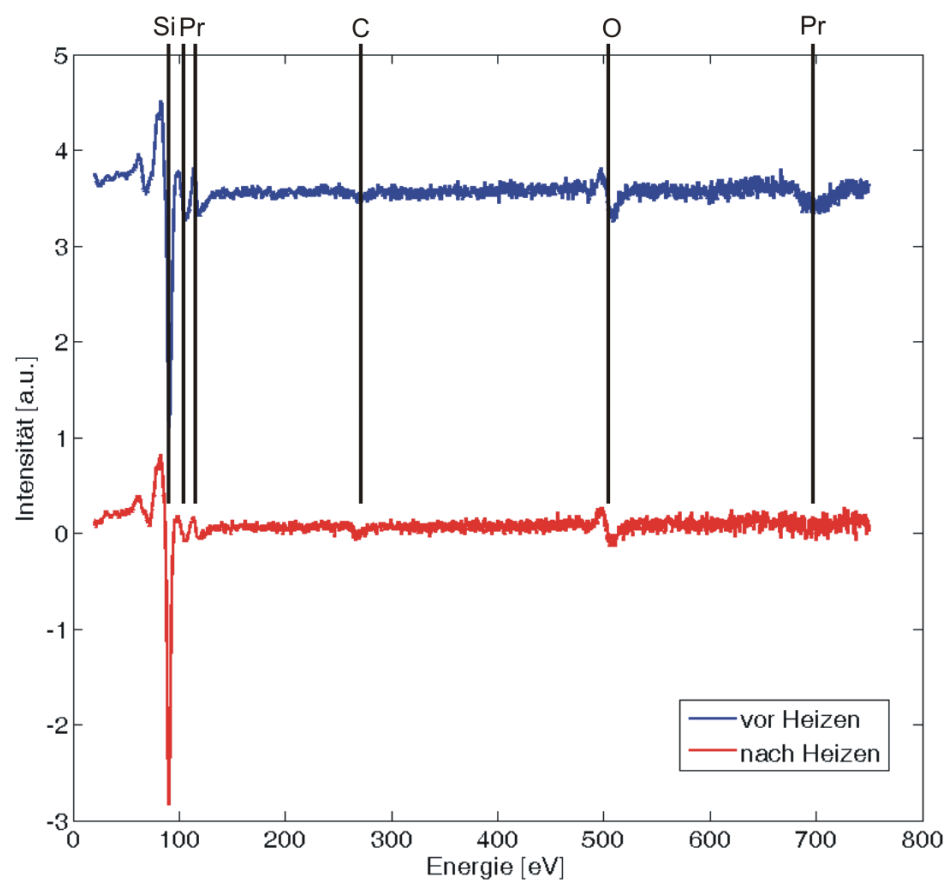


Abbildung 5.15.: AUGER-Messdaten vor dem Heizen (blaue Kurve) und nach dem Heizen (rote Kurve) bei 850°C . Es sind Silizium (LMM), Praseodym (NOO) und (MNN), Sauerstoff (KLL) und Kohlenstoff (KLL) auf der Probenoberfläche vorhanden.

Praseodym (NOO) sowie (MNN), Sauerstoff (KLL) und Kohlenstoff (KLL) vorhanden. Kohlenstoff kann als Verunreinigung auf der Oberfläche angenommen werden. Der Sauerstoff kann nicht unabhängig betrachtet werden, da sich wahrscheinlich Praseodymoxid ausbildet. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym vergrößert sich (1.89 zu 2.70) durch das Heizen. Es ist zu erkennen, dass der Peak bei etwa 90 eV in beiden Spektren sowohl vom Silizium (LMM) als auch vom Praseodym (NOO) stammt. Außerdem ist ein Peak bei etwa 700 eV vorhanden, welcher vom Praseodym (MNN) stammt. Beim Vergleich der beiden Proben fällt auf, dass nach dem Heizen der Pr (MNN)-Übergang bei 700 eV deutlich kleiner geworden ist und auch die Pr (NOO)-Übergänge bei 106 eV und etwa 120 eV sind kleiner. Für das nicht geheizte Spektrum ergibt sich ein Praseodymgehalt von 30% und demnach ein Siliziumgehalt von 70%. Bei der geheizten Probe ist mehr Silizium vorhanden (85%). Der Praseodymgehalt geht auf 15% zurück.

5.3.2. Ausgangsoberfläche Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°

Im Folgenden wird die Desorption von Praseodym untersucht, welches auf eine Borpassivierte Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Oberfläche aufgebracht wird. Bei der Desorption in einem Schritt wird die Stabilität der Bor-Passivierung untersucht. Die Desorption in mehreren Schritten wird zur Untersuchung der Desorptionstemperatur verwendet.

Desorption in einem Schritt

Bei dieser Messreihe wurde eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur durch Bor-Passivierung eines Si(111)-Substrats hergestellt. Anschließend wurde schrittweise ($\Delta f=100$ Hz) 1200 Hz Praseodym aufgebracht, was einer durchschnittlichen Bedeckung von 7.08 ML entspricht. Die Substrattemperatur betrug 450°C. Im Anschluss wurde die Probe für etwa fünf Sekunden auf 900°C erhitzt, um die Desorption von Praseodym zu erreichen. Nach dem Heizen sind SPA-LEED- und AUGER-Messungen gemacht worden.

SPA-LEED-Messdaten

Die SPA-LEED-Bilder vor der Praseodymadsorption und nach der Desorption sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Auf beiden Bildern ist eine vollständige ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur zu erkennen. Vor dem Aufdampfen von Praseodym sind die Reflexe runder und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist besser. Nach der Desorption sind keine Reflexe vorhanden die auf eine andere, überlagerte Struktur hinweisen.

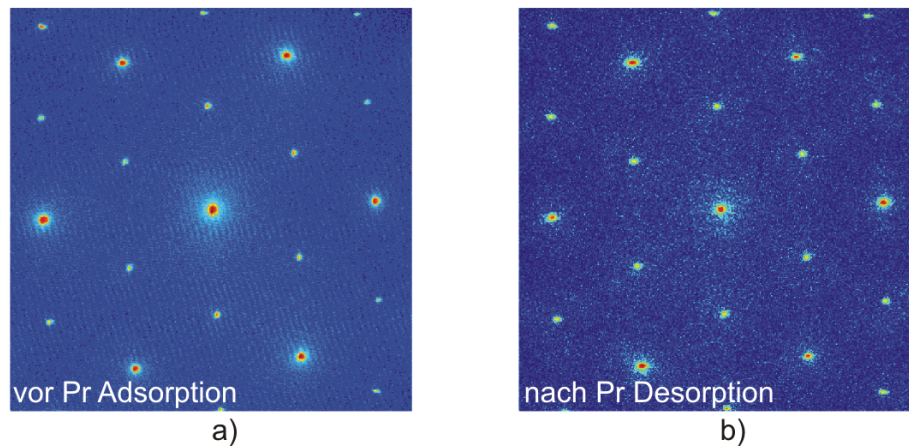


Abbildung 5.16.: a) 2D-SPA-LEED-Messung einer Bor passivierten Oberfläche vor der Adsorption von Praseodym. b) Die gleiche Probe nach der Adsorption von 7.08 ML Praseodym und anschließendem Heizen bei 900°C für fünf Sekunden. Beide Bilder zeigen eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur.

AES-Messdaten

Die AUGER-Messdaten sind in Abbildung 5.17 (a) dargestellt. In Abbildung 5.17 (b) ist die Auswertung für das Spektrum nach der Desorption angeführt. In den Messdaten (Abbildung 5.17 (a)) sind Silizium (LMM)- und Bor (KLL)-Übergänge zu erkennen. Bei der Adsorption von Praseodym ist das Bor immer noch vorhanden und die Praseodym (NOO) und (MNN)-Übergänge kommen zum Spektrum hinzu. Außerdem ist Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert. Nach der Desorption von Praseodym ist kein eindeutiges Bor-Signal mehr zu sehen. Dies kann dadurch zustande kommen, dass kein Bor mehr vorhanden ist oder das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu schlecht geworden ist. Es ist aber auch deutlich zu erkennen, dass noch ein Rest an Praseodym und Sauerstoff vorhanden ist. Der Praseodymanteil an dem Peak um 90 eV beträgt noch 16% (vgl. Abbildung 5.17 (b)). Der Pr(MNN)-Übergang bei 700 eV ist nach der Desorption nicht mehr vorhanden. Nur die kleinen (NOO)-Übergänge bei 106 eV und etwa 120 eV lassen noch auf Praseodym schließen.

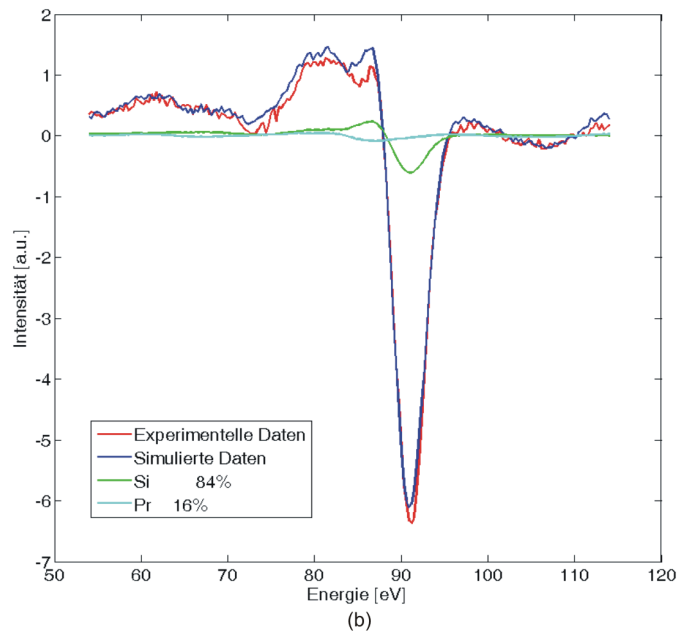
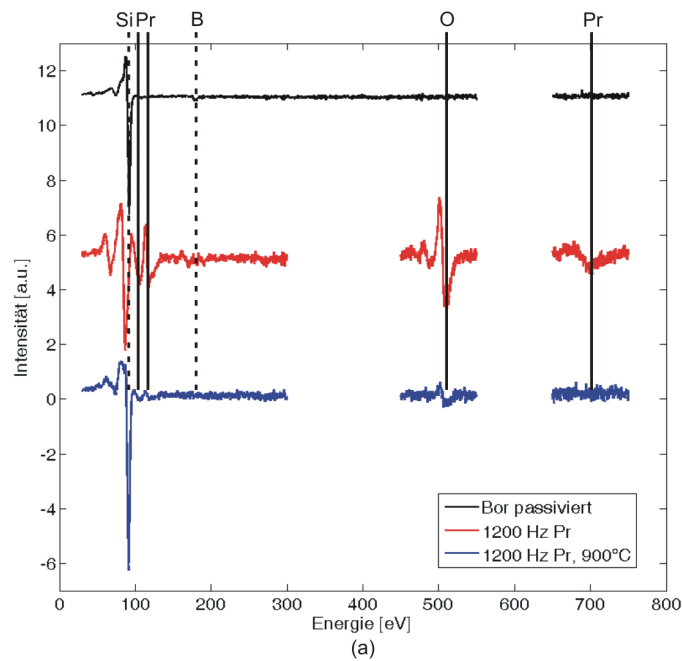


Abbildung 5.17.: a) AUGER-Messdaten der passivierten (schwarz) und der mit etwa 7.08ML Praseodym bedeckten Oberfläche (rot). Das blaue Spektrum zeigt das gemessene AES-Spektrum nach der Desorption von Pr in einem Schritt. b) Anpassung des Spektrums nach der Desorption mit Hilfe des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Programms.

Desorption in mehreren Schritten

Bei dieser Messreihe wurden insgesamt etwa 1200 Hz Praseodym bei 450°C Substrattemperatur aufgebracht. Dies entspricht einer durchschnittlichen Bedeckung von 7.08 ML. Die Ausgangsoberfläche war eine Bor-passivierte Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur. Nach der Adsorption wurde die Probe jeweils für zehn Minuten geheizt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 350°C-850°C in $\Delta T=50^\circ\text{C}$ -Schritten abgedeckt. Nach jedem Heiz-Schritt wurden SPA-LEED und AUGER-Messungen durchgeführt.

SPA-LEED-Messdaten

Eine Auswahl an 2D-SPA-LEED-Messungen ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Abbildung 5.18 (a) zeigt das Beugungsbild der Oberfläche direkt nach der Adsorption von Praseodym. Nur der (00)-Reflex ist schwach zu erkennen. In (b) ist das Beugungsbild der Probe dargestellt nachdem sie auf 450°C geheizt wurde. Durch das Heizen hat sich eine (1x1)-Struktur schwach ausgebildet. Weiteres Heizen bei höheren Temperaturen bringt diese Struktur immer weiter hervor. Abbildung 5.18 (c) stellt das Beugungsbild nach dem Heiz-Schritt auf 700°C dar. Die (1x1)-Struktur ist vollständig zu erkennen. Das Beugungsbild in (d) wurde durch Heizen der Probe auf 750°C hergestellt. Es ist eine scharfe, vollständige ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur zu erkennen. Weiteres Heizen bis 850°C ändert nichts mehr an der Struktur, sondern verbessert nur noch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

AES-Messdaten

Die Auswertung der AUGER-Daten wurde mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Programm durchgeführt. Da allerdings keine Auftragung gegen das Aufdampfen-äquivalent möglich ist (nicht bekannt), wird die Auftragung gegen die Temperatur vorgenommen um den Verlauf des Intensitätsverhältnisses für die einzelnen Messschritte deutlich zu machen. Eine Bestimmung der Bedeckung ist dadurch nicht möglich. Eine Abschätzung für eine untere Grenze der Desorptionstemperatur von Praseodym kann aber vorgenommen werden. In Abbildung 5.19 ist das Intensitätsverhältnis von Praseodym zur Gesamtintensität des gemischten Silizium-Praseodym-Peaks gegen die Temperatur aufgetragen. In der Grafik sind die Messdaten mit einer Anpassungskurve zusammen dargestellt. Der eingekreiste Messpunkt wurde von der Anpassung ausgenommen. Die Auswertung für diesen Punkt ergibt eine Bedeckung mit 100% Praseodym. Das ist für dieses Stadium in der Messreihe nicht möglich und wird deshalb als Messfehler nicht berücksichtigt.

Die Auswertung der AUGER-Spektren ergibt einen exponentiellen Abfall des In-

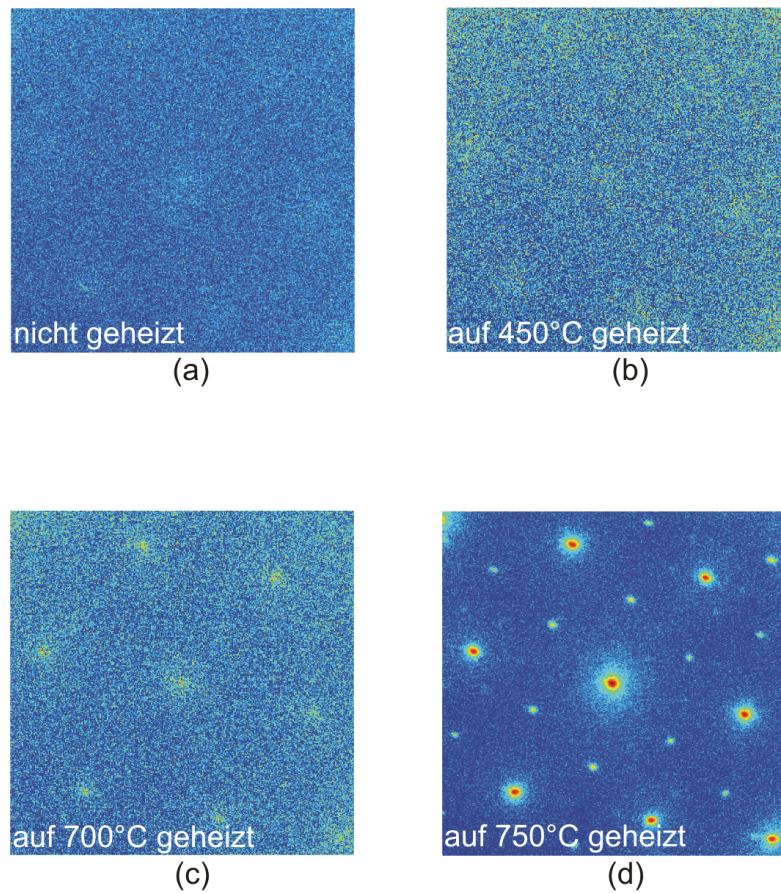


Abbildung 5.18.: Desorption von Pr in mehreren Schritten von einer Borpassivierten $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-\text{R}30^\circ$ -Ausgangsoberfläche. a) Probe nach der Adsorption von Praseodym. Nur der (00)-Reflex ist schwach zu erkennen. b) Probe auf 450°C geheizt. Eine schwache (1x1)-Struktur bildet sich aus. c) Probe auf 700°C geheizt. Eine (1x1)-Struktur ist eindeutig zu erkennen. d) Probe auf 750°C geheizt. Eine vollständige $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-\text{R}30^\circ$ -Struktur ist ausgebildet.

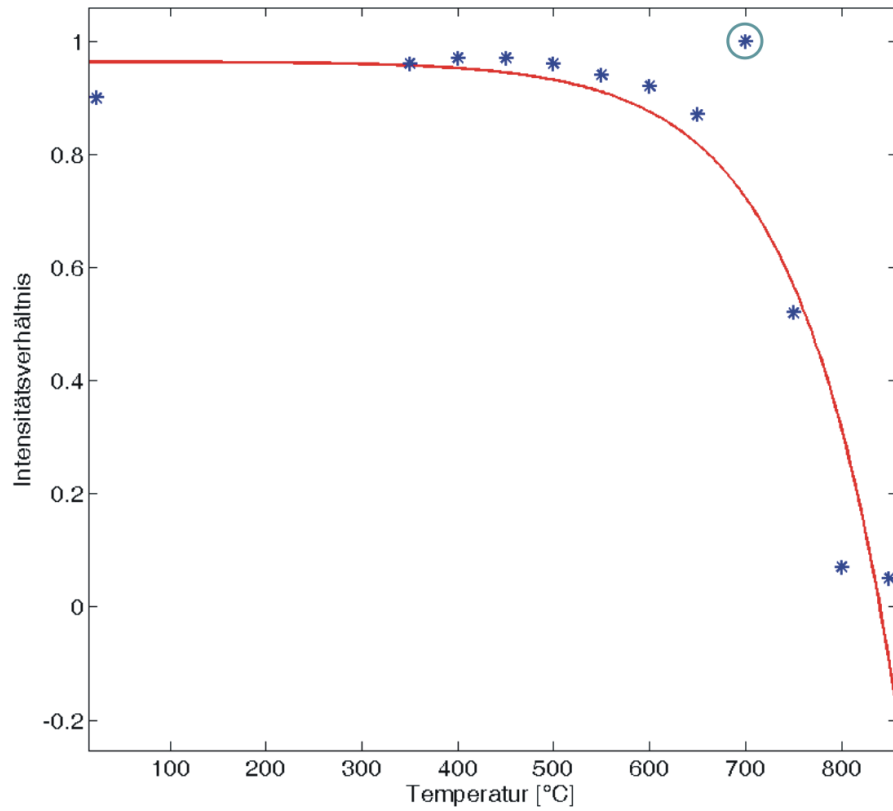


Abbildung 5.19.: Ausgewertete AUGER-Messdaten der schrittweisen Desorption von Pr mit einer exponentiellen Anpassung. Der eingekreiste Messwert wurde bei der Anpassung nicht mit berücksichtigt, da es sich offensichtlich um einen Messfehler handelt.

tensitätsverhältnisses. Die Anpassungskurve ist durch

$$Int = a \cdot e^{b \cdot T} + c \cdot e^{d \cdot T} \quad (5.7)$$

gegeben, mit $a = -2.38 \cdot 10^{-4}$, $b = 98.94 \cdot 10^{-4} \text{C}^{-1}$, $c = 9635.00 \cdot 10^{-4}$ und $d = 0.03 \cdot 10^{-4} \text{C}^{-1}$. Das Intensitätsverhältnis wird mit Int angegeben und T steht für die Temperatur. Die Anpassung beschreibt den Verlauf der Messpunkte sehr gut. Man kann eine untere Grenze der Desorptionstemperatur von 650°C angeben. Weiterhin ist anzumerken, dass während allen Messungen auch Bor und Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden sind. Der Sauerstoff (KLL)-Übergang nimmt aber mit kleiner werdendem Praseodym (NOO)-Übergang auch ab.

5.3.3. Fazit und Diskussion

Das Heizen der Probe bei 650°C und höher zeigt deutlich, dass Praseodym von der Oberfläche desorbiert, was durch die AES-Auswertung gezeigt wird. Bei einer Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche desorbiert das Praseodym nicht vollständig. Nach dem einmaligen Heizen verbleiben 15% auf der Oberfläche. Das Praseodym bildet eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur aus, welche eindeutig in den SPA-LEED-Aufnahmen zu sehen ist. Die zusätzliche (2x1)-Überstruktur kann auch durch das Praseodym erklärt werden. In Ming et.al. wird berichtet, dass sich ab Temperaturen von mehr als 700°C eine (2x1)-Überstruktur ausbildet, die von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur überlagert wird [37]. Dies kann durch die hier ermittelten Ergebnisse bestätigt werden. Durch die Anordnung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Struktur über der (2x1)-Struktur ist auch zu erklären, warum die (2x1)-Struktur nur sehr schwach und unvollständig ausgebildet ist. Ähnlich Ergebnisse wurden auch von Grill et.al. vorgestellt [36].

Das Sauerstoff-Praseodymverhältnis vergrößert sich bei der Probe mit einer (7x7)-Ausgangsoberfläche nach dem Heizen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich ein höher oxidiertes Praseodymoxid durch das Heizen bildet. Es verbleibt also nicht reines Praseodym auf der Oberfläche, sondern ein Praseodymoxid.

Bei einer Bor-passivierten Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Ausgangsoberfläche entsteht nach der Desorption von Praseodym auch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur. Allerdings gibt es keine Hinweise auf eine (2x1)-Struktur. Die Passivierung durch das Bor hat demnach einen Einfluss auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Praseodym. Bei der Desorption in einem Schritt verbleiben etwa 16% Praseodym auf der Oberfläche. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Desorption in einem Schritt von der (7x7)-Ausgangsoberfläche (15%). Die Bor-Passivierung kann nicht verhindern, dass Praseodym auf der Oberfläche verbleibt und eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Struktur ausbildet, aber die Bildung einer (2x1)-Struktur ist unterdrückt. Dass die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur vom Praseodym und nicht vom Bor herrührt, kann durch die AUGER-Messwerte gezeigt werden. Nach dem Heizen auf 900°C ist kein Bor mehr auf der Oberfläche vorhanden (vgl. Abbildung 5.17 (a)), allerdings sind die Pr(NO)Übergänge bei 106 eV und 120 eV noch zu erkennen. Daher muss

die Überstruktur durch das Praseodym erzeugt werden. Das Bor ist entweder von der Oberfläche desorbiert oder in tiefere Schichten segregiert. Bei der schrittweisen Desorption ist nach dem Tempern bei 850°C noch Bor auf der Oberfläche vorhanden. Dies kann entweder dafür sprechen, dass Bor erst bei Temperaturen über 850°C desorbiert oder dass sich durch mehrmaliges Heizen Bor auf der Oberfläche festsetzt.

Ming et. al. erläutert, dass bei höheren Temperaturen (etwa 1000°C) nur noch eine (2x1)-Struktur zu erwarten ist [37]. Demnach sollte diese Struktur deutlicher hervortreten, umso höher die Temperatur ist. Dies kann jedoch durch eine Bor-Passivierung des Substrats unterdrückt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich Praseodym auf die S_5 -Plätze setzt und somit das Bor verdrängt, aber die Überstruktur die selbe bleibt. Dieser Austausch an Atomen kann energetisch bevorzugt sein, da die Silizide eine stärkere Bindung haben als Silizium und Bor. Die Desorptionstemperatur kann nicht eindeutig bestimmt werden, da ein exponentielles Verhalten der Messwerte, bei der mehrstufigen Desorption, vorliegt. Allerdings tritt zwischen den Temperaturen 700°C und 750°C eine deutliche Veränderung der Struktur auf. Außerdem beginnt auch im Intensitätsverhältnis der AUGER-Messwerte ab 650°C ein deutlicher Intensitätsabfall. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ab einer Temperatur von über 700°C Praseodym von der Oberfläche desorbiert und sich die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur bildet.

Die Herkunft des Sauerstoffs, der beim Aufbringen von Praseodym mit auf der Oberfläche adsorbiert wird, kann nicht eindeutig geklärt werden. Es ist möglich, dass das reine Praseodym vor dem Aufbringen im Tiegel oxidiert und somit nicht nur reines Praseodym sondern auch ein geringer Teil Praseodymoxid verdampft wird. Außerdem ist es möglich, dass der Sauerstoff aus dem Restgas in der Kammer auf der Praseodym-Probenoberfläche adsorbiert, da diese sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff ist. Allerdings ist durch das hohe Sauerstoff zu Praseodym-Verhältnis von 1.9 (reaktives Aufbringen maximal nur 1.2) davon auszugehen, dass nicht allein das Restgas mit einem Sauerstoffpartialdruck von unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar für den Sauerstoff auf der Oberfläche verantwortliche sein kann, sondern das Verdampfermaterial auch unter UHV-Bedingungen zum Teil oxidiert.

5.4. Reaktives Aufwachsen von Praseodymoxid

Das reaktive Aufwachsen von Praseodymoxid wird über das Verdampfen von reinem Praseodym unter Sauerstoffatmosphäre realisiert. Es werden Praseodymoxid-Schichten auf Bor-passivierten Si(111) Oberflächen mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur aufgebracht, bei denen 3000 Hz (17.70 ML) Praseodym verdampft werden. Nach diesen Untersuchungen wurden weitere Proben mit nur 1000 Hz (5.90 ML) Pr hergestellt. Bei beiden Schichtdicken wird die Substrattemperatur variiert. Bei den 17.70 ML Proben wird zusätzlich noch bei verschiedenen Sauerstoffdrücken aufgedampft. Auch hier war die Ausgangsoberfläche eine Bor-passivierte Si(111)-

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Oberfläche.

An den Proben sind AUGER-, wie auch 2D-SPA-LEED-Messungen durchgeführt worden. Die 2D-SPA-LEED-Aufnahmen ergaben bei allen Proben das gleiche Ergebnis. Daher wird exemplarisch für alle Proben nur eine Messung dargestellt (s. Abbildung 5.20). Bei dieser Messung ist deutlich zu erkennen, dass die

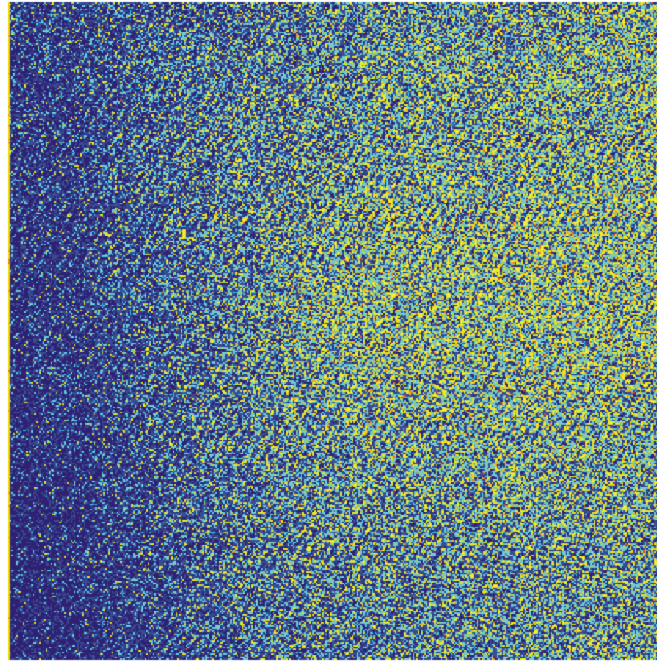


Abbildung 5.20.: 2D-SPA-LEED-Messung einer 17.70 ML Praseodymoxid-Schicht, die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgebracht wurde. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen betrug 500°C . Es ist keine Struktur zu erkennen.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Überstruktur verschwunden ist und keine neuen Reflexe hinzugekommen sind. Das spricht für eine amorph aufgewachsene Schicht. Im Folgenden werden somit nur noch die AUGER-Daten der einzelnen Messungen dargestellt und diskutiert.

5.4.1. Dicke Praseodymoxid-Schichten (17.70 ML)

Bei dieser Versuchsreihe wird die Substrattemperatur und der Sauerstoffdruck für die verschiedenen Proben variiert. Dabei werden zwei verschiedene Sauerstoffdrücke

($1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) getestet. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens wird in 50°C -Schritten von 450°C bis 550°C erhöht.

Vier der hier vorgestellten Proben (s. Tabelle 5.1, Kennzeichnung durch (*)) wurden im Rahmen eines Studienprojektes [38] hergestellt. Auf Grund der neu entwickelten Auswertungssoftware (vgl. Abschnitt 5.1) werden die Daten aus dem Studienprojekt herangezogen um eine weiterführende Auswertung durchzuführen.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Sauerstoffdruck	Substrattemp.	Si	Pr	Versch. Si	Versch. Pr	O/Pr
(*) $1 \cdot 10^{-6}$ mbar	450°C	5%	95%	3.6 eV	1.2 eV	0.923
$1 \cdot 10^{-6}$ mbar	500°C	12%	88%	3.0 eV	1.5 eV	0.944
(*) $1 \cdot 10^{-6}$ mbar	550°C	11%	89%	3.0 eV	1.2 eV	1.101
(*) $1 \cdot 10^{-7}$ mbar	500°C	7%	93%	0.9 eV	1.8 eV	1.089
(*) $1 \cdot 10^{-8}$ mbar	500°C	75%	25%	0 eV	1.8 eV	0.500

Tabelle 5.1.: Übersicht zu der AUGER-Auswertung der 17.70 ML Praseodymoxid-Proben. Angegeben sind die durch die Auswertungssoftware bestimmten Anteile an Si und Pr, sowie die Verschiebung der Referenzspektren in der Energie. Außerdem ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym angegeben. Das (*) kennzeichnet die Proben aus dem Studienprojekt [38]. Die variierten Parameter sind jeweils hervorgehoben.

Bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar verhalten sich die drei Proben mit unterschiedlichen Substrattemperaturen sehr ähnlich. Die Probe bei 450°C enthält einen etwas höheren Praseodymanteil als die beiden anderen. Die Verschiebung der Referenzspektren ist bei den Proben fast gleich. Auch die Probe die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar hergestellt wurde zeigt ähnliche Messwerte zu den Proben bei denen Praseodym bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft wurde. Die Verschiebung der Referenzspektren ist allerdings eher mit der Probe zu vergleichen die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar hergestellt wurde. Der Skalierungsfaktor, den das Auswertungsprogramm mit berechnet, ändert sich bei den Proben die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft wurde nur gering (8.23-8.67) im Gegensatz zu den anderen beiden Proben die mit unterschiedlichem Sauerstoffdruck präpariert wurden (7.36 und 5.20).

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym wurde aus den gemessenen Spektren berechnet und der Praseodymanteil dafür aus der Tabelle 5.1 übernommen. Man erkennt deutlich, dass viel weniger Sauerstoff auf der Probe ist, wenn bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar aufgedampft wird. Die Probe die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar hergestellt wurde hat einen sehr großen Sauerstoffanteil. Bei gleichbleibendem Sauerstoffdruck ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) wird der Sauerstoffanteil mit steigender Substrattemperatur immer höher.

5.4.2. Dünne Praseodymoxid-Schichten (5.90 ML)

Bei den folgenden Proben wurde nur die Substrattemperatur verändert. Es wurden drei Proben mit Substrattemperaturen von 450°C, 500°C und 550°C hergestellt. Der Sauerstoffdruck betrug bei der Herstellung aller Proben $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Auswertung angegeben.

Substrattemperatur	Si	Pr	Verschiebung Si	Verschiebung Pr	O/Pr
450°C	14%	86%	0.3 eV	0.6 eV	0.905
500°C	10%	90%	0.9 eV	0.3 eV	0.945
550°C	17%	83%	1.2 eV	0.6 eV	1.169

Tabelle 5.2.: Übersicht zu der AUGER-Auswertung der 5.90 ML Praseodymoxid-Proben. Angegeben sind die, durch die Auswertungssoftware bestimmten, Anteile an Si und Pr, sowie die Verschiebung der Referenzspektren in der Energie. Außerdem ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym angegeben.

Bei den drei Proben ist kein deutlicher Trend festzustellen. Der Praseodymanteil schwankt zwischen 83% und 90%. Die Verschiebung des Silizium-Referenzspektrums ist allerdings bei der Probe mit einer Substrattemperatur von 450°C kleiner als bei den anderen beiden Proben. Die Verschiebung des Praseodym-Referenzspektrums ändert sich dagegen kaum. Der Skalierungsfaktor ändert sich deutlich (7.83-12.50). Mit steigender Substrattemperatur wächst das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym deutlich an, wobei die Probe bei 550°C den höchsten Sauerstoffanteil aufweist.

5.4.3. Fazit und Diskussion

Die AUGER-Daten zeigen deutlich, dass Praseodymoxid auf der Oberfläche vorhanden ist. Der Praseodymanteil ist bei der Probe die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar hergestellt wurde deutlich kleiner. Man kann also vermuten, dass ein höherer Sauerstoffdruck zu einem höheren Bindungsvermögen von Praseodymoxid auf der Siliziumoberfläche führt.

Die 2D-SPA-LEED-Daten lassen darauf schließen, dass das Praseodymoxid auf der Oberfläche die Überstruktur zerstört oder überlagert, da keine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Reflexe mehr zu erkennen sind. Da auch keine anderen Reflexe zu sehen sind, kann davon ausgegangen werden, dass Praseodymoxid nicht kristallin aufwächst. Es bildet eine amorphe Struktur, ohne langreichweitige Ordnung, aus.

Bei den Proben die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt wurden kann man nicht eindeutig feststellen, ob die Substrattemperatur einen Einfluss auf den Praseodymanteil hat. Die Proben mit 17.70 ML Praseodym weisen bei niedrigeren Substrattemperaturen einen etwas höheren Anteil an Praseodym auf. Allerdings kann dieser Trend bei den Proben mit 5.90 ML Praseodym nicht bestätigt

werden. Ein Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ist aber ausreichend, um einen hohen Praseodymanteil auf der Probe zu erhalten. Es ist außerdem auffällig, dass der Anteil an Praseodym bei beiden Messreihen ähnlich hoch ist. Es war ein größerer Unterschied zu erwarten. Daraus kann geschlossen werden, dass bis etwa 5.90 ML Praseodym, wie in den Voruntersuchungen gezeigt, ein Lage-für-Lage Wachstum vorliegt und danach Inselwachstum beginnt. Dadurch können an manchen Stellen immer noch Silizium-AUGER-Elektronen durch die Praseodymoxid-Schicht ausdringen und gemessen werden. Es muss außerdem beachtet werden, dass bei der Quarzwaage Ungenauigkeiten von etwa 100 Hz auftreten können und somit eine exakte Bestimmung der Aufdampfmenge nicht möglich ist.

Vergleicht man die Proben die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt wurden, so ist die Verschiebung der Referenzspektren bei den beiden Messreihen sehr unterschiedlich. Bei den dickeren Proben sind die Verschiebungen viel größer als bei den dünnen. Dies kann einerseits auf eine unterschiedliche chemische Umgebung der Elemente zurückzuführen sein. Da der Anteil an Praseodym bei allen Proben sehr ähnlich ist, kann man annehmen, dass bei dünneren Schichten eine andere Wachstumsart vorliegt und somit andere chemische Umgebungen vorliegen. Allerdings kann bei dickeren Schichten auch eine Aufladung der Probe stattfinden, da Praseodymoxid ein Isolator ist. Dies kann auch zu einer Verschiebung der AUGER-Übergänge führen.

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym wird bei beiden Messreihen mit steigender Substrattemperatur größer. Das bedeutet, dass mehr Sauerstoff auf der Oberfläche gebunden wird, wenn die Temperatur größer ist. Der Sauerstoffanteil in der Praseodymoxid-Verbindung wird demnach mit steigender Substrattemperatur immer höher, sodass von einer höher oxidierten Verbindung ausgegangen werden kann. Bei den verschiedenen Sauerstoffdrücken (Substrattemperatur 500°C) hat die Probe die bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar hergestellt wurde das höchste Sauerstoff zu Praseodym-Verhältnis. Es ist also davon auszugehen, dass ein höherer Sauerstoffdruck, bei sonst gleichen Bedingungen, nicht zu einem höheren Sauerstoffanteil auf der Probe führt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten von dünnen Praseodym und Praseodymoxid-Schichten auf Si(111)-Oberflächen untersucht. Die verwendeten Messmethoden sind SPA-LEED und AES. In den Voruntersuchungen wurde das Wachstum von reinem Praseodym auf Si(111) schrittweise untersucht. Dabei wurden sowohl die Substrattemperatur, als auch die Ausgangsoberfläche variiert. Es konnte ein Wachstumsmodell von Praseodym auf Si(111) entwickelt werden. Demnach wächst Praseodym in unvollständigen Lagen mit einem anschließenden statistischen Inselwachstum amorph auf Si(111) auf. Die unvollständigen Lagen wachsen bei höherer Bedeckung immer weiter zusammen, sodass sowohl mit SPA-LEED als auch mit AES weniger Substrat-Signale gemessen werden kann. Bei diesen Untersuchungen wurde zusätzlich ein Zusammenhang zwischen dem Aufdampfmengenäquivalent und der Bedeckung quantifiziert. Demnach werden bei einem Aufdampfschritt von 100 Hz etwa 0.59 ML Praseodym auf Si(111) aufgebracht.

Ein Zusammenhang zwischen dem Wachstumsverhalten und der Substrattemperatur konnte in dem hier untersuchten Temperaturbereich (450°C und 500°C) nicht festgestellt werden. Auch die Ausgangsoberfläche (Si(111)-7x7-Überstruktur oder eine Bor-passivierte Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur) hat keinen messbaren Einfluss auf das Wachstumsverhalten.

Zusätzlich wurde noch festgestellt, dass das Praseodym, auch ohne eine Sauerstoffatmosphäre beim Aufbringen, an der Oberfläche oxidiert. Es konnte belegt werden, dass dieser Sauerstoff zum großen Teil aus dem Verdampfergut kommen muss, also dass das Praseodym vor dem Aufbringen teilweise oxidiert ist. Ein kleinerer Teil wird vom Sauerstoff aus dem Restgas kommen, da die Praseodymoberfläche sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff ist.

Die thermische Desorption von Praseodym von einem Si(111)-Substrat ergab keine exakte Desorptionstemperatur. Allerdings kann festgestellt werden, dass die Desorption ab einer Temperatur von 650°C teilweise beginnt. Weitere Untersuchungen des Temperaturbereichs zwischen 650°C und 750°C würden eine genauere Aussage über die exakte Desorptionstemperatur erlauben. Bei der Desorption wurde zusätzlich festgestellt, dass Praseodym bei Temperaturen bis zu 850°C nicht vollständig von der Oberfläche desorbiert. Wurde eine Si(111)-(7x7)-Überstruktur verwendet, bildet sich nach der Desorption eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur aus, die mit einer (2x1)-Überstruktur überlagert ist. Bei der (2x1)-Struktur sind allerdings nicht alle Reflexe in den 2D-SPA-LEED-Messungen zu sehen. Betrachtet man die Desorption von einer Bor-passivierten Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Ausgangsoberfläche bildet sich keine (2x1)-Überstruktur aus. Es ist nur eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur

zu erkennen, die allerdings nicht mehr durch das Bor gebildet wird, sondern wahrscheinlich auf das Praseodym zurückzuführen ist, da in den AES-Spektren kein Bor gemessen wurde.

Das reaktive Wachstum von Praseodymoxid führt zu keine kristalline Filmstruktur. Allerdings kann auch hier das Wachstumsmodell aus den Voruntersuchungen durch die AES-Messungen bestätigt werden. Bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ist bei gleicher Substrattemperatur (500°C) mit das höchste Sauerstoff zu Praseodym-Verhältnis mittels AES gemessen worden. Außerdem kann festgestellt werden, dass sich bei steigender Substrattemperatur (450°C bis 650°C) das Sauerstoff zu Praseodym-Verhältnis erhöht.

Weiter Untersuchungen zu reaktiv gewachsenem Praseodym könnten mit Substrattemperaturen bis zu 650°C durchgeführt werden um kristallines Wachstum zu erreichen. Höhere Temperaturen können, wie in dieser Arbeit gezeigt, zur Desproton von Praseodym führen und somit ein Schichtwachstum verhindern. Bei höheren Temperaturen wäre auch ein höherer Sauerstoffdruck zu empfehlen, da in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass bei steigenden Substrattemperaturen ein höherer Sauerstoffdruck zu einem vergrößerten Sauerstoff zu Praseodym-Verhältnis führt. Dies würde für eine höher oxidierte Praseodymspezies sprechen.habe

A. Anhang

A.1. Quellcode für das AES-Auswerte-Programm

```
format long
clc
clf
clear all

% Name of measure files
filename = ...\C110913.txt';
filename1 = ...\A110808Siref.txt';
filename2 = ...\C10110822Prref.txt';

fid = fopen(filename);
C0 = textscan(fid, '%f32%f32%f32', 'HeaderLines', 9);
fclose(fid);

% Reference spectra
fid1 = fopen(filename1);
C1 = textscan(fid1, '%f32%f32%f32', 'HeaderLines', 9);
fclose(fid1);

fid2 = fopen(filename2);
C2 = textscan(fid2, '%f32%f32%f32', 'HeaderLines', 9);
fclose(fid2);

clear fid fid1 fid2

% Normierung
energy_mix = C0{1};
intensity_mix = C0{2};
n_mix = numel(energy_mix);
intensity_Si = C1{2}*0.1091;
intensity_Pr = (C2{2}*0.4491)*0.82;

% Interval energy Si
```

```
energy_Si = C1{1};
n_Si = numel(energy_Si);
% Interval energy Pr
energy_Pr = C2{1};
n_Pr = numel(energy_Pr);

clear C0 C1 C2 C3

a = find(energy_Si==231);
b = find(energy_Pr==231);
c = find(energy_mix==231);

% load the desired window of the spectra
intensity_mix_short = (intensity_mix(1:c));
intensity_Si_short = (intensity_Si(1:a));
intensity_Pr_short = (intensity_Pr(1:b));

energy_mix_short = energy_mix(1:c);
energy_Si_short = energy_Si(1:a);
energy_Pr_short = energy_Pr(1:b);

clear a b c

%Mittelung und Nullpunktverschiebung
Si_m1 = find(energy_Si==210);
Si_m2 = find(energy_Si==222);
Pr_m1 = find(energy_Pr==210);
Pr_m2 = find(energy_Pr==222);
mix_m1 = find(energy_mix==210);
mix_m2 = find(energy_mix==222);

Si_mittel = mean(intensity_Si_short(Si_m1:Si_m2));
Pr_mittel = mean(intensity_Pr_short(Pr_m1:Pr_m2));
mix_mittel = mean(intensity_mix_short(mix_m1:mix_m2));

diff_PrSi = Pr_mittel-Si_mittel;
diff_mixSi = mix_mittel-Si_mittel;

intensity_Pr_short = intensity_Pr_short-diff_PrSi;
intensity_mix_short = intensity_mix_short-diff_mixSi;

%Bereich von Interesse festlegen
d = find(energy_Si==54);
e = find(energy_Pr==54);
```

```
f = find(energy_mix==54);

g = find(energy_Si==114);
h = find(energy_Pr==114);
l = find(energy_mix==114);

intensity_mix_short = (intensity_mix_short(f:l));
intensity_Si_short = (intensity_Si_short(d:g));
intensity_Pr_short = (intensity_Pr_short(e:h));

energy_mix_short = energy_mix_short(f:l);
energy_Si_short = energy_Si_short(d:g);
energy_Pr_short = energy_Pr_short(e:h);

clear d e f g h l
%Anpassung
n1 = 101;
n_r = 101;
c = 1001;
r_Si = linspace(0.0,1.0,n_r); % control Si
c_fit = linspace(0.0,10.0,c);
quad_diff = zeros(c,n_r);

for xSi= 1:13
LSi=length(intensity_Si_short);
tmpsize = size(intensity_Si_short);
ytemp = zeros(tmpsize);
ytemp(1:LSi-(xSi-1))=intensity_Si_short(xSi:LSi);
intensity_Si_short2=ytemp;

for xPr = 1:13
LPr=length(intensity_Pr_short);
tmpsize = size(intensity_Pr_short);
ytemp = zeros(tmpsize);
ytemp(xPr:LPr)=intensity_Pr_short(1:LPr-(xPr-1));
intensity_Pr_short2=ytemp;

for j=1:n_r
intensity_fit_tmp =
( r_Si(j).*intensity_Si_short2 )
+ ( (1-r_Si(j)).*intensity_Pr_short2 );

for k=1:c
quad_diff(k,j) =
```

```

mean( (intensity_mix_short - c_fit(k).*intensity_fit_tmp).^2);
    end
end
[min_col,k_pos] = min(quad_diff,[],1);
[min_allcol,K] = min(min_col);
[min_row,j_pos] = min(quad_diff,[],2);
[min_allrows,J] = min(min_row);
k_res = k_pos(K);
j_res = j_pos(J);

if(min_allrows ~= min_allcol)
    warning('Minima do not agree!')
else
    disp(['Min all rows: ' num2str(min_allrows)]);
end
verschiebmatrix(xSi,xPr) = min_allrows;
k_resmatrix(xSi,xPr) = c_fit(k_res);
j_resmatrix(xSi,xPr) = r_Si(j_res);
end
end
figure(1)
subplot(3,1,1)
plot(energy_mix_short,(intensity_mix_short))
legend('experimental data','location','southeast')
xlim([48 130.2]);
subplot(3,1,2)
plot(energy_Si_short,intensity_Si_short)
legend('Si reference','location','southeast')
xlim([48 130.2]);
subplot(3,1,3)
plot(energy_Pr_short,(intensity_Pr_short))
legend('Pr reference','location','southeast')
xlim([48 130.2]);

[min_col,xSi_pos] = min(verschiebmatrix,[],1);
[min_allcol,XSi] = min(min_col);
[min_row,xPr_pos] = min(verschiebmatrix,[],2);
[min_allrows,XPr] = min(min_row);

Ver_Si = xSi_pos(XSi);
Ver_Pr = xPr_pos(XPr);

if(min_allrows ~= min_allcol)
    warning('Minima do not agree!')

```

```
else
    disp(['Min all rows: ' num2str(min_allrows)]);
end
q_Si = j_resmatrix(Ver_Si,Ver_Pr);
k_fit = k_resmatrix(Ver_Si,Ver_Pr);
q_Pr = 1-j_resmatrix(Ver_Si,Ver_Pr);

disp(['Si, Pr: ' num2str([q_Si,q_Pr]) ])
disp(['Anpassungsfaktor: ' num2str(k_fit) ])
disp(['Verschiebung: Si-Referenz, Pr-Referenz:
' num2str([Ver_Si*0.3,Ver_Pr*0.3]) ])

LPr=length(intensity_Pr_short);
tmpsize1 = size(intensity_Pr_short);
ytemp1 = zeros(tmpsize1);
ytemp1(Ver_Pr:LPr)=intensity_Pr_short(1:LPr-(Ver_Pr-1));
intensity_Pr_short3=ytemp1;

LSi=length(intensity_Si_short);
tmpsize2 = size(intensity_Si_short);
ytemp2 = zeros(tmpsize2);
ytemp2(1:LSi-(Ver_Si-1))=intensity_Si_short(Ver_Si:LSi);
intensity_Si_short3=ytemp2;
% Fit Spectrum
intensity_fit =
k_fit.*(q_Pr.*intensity_Pr_short3 + q_Si.*intensity_Si_short3);
%Prozentzahlen ausrechnen
q_Sipro = q_Si*100;
q_Prpro = q_Pr*100;

%Ergebnisplot
figure(8)
plot(energy_mix_short,intensity_mix_short,'red');
hold on
plot(energy_mix_short,intensity_fit,'blue');
hold on
plot(energy_mix_short,q_Si.*intensity_Si_short3,'green');
hold on
plot(energy_mix_short,q_Pr.*intensity_Pr_short3,'c');
hold off
xlim([50 130]), ylim([-2 1]);
legend('Experimentelle Daten','Simulierte Daten',
['Si      ' num2str(q_Sipro) '%'] ,
['Pr      ' num2str(q_Prpro) '%'] , 'location','northeast')
```


Literaturverzeichnis

- [1] SCHÜLER, D.: *Hintergrundpapier-Strategie für eine nachhaltige "Seltene Erden-Wirtschaft"*. Öko-Institut e.V., 2011-001-de, 2011.
- [2] WILD, J. DE, A. MEIJERINK, J. K. RATH, W. G. J. H. M. VAN SARK und R. E. I. SCHROPP: *Upconverter solar cells: materials and applications*. Energy Environ. Sci, 4:4835, 2011.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [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] KÖHN, R. D., Z. PAN, J. SUNAND und C.. LIANG: *Ring-opening polymerization of D,L-lactide with bis(trimethyl triazacyclohexane) praseodymium triflate*. Catal. Commun., 4(1):33, 2003.
- [7] ANTOSHIN, G. V., K. M. MINACHEV und D.R. DMITRIEV: *Mobility of oxygen and catalytic properties of rare earth oxides with respect to oxidation of hydrogen*. Russ. Chem. Bull., 16:1793, 1967.
- [8] SCHROEDER, T., A. GIUSSANI, J. DABROWSKI, P. ZAUMSEIL, H.-J MÜSSIG, O. SEIFARTH und P. STORCK: *Engineered Si wafers: On the role of oxide heterostructures as buffers for the integration of alternative semiconductors*. Phys. Status Solidi C, 6(3), 2009.
- [9] GIUSSANI, A.: *Germanium thin films integration on silicon substrates via oxide heterostructure buffers*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [10] CELLER, G. K. und S. CRISTOLOVEANU: *Frontiers of silicon-on-insulator*. Journal of Applied Physics, 93 (9):4955, 2003.
- [11] 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.
- [12] GEVERS, S.: *Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces*. Dissertation, Universität Osnabrück, 2010.
- [13] GEVERS, S.: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxydschichten auf Si(111)-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [14] MEIER, ANDREAS: *SPA-LEED-Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von CaF₂ auf Si(111)*. Diplomarbeit, Universität Hannover, Juli 1994.
- [15] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart, 1994.
- [16] BRUNS, D.: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxydschichten auf Si(111)*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [17] OURA, K., V.G. LIFSHITS, A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science (An Introduction)*. Springer, 2003.
- [18] DAVIS, L.E. AND MACDONALD, N.C., P.W. PALMBERG, G.E. RIACH und R.E. WEBER: *Handbook of AUGER Electron Spektroskopie*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, second Edition, 1976.
- [19] LANGER, T.: *Untersuchung ultradünner Schichten mit Auger Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [20] HANS OECHSNER, H. W. ETZKORN: *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Springer, 1984.
- [21] JENTSCH, STEFFEN: *Epitaktische Eisenschichten auf Ag(001)*. Osnabrück, Mai 2010. Bachelorarbeit.
- [22] RIEDEL, E. und C. JANIAK: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter 7. Auflage, 2007.
- [23] MIYAKE, K., M. ISHIDA und H. SHIGEKAWA: *Selective chemical reaction of HBO₂ molecules on the Si(111)-(7x7) surface studied by scanning tunneling microscopy*. Applied surface science, 130-132:78–83, 1997.
- [24] CAO, R., X. YANG und P. PIANETTA: *Characterization of the B/Si surface electronic structures*. J.Vac.Sci.Technol., A11(4):1817–1822, 1993.
- [25] MIYAKE, K., K. HATA, H. SHIGEKAWA, R. YOSHIZAKI, T. ABE, T. OZAWA und T. NAGAMURA: *STM study of Si(111) $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -R30°-B surface structure formed by HBO₂ irradiation*. Applied Surface Science, 107:63–67, 1995.
- [26] BERGMANN, H., L. GMELIN, R.J. MEYER, E.H.E. PIETSCH und E. FLUCK: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie-8. Auflage*, Band 39. Springer, 1994.
- [27] BAER, BRUCE J., HYUNCHAE CYN, VALENTIN IOTA, CHOONG-SHIK YOO und GUOYIN SHEN: *Phase diagram and equation of state of praseodymium at*

- high pressures and temperatures*. Physical Review B, 67:134115–(1–7), 2003.
- [28] OKAMOTO, H.: "Pr-Si (Prasodymium-Silicon)", *Binary alloy Phase Diagrams*. 2 Auflage, 1990.
- [29] NGUYEN, V.N., F. TCHÉOU und J.M. ROSSAT MIGNOD: *Magnetic Structures of PrSi and NdSi Intermetallic Alloys*. Solid State Commun., 23:821–823, 1977.
- [30] HOUSSAY, E., A. ROUAULT, O. THOMAS, R. MADAR und J.P. SÉNATEUR: *Metallurgical Reinvestigation of Rare Earth Silicides*. Appl. Surf. Sci., 38:156–161, 1989.
- [31] LAMBERT ANDRON, B., F. SAYETAT, S. AUFFRET, J. PIERRE und R. MADAR: *Phase separation and magnetic structure in praseodymium disilicide*. J. Phys.: Condens. Matter, 3:3113–3124, 1991.
- [32] KNOBELER, A.: *Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [33] DIVISION, PHYSICAL ELECTRONICS: *Technical Manual Model 10-155 Cylindrical-Auger Electron Optics*. Technischer Bericht, Perkin Elmer, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344.
- [34] HIRAYAMA, H., T. TATSUMI und N. AIZAKI: *Reflection high energy electron diffraction and AUGER electron spectroscopy study on B/Si(111) surfaces*. Surface Science Letters, 193:L47–L52, 1987.
- [35] SCHEMME, TOBIAS: *Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten*. Universität Osnabrück, 02. Februar 2011. Masterarbeit.
- [36] GRILL, L., M.G. RAMSEY, J.A.D. MATTHEW und F.P. NETZER: *Initial stages of praseodymium growth on Si(111): morphology and electronic structure*. Surface Science, 380:324–334, 1997.
- [37] MING, L., L. GRILL, M.G. RAMSEY, F.P. NETZER und J.A.D. MATTHEW: *Reactions of low coverages of Eu, Gd, Er and Pr on Si(111) - a search for 2D silicides*. Surface Science, 375:24–34, 1997.
- [38] RODEWALD, JARI: *Voruntersuchungen zum reaktiven Aufdampfen von Praseodymoxid auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen*. Osnabrück, 14. April 2011. Studienprojekt.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Reine Silizium(111)-Oberfläche nach mehrmaligem, kurzzeitigem erhitzen auf 1020°C.	4
2.2. Bor-passivierte Silizium-Oberfläche mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Überstruktur.	5
2.3. Beispiele für die Einteilung der Kristalloberfläche in säulenförmige Einheitszellen.	6
2.4. Übersicht des Intensitätsverlaufs der Spitze in Abhängigkeit von der Bedeckung für verschiedene Schichtsysteme bei einem idealen Lage-für-Lage-Wachstum.	9
2.5. Übersicht des Intensitätsverlaufs der Spitze in Abhängigkeit von der Bedeckung für verschiedene Schichtsysteme bei idealem statistischen Wachstum.	10
2.6. Die fünf zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter.	11
2.7. Beugungsstangen in der EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche.	14
2.8. Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.	15
2.9. Relative Sensitivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z.	17
2.10. Experimentelle Daten mit Interpolation für die mittlere freie Weglänge von inelastischen Elektronen in verschiedenen Materialien, in Abhängigkeit von deren Energie.	18
2.11. Elektronenbewegungen bei einem AUGER-Prozess.	19
2.12. AUGER-Spektrum eines gereinigten Silizium-Substrats, welches als Referenzspektrum verwendet wird.	22
2.13. AUGER-Spektrum einer Praseodym-Oberfläche auf einem Silizium-Substrat, welches als Referenzspektrum für die weiteren Praseodym-Spektren verwendet wird. Auf der Oberfläche sind zusätzlich zum Praseodym noch Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden.	23
3.1. Dreidimensionale Einheitszelle des Siliziums.	25
3.2. Schematische Abbildung einer rekonstruierten (7x7)-Oberfläche.	26
3.3. Strukturformel der Borsäure.	27
3.4. a) Strukturformel der Metaborsäure. b) Strukturformel des Bortrioxids.	28
3.5. Modell der Bor passivierten Siliziumoberfläche mit Bor auf T_4 -Plätzen und S_5 -Plätzen	28
3.6. Schematische Darstellung von Kristallgittern	30

3.7. Phasendiagramm von reinem Praseodym.	31
3.8. Phasendiagramm von Praseodymoxiden.	32
3.9. Kristallstrukturen von drei Praseodymoxiden.	33
3.10. Phasendiagramm von Praseodysiliziden.	33
4.1. Schematischer Aufbau einer UHV-Kammer	36
4.2. Schematischer Aufbau einer AUGER-Apparatur nach [33].	37
4.3. Schematischer Aufbau einer SPA-LEED-Apparatur.	39
4.4. Aufbau des Verdampfers.	42
5.1. Drei eingelesenen Spektren für die AUGER-Auswertung.	47
5.2. Ein Beispiel für eine AUGER-Anpassung.	48
5.3. Ein Beispiel für eine Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung.	50
5.4. Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung. Die Probe ist bei 450°C Substrattemperatur und mit der Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche hergestellt worden.	52
5.5. Auftragung des Intensitätsverhältnisses über die Bedeckung. Die Probe ist bei 500°C Substrattemperatur und mit der Si(111)-(7x7)-Ausgangsoberfläche hergestellt worden.	54
5.6. 2D-SPA-LEED-Messungen: Spalte a) einer Probe mit 450°C Substrattemperatur und Spalte b) einer Probe mit 500°C Substrattemperatur.	55
5.7. Beispiel für eine 1D-SPA-LEED-Messung mit Anpassung durch GAUSS- und LORENTZ-Funktionen bei einer Bedeckung von 4.13 ML und einer Energie von 77.0 eV.	57
5.8. Auswertungen der 1D-SPA-LEED-Daten zu den Proben mit einer Si(111)-(7x7) Ausgangsoberfläche.	58
5.9. Ausgewertete AES-Daten als Auftragung von Intensitätsverhältnis über die Bedeckung. Die Probe ist bei 450°C Substrattemperatur und mit der Bor-passivierten ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Ausgangsoberfläche hergestellt worden.	60
5.10. Ausgewertete AES-Daten als Auftragung von Intensitätsverhältnis über die Bedeckung. Die Probe ist bei 500°C Substrattemperatur und mit der Bor-passivierten ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Ausgangsoberfläche hergestellt worden.	62
5.11. 2D-SPA-LEED-Messungen einer Probe mit 500°C Substrattemperatur und einer ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°-Überstruktur als Ausgangsoberfläche.	63
5.12. Auswertung der 1D-SPA-LEED-Daten zu der Probe mit einer Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° Ausgangsoberfläche.	64
5.13. Schichtmodell zum Wachstum von nicht geschlossenen Lagen mit Inselbildung.	65
5.14. a) 2D-SPA-LEED-Messung einer 23.60 ML Praseodym-Schicht. b) Die gleiche Probe nach zehn Minuten Heizen bei 850°C.	67

5.15. AUGER-Messdaten vor dem Heizen (blaue Kurve) und nach dem Heizen (rote Kurve) bei 850°C.	68
5.16. a) 2D-SPA-LEED-Messung einer Bor passivierten Oberfläche vor der Adsorption von Praseodym. b) Die gleiche Probe nach der Adsorption von 7.08 ML Praseodym und anschließendem Heizen bei 900°C für fünf Sekunden.	70
5.17. a) AUGER-Messdaten der passivierten (schwarz) und der mit etwa 7.08 ML Praseodym bedeckten Oberfläche (rot). Das blaue Spektrum zeigt das gemessene AES-Spektrum nach der Desorption von Pr in einem Schritt. b) Anpassung des Spektrums nach der Desorption.	71
5.18. Desorption von Pr in mehreren Schritten von einer Bor-passivierten Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Ausgangsoberfläche. a) Probe nach der Adsorption von Pr. b) Probe auf 450°C geheizt. c) Probe auf 700°C geheizt. d) Probe auf 750°C geheizt.	73
5.19. Ausgewertete AUGER-Messdaten der schrittweisen Desorption von Pr mit einer exponentiellen Anpassung.	74
5.20. 2D-SPA-LEED-Messung einer 17.70 ML Praseodymoxid-Schicht, die bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgebracht wurde. . . .	77

Danksagung

Mein besondere Dank geht an Herrn Prof. Dr. Joachim Wollschläger für die interessante Aufgabenstellung und die vielen hilfreichen Diskussionen, die bei allen Problemen schnell zu einer Lösung führten. Außerdem danke ich Herrn Dr. Karsten Kömpe für die Arbeit als Zweitprüfer.

Ein herzlicher Dank geht an Henrik als mein Betreuer, der mir mit Rat und Tat im Labor und beim Schreiben dieser Arbeit geholfen hat. Außerdem noch an Sebastian Gevers für die wertvollen Tipps im Labor und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Dafür möchte ich mich auch bei Daniel bedanken. Für die wertvolle Hilfe bei so manch einem MATLAB-Problem möchte ich mich ganz herzlich bei dem leider viel zu früh verstorbenen Sebastian Ziemke bedanken, ohne den ich so manches Mal verzweifelt wäre. Für die Hilfe am PC und vor allem mit TeX möchte ich mich bei Hendrik bedanken, der auch so immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine tollen Bürokollegen, die alle Launen ausgehalten haben und mich mit den Süßigkeiten nie allein gelassen haben. Die gute Laune von euch und die interessanten und wertvollen, oder auch manchmal nicht ganz so wertvollen, Gespräche waren eine Große Hilfe für mich. Außerdem danke ich der AG für die tolle Arbeitsatmosphäre im Ganzen und für die Ablenkungen neben dem Uni-Alltag.

Am aller herzlichsten möchte ich mich bei meinen Eltern und Morgan bedanken, die mich bei allem was ich gemacht habe ausnahmslos unterstützen. Ich bin sehr froh euch an meiner Seite zu haben! Auch bei dem Rest meiner Familie und meine Freunden möchte ich mich für die moralisch Unterstützung und die vielen schönen Abwechslungen im Alltag bedanken. Und ein Dank an die OG Georgsmarienhütte, dafür dass ich meinen ganzen Frust bei euch weg schwimmen durfte.