

**Thermische Stabilität von ultradünnen
Ge-Schichten auf $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$**

Bachelor-Arbeit

**vorgelegt im Rahmen der Bachelor-Prüfung für den
2-Fächer-Bachelor-Studiengang im Teilstudiengang Physik**

von

Jari Rodewald

Matrikel-Nummer: 936384
Osnabrück, 10. Oktober 2011

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim Wollschläger
Zweitprüfender: Prof. Dr. Michael Reichling

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1. Oberflächen- und Überstrukturen | 3 |
| 2.2. Kinematische Elektronenbeugung | 4 |
| 2.3. Streuphase | 6 |
| 2.4. Korrelation und instrumentelle Verbreiterung | 7 |
| 2.5. Atomare Stufen | 10 |
| 2.6. Vertikale Rauigkeit | 12 |
| 2.7. Laterale Rauigkeit | 16 |
| 2.8. Mosaik | 19 |
| 2.9. Der AUGER-Effekt | 20 |
| 3. Experimentelle Grundlagen | 23 |
| 3.1. Das SPA-LEED-Instrument | 23 |
| 3.2. Das AUGER-Elektronen-Spektroskop | 25 |
| 4. Das Materialsystem | 27 |
| 4.1. Das Substrat: Silizium(111) | 27 |
| 4.2. Das Adsorbat: Praseodymoxid | 28 |
| 4.3. Die Schutzschicht: Germanium | 30 |
| 5. Messergebnisse und Diskussion | 31 |
| 5.1. AUGER-Messungen | 31 |
| 5.1.1. Temperatur- und druckabhängige Untersuchungen | 32 |
| 5.1.2. Zeitabhängige Untersuchungen | 35 |
| 5.2. SPA-LEED-Analysen | 40 |
| 5.2.1. H(S)-Analyse | 46 |
| 5.2.2. G(S)-Analyse | 49 |
| 5.3. Diskussion | 54 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 57 |
| A. Fehlerbetrachtung | 59 |
| Literatur | 61 |

1. Einleitung

Seltene Erdoxide wie Praseodymoxid stehen seit längerer Zeit verstärkt im Blickpunkt der Industrie und Forschung. Sie finden unter anderem in den Bereichen der Mikroelektronik und der heterogenen Katalyse ihre Anwendung [1, 2].

In der Mikroelektronik sind insbesondere seltene Erdoxide als ultradünne Schichten bei der Integration von alternativen Halbleitermaterialien wie Germanium (**Germanium On Insulator, GOI**) oder Galliumarsenid auf Silizium interessant [3]. Sie sind dem in der Halbleiterindustrie dominierenden Silizium in einigen elektrischen Eigenschaften wie beispielsweise der Elektronenmobilität überlegen [4]. Das Ziel der Forschung ist es, verschiedene alternative Halbleitermaterialien auf die Silizium-Plattformen zu bringen und somit ein sogenanntes „System On Chip“ (SOC) zu konstruieren.

Aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung des Praseodymoxids an Silizium ist es möglich, Schichten mit sehr hoher Kristallinität herzustellen. Da Germanium kein benetzendes Wachstum auf Silizium zeigt, ist ein geeignetes Buffermaterial notwendig, um sehr kristalline Schichten zu produzieren. In diesem Zusammenhang wird Praseodymoxid als Buffermaterial verwendet, weil dessen Gitterkonstante zwischen denen des Siliziums und des Germaniums liegt. Dies führt dazu, dass Germanium aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung zum Praseodymoxid benetzend aufwächst.

Praseodymoxid weist vielfältige Oxidationsstufen von Pr_2O_3 bis PrO_2 auf. Daher ist es notwendig eine vollständige Charakterisierung der einzelnen Oxidphasen durchzuführen. Um auszuschließen, dass Veränderungen an der Atmosphäre auftreten, werden Schutzschichten aufgebracht. Bisher wurde amorphes Silizium als Schutzschicht verwendet („Si-Capping“). Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass Silizium nicht mehr non-inversiv vom Material gelöst werden kann. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob Germanium als alternatives Capping-Material geeignet ist. Durch Tempern in dünner Sauerstoffatmosphäre bilden sich flüchtige Germaniumoxide, die leicht vom Praseodymoxid desorbieren. Damit wird in dieser Arbeit erstmals möglich, die Oberfläche der Praseodymoxidschicht ohne äußere Einflüsse zu untersuchen.

Zur Charakterisierung der Struktur und Morphologie sowie der chemischen Zusammensetzung des Materials an der Oberfläche kommen oberflächensensitive Methoden, wie der niederenergetischen Elektronenbeugung (**Low Energy Electron Diffraction**) und der **AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES)** zum Einsatz.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, vorgestellt. Daraufhin erfolgt ein Überblick über die experimentellen Aufbauten in Kapitel 3 und über das verwendete Materialsystem in Kapitel 4. In Kapitel 5 werden die Messergebnisse dargestellt und diskutiert. Den Abschluss der Arbeit gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf weitere Untersuchungen in Kapitel 6.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Oberflächen- und Überstrukturen

In der Festkörperphysik wird zwischen dem Volumen und der Oberfläche eines Kristalls unterschieden. Im Volumen eines unendlichen idealen Kristalls sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften an jeder Stelle identisch, da er periodisch aus dreidimensionalen Einheitszellen aufgebaut ist. Schneidet man den Kristall in zwei Teile, so entstehen zwei halbunendliche Kristalle. Aufgrund der ungesättigten Atomverbindungen unterscheiden sich die Eigenschaften an den entstehenden Grenzflächen von denen im Volumenkristall. Dieser Bereich wird als Oberfläche bezeichnet und reicht meist einige Atomlagen in den Kristall hinein.

Die Beschreibung der Oberfläche erfolgt über zwei Oberflächengitter. Das Substratgitter bezeichnet die Ebene unter der sich das Kristallvolumen befindet und besitzt dessen laterale Periodizität. Oberhalb dieser Ebene befindet sich das Oberflächengitter, das eine andere Periodizität besitzen kann als das Substrat. Wenn es sich als energetisch günstiger erweist, tritt eine Rekonstruktion dieses Gitters auf. Dies kann sich beim Substrat selbst oder beim Aufbringen eines anderen Materials auf das Substrat ereignen. Im Vergleich zu den 14 BRAVAIS-Gittern im Volumen werden das Substrat- und Oberflächengitter durch 5 zweidimensionale BRAVAIS-Gitter beschrieben (siehe Abbildung 2.1).

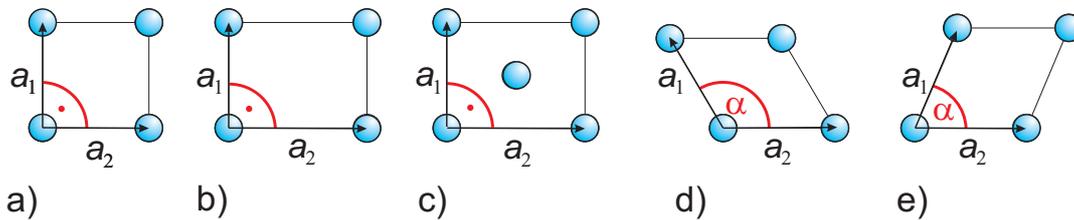


Abbildung 2.1: Die zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter: a) quadratisch [$a_1 = a_2$, $\alpha = 90^\circ$], b) primitiv rechtwinklig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$], c) rechtwinklig zentriert [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$], d) hexagonal [$a_1 = a_2$, $\alpha = 120^\circ$], e) schiefwinklig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha \neq 90^\circ$].

Mathematisch werden die Positionen der Atome auf den Gitterplätzen durch die Translationsvektoren

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

beschrieben. Dabei sind \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{b}_1 und \vec{b}_2 die Basisvektoren des jeweiligen Gitters, die mit den Faktoren $\{h; k; h'; k'\} \in \mathbb{N}$ multipliziert werden. Um die Beziehung zwischen dem Oberflächen- und Substratgitter zu beschreiben, werden zwei Nomenklaturen verwendet. Die WOOD-Notation liefert den Ausdruck

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

Dabei gibt $X(\text{hkl})$ das Material des Substrats und dessen Oberflächenorientierung an, während D das Material des Adsorbats darstellt. Zusätzlich werden die Beträge der Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 des Oberflächengitters zu denen des Substrats, \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , in Relation gesetzt. Sind die beiden Gitter lateral zueinander verdreht, gibt α den Drehwinkel an. Für das Beispiel einer Bor-passivierten Silizium(111)-Oberfläche erhält man folglich

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

Die WOOD-Notation ist jedoch nicht mehr ausreichend, wenn die Winkel zwischen den Gittervektoren beider Gitter verschieden sind. In diesem Fall verwendet man die Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

nach PARK und MADDEN zur Beschreibung der Oberflächenstruktur. Hierbei werden die Basisvektoren des Oberflächengitters \vec{b}_1 und \vec{b}_2 über die Matrixeinträge m_{ij} mit den Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des Substratgitters verknüpft.

2.2. Kinematische Elektronenbeugung

Innerhalb dieser Arbeit werden die Oberflächenstrukturen der Proben mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction: LEED) untersucht. Anstatt ein direktes Bild der Oberfläche zu erzeugen, wird die Intensität der gestreuten Elektronen gemessen. Die resultierenden Ergebnisse sind durch FOURIERtransformation mit dem Ortsraum verknüpft. Da bei der Messung über weite Bereiche der Oberfläche gemittelt wird, können statistische Aussagen über das gesamte Oberflächenverhalten getroffen werden.

Die Energie der verwendeten Elektronen liegt zwischen 20 eV und 500 eV. Dadurch ist deren Eindringtiefe auf 0,5 Å bis 10 Å beschränkt, was einer Dicke von wenigen atomaren Lagen entspricht. Die DE-BROGLIE-Wellenlänge der Elektronen liegt dabei im Bereich der Gitterabstände des untersuchten Materials. Dies ist notwendig, um atomare Auflösung zu erreichen.

Zur theoretischen Beschreibung des Streuprozesses wird vorerst die Streuung an einem Atom eines zweidimensionalen Gitters betrachtet. Aufgrund der großen Entfernung zwischen Elektronenquelle und Probe relativ zur Wellenlänge kann die einfallende Welle nach der FRAUNHOFER'schen Näherung als eben angesehen werden. Eine am Ursprungsatom gestreute Welle besitzt demnach die Amplitude

$$\psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}, \quad (2.4)$$

wobei \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle sind. Die Betrachtung der Amplitude der gestreuten Welle erfolgt im Punkt \vec{r} . Der atomare Formfaktor wird mit f_0 bezeichnet. Er berechnet sich aus der Elektronenverteilung im Atom

und beinhaltet Informationen über dessen Streuverhalten.

Bei der Erweiterung der Theorie auf ein zweidimensionales Atomgitter kann dieser Formfaktor für jedes Atom variieren. Zusätzlich ist die Streuamplitude des n-ten Atoms um den Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ phasenverschoben. Als Streuamplitude vom n-ten Atom erhält man somit

$$\psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.5)$$

Im Experiment werden jedoch nicht die Amplituden der Elektronenwellen, sondern die Gesamtintensität gemessen, die durch das Betragsquadrat aller summierten Streuamplituden gegeben ist. Es gilt

$$I = |\psi_n|^2 = I_0 \cdot \underbrace{|e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}|^2}_{=1} \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2, \quad (2.6)$$

wobei N die Gesamtzahl der streuenden Atome ist. Der hier zu eins gesetzte Beitrag entspricht dem Betragsquadrat des Einheitskreises in der komplexen Ebene. Damit gehen die Phaseninformationen der Wellenfunktionen am Ort \vec{r} verloren. Aus diesem Grund ist es nicht mehr möglich, direkt von der Intensität der Elektronenwellen auf die exakte Position der einzelnen Atome an der Oberfläche zurückzutransformieren.

In der kinematischen Beugungstheorie werden nun einige Annahmen gemacht, um die mathematische Beschreibung des Streuprozesses weiter zu vereinfachen.

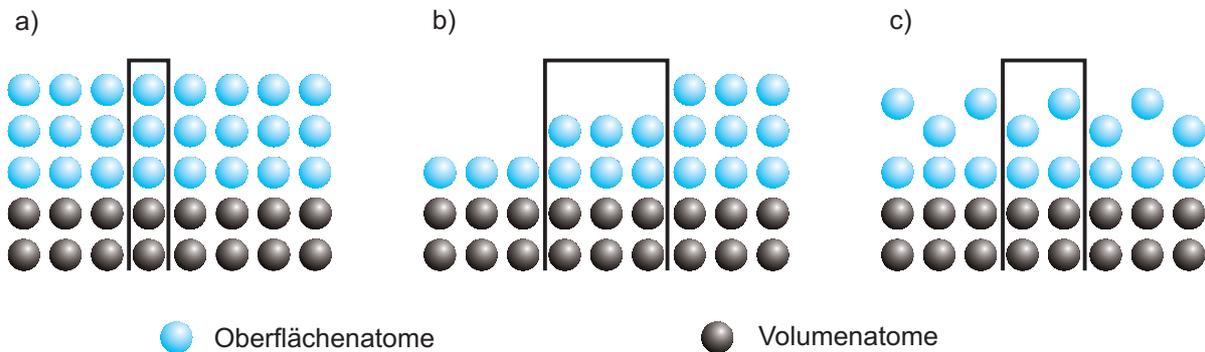


Abbildung 2.2: Einige Beispiele für säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugung. a) ideale Oberfläche, b) Oberfläche mit Stufen, c) Oberfläche mit Überstruktur.

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, wird die Oberfläche in säulenförmige Einheitszellen unterteilt, die beliebig weit in den Kristall hineinreichen können. Dadurch können beispielsweise mögliche Stufenkanten, die ein anderes Streuverhalten besitzen als der Rest der Oberfläche, ausgeglichen werden. Das Streuverhalten ist damit für jede Einheitszelle identisch und der atomare Formfaktor kann für jedes Streuzentrum vereinheitlicht werden.

Da Elektronen einen großen Streuquerschnitt besitzen, muss in der Theorie auch die Mehrfachstreuung berücksichtigt werden. Diese kann jedoch nur mit erheblichem Rechenaufwand und mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie genau beschrieben werden.

Um dies zu umgehen, wird die Mehrfachstreuung in der kinematischen Beugungstheorie nach Referenz [5] näherungsweise durch Summation in die „Kristalltiefe“, also durch die säulenförmigen Einheitszellen berücksichtigt. Mit \vec{R}_n als Lage der Einheitszellen und $\vec{\gamma}_m$ als Lage der Atome in der Einheitszelle separiert die Gesamtintensität in zwei Anteile:

$$I = \frac{I_0}{N} \cdot \left| \sum_{n,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\gamma}_m)} \right|^2 = \frac{I_0}{N} \cdot \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{\gamma}_m} \right|^2}_{F(\vec{E}_i, \vec{K})} \cdot \underbrace{\left| \sum_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \right|^2}_{G(\vec{K})}. \quad (2.7)$$

Der mit $F(\vec{E}_i, \vec{K})$ bezeichnete Anteil entspricht dem dynamischen Formfaktor. Dieser beschreibt Auswirkungen dynamischer Prozesse auf die Gesamtintensität und bestimmt die absolute Intensität der Beugungsreflexe. Der Faktor ist schwach von der parallelen Komponente des Streuvektors \vec{K} , aber stark von dessen Betrag und somit von der Elektronenenergie abhängig.

Der zweite Anteil $G(\vec{K})$ ist der Gitterfaktor, welcher von der Position der Einheitszellen abhängig ist und daher die Form und Position der Reflexe in lateraler Richtung bestimmt. Für die Profilanalyse ist der Gitterfaktor somit von höherer Bedeutung als der Formfaktor.

2.3. Streuphase

Die Streuphase S überführt die Elektronenenergie E in eine dimensionslose Größe, die zur einfacheren Beschreibung der an Stufenkanten gestreuten Elektronenwellen dient. Je nach Wert spezifiziert sie, ob konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt. Abbildung 2.3 veranschaulicht dies anhand der Streuung an einer Terrassenstufe der Höhe d .

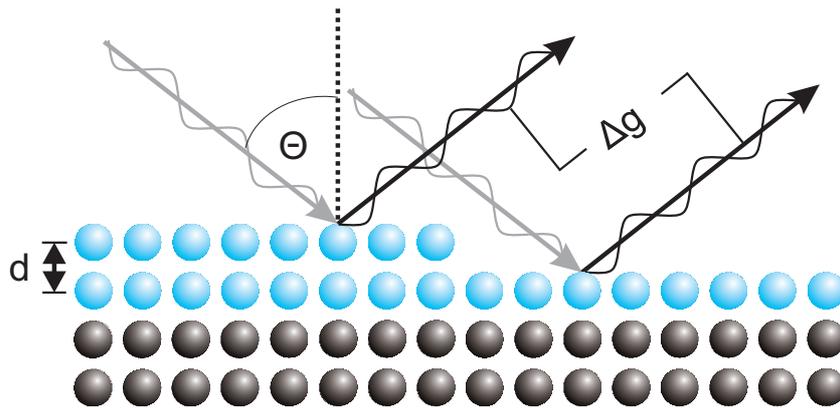


Abbildung 2.3: Gangunterschied Δg bei der Elektronenbeugung an einer Stufenkante der Höhe d .

Aufgrund der vorliegenden Geometrie des Streuprozesses kann der Gangunterschied Δg zwischen beiden Elektronenwellen durch die BRAGG-Bedingung

$$\Delta g = S\lambda = 2d \cdot \cos(\theta) \quad (2.8)$$

beschrieben werden, wobei θ der Einfallswinkel der Elektronenwelle ist (siehe Abbildung 2.3). Somit kann der Gangunterschied als ein Vielfaches S der Wellenlänge ausgedrückt werden. Gleichung 2.8 zeigt, dass die Streuphase S anschaulich angibt, wie oft die Wellenlänge im Gangunterschied zu finden ist. Bei ganzzahligen Streuphasen liegt demnach konstruktive Interferenz vor (In-Phase), da in diesem Fall der Gangunterschied der gestreuten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge ist. Ist die Streuphase hingegen halbzahlilig, so herrscht destruktive Interferenz (Out-Phase). Durch Einsetzen der Wellenzahldefinition

$$|\vec{k}| := \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.9)$$

in Gleichung 2.8 erhält man die Definition der Streuphase S :

$$S = \frac{|\vec{k}_\perp|d}{2\pi} \quad \text{mit} \quad |\vec{k}_\perp| = |\vec{k}| \cdot \cos(\theta). \quad (2.10)$$

Um die Streuphase mit der Energie E der Elektronenwellen zu verknüpfen, wird die DE-BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2.11)$$

in Gleichung 2.8 eingesetzt. Dies liefert die Energie-Streuphasen-Beziehung

$$S = \frac{d \cos(\theta) \sqrt{2m_e E}}{\pi\hbar} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow E[eV] &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{S}{d \cos(\theta)} \right)^2 \\ &\simeq 37,6 \text{ eV} \text{Å}^2 \cdot \left(\frac{S}{d[\text{Å}] \cos(\theta)} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

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

2.4. Korrelation und instrumentelle Verbreiterung

Aufgrund der fehlenden Phaseninformation liefert ein Beugungsprofil im wesentlichen statistische Ergebnisse über die Abstände der Einheitszellen. Um dies besser zu beschreiben, wird der Gitterfaktor ausgehend von den Gleichungen 2.6 und 2.7 umgeschrieben zu

$$|\psi_n|^2 = \psi_n \cdot \psi_n^* \Rightarrow G(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}, \quad (2.14)$$

dabei gibt die Differenz der Vektoren \vec{R}_n und \vec{R}_m den Abstand zwischen der n-ten und m-ten Einheitszelle an. Nun wird eine Indexverschiebung vorgenommen, bei der sich der Wert der unendlichen Doppelsumme nicht ändert. Somit summiert der Laufindex m des Gitterfaktors

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{n+m} - \vec{R}_m)} \quad (2.15)$$

nur noch über Abstände gleichen Betrages. Werden die Abstände bezüglich m gemittelt, erhält man

$$G(\vec{K}) = \sum_n \left\langle e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{n+m} - \vec{R}_m)} \right\rangle_m. \quad (2.16)$$

Weiterhin wird angenommen, dass sich die Atome auf Gitterplätzen befinden, die sich durch die Ortsvektoren

$$\vec{R}_{\vec{n}} = \vec{R}_{n_x, n_y} = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + h_{\vec{n}} \vec{d}_z \quad (2.17)$$

beschreiben lassen. Dabei sind n_x , n_y und $h_{\vec{n}}$ ganzzahlige Koeffizienten, die mit den Basisvektoren \vec{a}_x , \vec{a}_y und \vec{d}_z multipliziert werden. Die Vektoren \vec{a}_x und \vec{a}_y zeigen in laterale Richtung, während \vec{d}_z die vertikale Richtung angibt. Wird der Streuvektor \vec{K} ebenfalls in einen lateralen (\vec{K}_{\parallel}) und einen vertikalen Anteil (\vec{K}_{\perp}) aufgespalten, ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung 2.16 der Gitterfaktor

$$G(\vec{K}_{\perp}, \vec{K}_{\parallel}) = \sum_n \left\langle e^{i(\vec{K}_{\perp} + \vec{K}_{\parallel}) \cdot ((n_x + m_x) \vec{a}_x + (n_y + m_y) \vec{a}_y + (h_{\vec{n} + \vec{m}} - h_{\vec{m}}) \vec{d}_z - m_x \vec{a}_x - m_y \vec{a}_y)} \right\rangle_{\vec{m}}. \quad (2.18)$$

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

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

$$= \sum_n \Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) \cdot e^{i\vec{K}_{\parallel} \cdot (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)}. \quad (2.20)$$

Hierbei bezeichnet $\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp})$ die Phasenkorrelation. Sie ist die FOURIERtransformierte des gemessenen Beugungsbildes und hängt wiederum mit der Paarkorrelation $C(\vec{r}_{(n, \parallel)}, h)$ zusammen. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Streuer zu finden, dessen Abstand in lateraler Richtung $\vec{r}_{(n, \parallel)} = \vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y$ und in vertikaler Richtung $\vec{d}_z h_{\vec{n}}$ beträgt. Die Paarkorrelation liefert dann die Phasenkorrelation

$$\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{r}_{(n, \parallel)}, h) \cdot e^{i\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{d}_z h}. \quad (2.21)$$

Wenn ideale Oberflächen ohne Höhenunterschiede betrachtet werden, erhält man für die Paarkorrelation $C(\vec{r}_{(n, \parallel)}, h)$ eine δ -Distribution. Die Phasenkorrelation ergibt sich dann zu

$$\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \delta(h) \cdot e^{i\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{d}_z h} = 1 \quad (2.22)$$

und für den Gitterfaktor folgt

$$G_{ideal}(\vec{K}_{\parallel}) = \sum_n e^{i\vec{K}_{\parallel}(\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.23)$$

$$= \sum_{\vec{G}_{\parallel}} \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}). \quad (2.24)$$

Das gesamte zweidimensionale Beugungsbild wird durch die Summation der δ -Distributionen dargestellt, da über die lateralen reziproken Gittervektoren

$$\vec{G}_{\parallel} = \frac{2\pi}{a}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) \quad (2.25)$$

summiert wird. Anhand von Gleichung 2.24 erwartet man unendlich scharfe Reflexe in zwei Dimensionen des \vec{k} -Raumes. Die Gitterabstände in vertikaler Richtung sind bei der Beugung an einer Oberfläche unendlich groß. Dadurch ergeben sich für die Reflexe im reziproken Raum unendlich kleine Abstände und es entstehen sogenannte Beugungsstangen (siehe Abbildung 2.4).

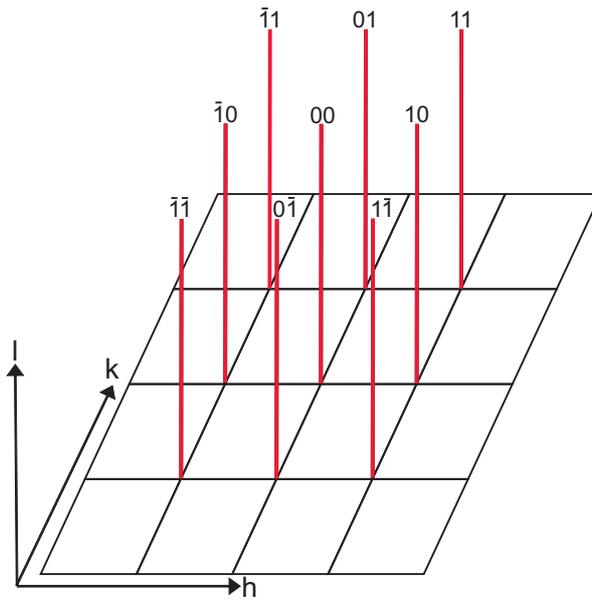


Abbildung 2.4: Bei der Beugung an Oberflächen entstehen im reziproken Raum Beugungsstangen (rot).

Da das LEED-Instrument jedoch kein unendlich scharfes Auflösungsvermögen besitzt, werden die δ -Distributionen bei der Messung zwangsweise verbreitert. Um dennoch exakte Ergebnisse zu erhalten, muss die instrumentelle Verbreiterung mit in die Analyse der Profile einbezogen werden. Zur mathematischen Beschreibung der Verbreiterung der Reflexe durch das endliche Auflösungsvermögen dient eine Faltung des idealen Reflexprofils mit einer Instrumentenfunktion $T(\vec{K})$:

$$I_{real} = I_{ideal} \otimes T(\vec{K}). \quad (2.26)$$

Die Instrumentenfunktion kann beispielsweise durch eine GAUSSfunktion genähert werden. Über die inverse Halbwertsbreite wird die Transferweite des Messinstrumentes bestimmt. Diese gibt wiederum an, welcher maximale Strukturabstand im reziproken Raum durch die LEED-Apparatur aufgelöst werden kann.

Im Experiment kann die instrumentelle Verbreiterung näherungsweise an sehr glatten Oberflächen (z. B. Si(111)) bestimmt werden. Dabei wird der Beitrag zur Halbwertsbreite des Profils während einer In-Phase nur durch die endliche Auflösung des Instrumentes und nicht durch die Oberflächendefekte bestimmt. Über die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes Δk_x , den Abstand zweier Beugungsreflexe k_{10} und den Reihen- bzw. Atomabstand a_0 lässt sich dabei die Transferweite T durch

$$T = a_0 \frac{\Delta k_x}{k_{10}} \quad (2.27)$$

abschätzen.

2.5. Atomare Stufen

Bisher wurden nur perfekte Kristalloberflächen betrachtet. Diese sind in der Realität jedoch nicht zu beobachten, da die Struktur der Oberflächen immer durch Stufen, Versetzungen und andere Defekte geprägt ist. Zusätzlich zu dem in Kapitel 2.4 angesprochenen Einfluss des Instrumentes sind diese Strukturdefekte der Grund für eine Verbreiterung der Reflexprofile bei realen Oberflächen. Atomare Stufen sind eine Form von strukturellen Defekten und treten sehr häufig auf. Sie werden daher in diesem Abschnitt genauer betrachtet.

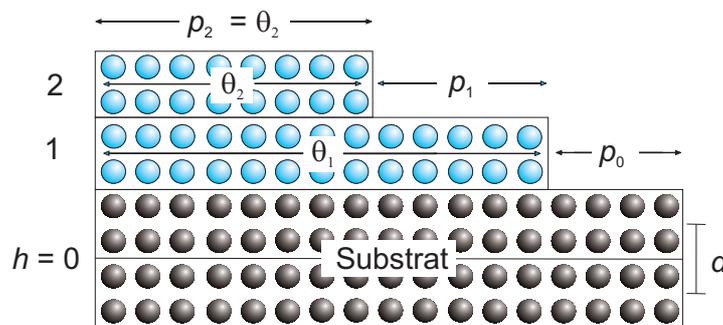


Abbildung 2.5: Modell einer Oberfläche mit atomaren Stufen. Das Substrat wird zum Teil von zwei Schichten θ_1 und θ_2 bedeckt. Der sichtbare Anteil der h -ten Schicht wird mit p_h bezeichnet, wobei für die oberste Schicht $p_h = \theta_h$ gilt.

Atomare Stufen entstehen durch die Verschiebung der Einheitszellen um ein ganzzahliges Vielfaches des Lagenabstands ($\vec{d}_z \cdot h\vec{n}$) in vertikaler Richtung. Die Atome befinden sich jedoch immer noch auf Gitterplätzen des Kristalls.

Profilanalysen geben unter anderem Aufschluss über die Struktur der atomaren Stufen

an den Oberflächen. Die theoretischen Modelle zur Beschreibung dieser Stufen sind relativ einfach und bilden die Grundlage weiterer Analysen von Oberflächen. In Abbildung 2.5 ist ein Modell dargestellt, mit dem sich solche Stufen beschreiben lassen.

Dabei stehen θ_h und p_h für die relativen und sichtbaren Bedeckungen, wobei $p_h = \theta_h - \theta_{h+1}$ gilt. Demnach gibt p_h die Wahrscheinlichkeit an, ein Streuzentrum in der h -ten Lage zu finden. Wird der vertikale Streuvektor K_\perp über Gleichung 2.10 durch die Streuphase ersetzt, kann die Veränderung des Reflexprofils über den Gitterfaktor

$$G(S, \vec{K}_\parallel) = \sum_n \Phi(\vec{n}, S) \cdot e^{i\vec{K}_\parallel(\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.28)$$

aus Gleichung 2.20 mit

$$\Phi(\vec{n}, S) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) \cdot e^{i2\pi S h} \quad (2.29)$$

beschrieben werden. Da der Gitterfaktor die FOURIERtransformierte der Paarkorrelation ist, wird die Form der Reflexprofile durch die Eigenschaften der Korrelationsfunktion $C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h)$ bestimmt.

Nach Referenz [6] kann das Verhalten von $C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h)$ an den Grenzen wie folgt beschrieben werden: In der Annahme, dass weitreichende Korrelationen durch Störungen an der Oberfläche aufgehoben werden, hängt die Korrelationsfunktion für große Abstände nur noch von den sichtbaren Bedeckungen ab:

$$C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) \rightarrow \sum_h p_{(h+l)} p_h, \quad \text{für } \vec{r}_{(n,\parallel)} \rightarrow \infty. \quad (2.30)$$

Geht der laterale Abstand gegen null, so verschwindet auch $C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h)$ (es sei denn $h = 0$), da in diesem Fall keine Streuer in unterschiedlichen Höhen gefunden werden können. Das Grenzverhalten der Korrelationsfunktion lässt sich durch

$$C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) \rightarrow \begin{cases} \left(\sum_h p_{(h+l)} p_h \right) \cdot \left[1 - f_l(\vec{r}_{(n,\parallel)}) \right] & \text{für } h \neq 0 \\ 1 - \sum_{h \neq 0} C(\vec{r}_{(n,\parallel)}, h) & \text{für } h = 0 \end{cases} \quad (2.31)$$

beschreiben. Dabei ist f_l eine Funktion, die für $\vec{r}_{(n,\parallel)} \rightarrow 0$ den Wert eins annimmt und verschwindet, wenn $\vec{r}_{(n,\parallel)}$ gegen unendlich geht. Zwischen den Grenzwerten ist f_l und somit auch die Korrelationsfunktion von der Terrassenlängenverteilung abhängig. Werden die Paarkorrelationen zurücktransformiert, ergibt sich der Gitterfaktor zu

$$G(S, \vec{K}_\parallel) = \underbrace{G_0(S) \delta(\vec{K}_\parallel)}_{\text{Spitze}} + \underbrace{[1 - G_0(S)] \Phi_{\text{Schulter}}(S, \vec{K}_\parallel)}_{\text{Schulter}} \quad (2.32)$$

mit

$$G_0(S) = \sum_h C_h \cdot \cos(2\pi h S) \quad (2.33)$$

als Variation der zentralen Spitze und $\Phi_{\text{Schulter}}(S, \vec{K}_\parallel)$ als FOURIERtransformierte der Funktion $f_l(\vec{r}_{(n,\parallel)})$ [6].

Der Gitterfaktor aus Gleichung 2.32 besteht also aus zwei Anteilen, einer zentralen Spitze und einer diffusen Schulter. Die Spitze besitzt genau wie bei einer idealen Oberfläche ein δ -förmiges Profil. Sie entsteht aus der Rücktransformation des konstanten Anteils der Paarkorrelation aus Gleichung 2.31. Die Schulter hingegen findet ihren Ursprung in dem variierenden Teil $f_l(\vec{r}_{(n,\parallel)})$ der Korrelationsfunktion. Sie entsteht durch destruktive Interferenz an den Stufenkanten und ist demnach verbreitert.

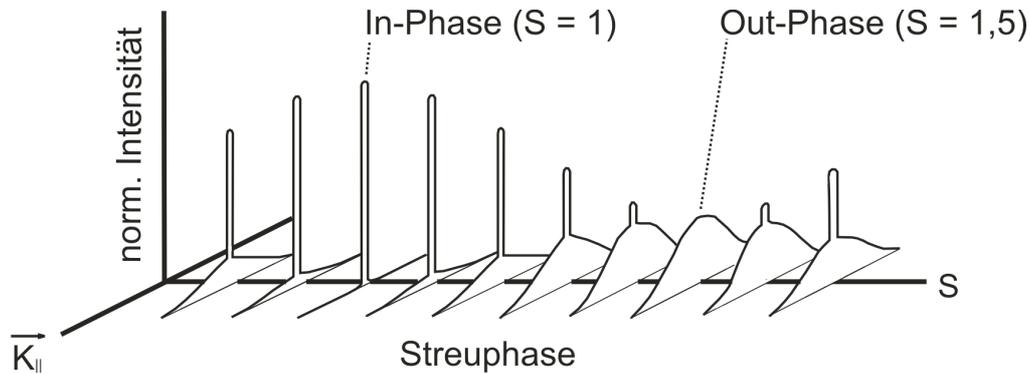


Abbildung 2.6: Streuphasen-Abhängigkeit der Reflexprofile bei gestuften Oberflächen. Entnommen aus [7].

Aufgrund des Gangunterschiedes der Elektronenwellen sind beide Anteile an den Stufen gegenphasig von der Streuphase S abhängig. Bei ganzzahligen S (In-Phase) ist nur die Spitze und bei halbzahligen Streuphasen (Out-Phase oder Gegenphase) nur die Schulter zu beobachten. Wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, bestehen zwischen diesen Phasen Mischzustände aus beiden Anteilen.

Die Analyse der Reflexprofile im Hinblick auf Intensität und Halbwertsbreite erlaubt nun Aussagen über die statistische Beschaffenheit der Oberfläche. Indem die Intensitäten von Spitze und Schulter in Beziehung gesetzt werden, lässt sich die vertikale Rauigkeit untersuchen (siehe Kapitel 2.6). Die laterale Rauigkeit in Form von mittleren Terrassenlängen kann über die Halbwertsbreite der Schulter bestimmt werden (siehe Kapitel 2.7).

2.6. Vertikale Rauigkeit

In dieser Arbeit findet die $G(S)$ -Analyse zur Untersuchung der vertikalen Rauigkeit ihre Anwendung. Eine andere Methode zur Analyse bezogen auf die vertikale Rauigkeit ist die $G(\theta)$ -Analyse, die jedoch nur zur Beschreibung des Schichtwachstums dient. Die hier verwendete $G(S)$ -Analyse betrachtet die Oberfläche im statischen Zustand, was bedeutet, dass die Oberfläche im Experiment nicht weiter verändert wird.

In diesem Fall erlaubt der Gitterfaktor G in Abhängigkeit von der Streuphase S eine Aussage über die Schichtverteilung einer bestehenden Oberfläche. Nach Referenz [5] gilt

für den Anteil der zentralen Spitze ($K_{\parallel} \approx 0$) an der Gesamtintensität

$$G_0(S) = \left| \sum_h p_h \cdot e^{i2\pi h S} \right|^2 \quad (2.34)$$

$$= \sum_{h,l} p_{(h+l)} p_l \cdot e^{i2\pi(h+l)S} \cdot e^{-i2\pi l S} \quad (2.35)$$

$$= \sum_h C_h \cdot e^{i2\pi h S} \quad \text{mit } C_h = \sum_l p_{(h+l)} p_l. \quad (2.36)$$

Aus der G(S)-Analyse lässt sich unter anderem die sogenannte Rautiefe oder quadratische Rauheit Δ (rms-roughness = root-mean-squared roughness) gewinnen. Sie ist eine wichtige statistische Größe und stellt ein Maß für die Standardabweichung der Höhenverteilung dar. Nach Referenz [6] ergibt sich die Rautiefe aus dem Mittel der Abweichungsquadrate:

$$\Delta = \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} = \sqrt{\sum_{h>0} C_h h^2}. \quad (2.37)$$

Die G(S)-Analyse liefert die quadratische Rauheit über die Krümmung der G(S)-Kurve, also der zweiten partiellen Ableitung

$$\frac{\delta^2 G}{\delta S^2} = -4\pi^2 \cdot \sum_h C_h h^2 = -4\pi^2 \Delta^2. \quad (2.38)$$

Die Variation der zentralen Spitze $G_0(S)$ aus Gleichung 2.32 lässt sich nach Referenz [8] durch eine TAYLORentwicklung in der Nähe der In-Phasen (ganzzahlige Streuphase S) entwickeln. Hieraus ergibt sich durch eine anschließende FOURIERtransformation ein Zusammenhang zwischen der Rautiefe Δ und der Variation der zentralen Spitze

$$G_0(S) = [1 - \Delta^2(\delta S)^2] \approx e^{-\Delta^2(2\pi(S-S_0))^2}. \quad (2.39)$$

Auf der rechten Seite wurde $G_0(S)$ mit einer GAUSSfunktion genähert. Dessen Halbwertsbreite ΔS liefert die rms-Rauheit

$$\Delta = \frac{\sqrt{\ln(2)}}{2\pi(\Delta S)}. \quad (2.40)$$

Da das Experiment auf die Aufnahme von Intensitäten beschränkt ist, erhält man durch die Normierung der integralen Spitzenintensität auf die integrale Gesamtintensität (hier zu 1 gesetzt) den Gitterfaktor

$$G(S) = \frac{F(E)}{\langle F(E) \rangle} \frac{\int_{Spitze} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S)}{\underbrace{\int_{Spitze} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S)}_{=1}} = \int_{Spitze} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S). \quad (2.41)$$

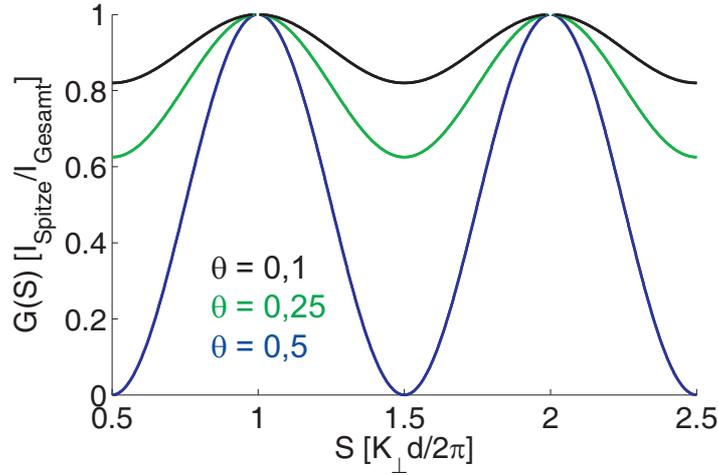


Abbildung 2.7: Theoretischer Verlauf der $G(S)$ -Kurven für ein Zweischichtsystem mit verschiedenen Bedeckungen.

Der Formfaktor kann durch die Normierung herausgekürzt werden.

Der Verlauf der $G(S)$ -Kurve kann je nach Bedeckung variieren, da sich das Verhältnis zwischen den an geraden und ungeraden Stufen gebeugten Elektronenwellen verändert. Abbildung 2.7 zeigt $G(S)$ -Kurven eines idealen Zweischichtsystems mit jeweils unterschiedlichen Bedeckungen.

Erweiterung auf ein 3-Lagen-Modell: Im Folgenden werden die Auswirkungen eines 3-Lagen-Modells der Oberfläche auf die $G(S)$ -Analyse beschrieben. Im Gegensatz zum Zweischichtsystem (siehe Abbildung 2.7) gibt es nun drei offene atomare Lagen der Höhe $H = n \cdot d_z$, wobei $n \in \{0; 1; 2\}$. Für die sichtbaren Bedeckungen gilt entsprechend

$$p_h \neq 0, \text{ für } h = 0, 1, 2. \quad (2.42)$$

Der Gitterfaktor aus Gleichung 2.35 ergibt sich dann zu

$$G_0^{\text{at}}(K_{\perp}) = \left| p_0 + p_1 \cdot e^{iK_{\perp}d_z} + p_2 \cdot e^{iK_{\perp}2d_z} \right|^2 \quad (2.43)$$

$$= (p_0^2 + p_1^2 + p_2^2) + 2(p_0p_1 + p_1p_2) \cdot \cos(K_{\perp}d_z) + 2(p_0p_2) \cdot \cos(2K_{\perp}d_z). \quad (2.44)$$

Mit einer Normierung der sichtbaren Bedeckungen auf

$$p_1 + p_2 + p_3 = 1 \quad (2.45)$$

erhält man

$$G_0^{\text{at}}(K_{\perp}) = 1 - 2(p_0p_1 + p_1p_2) \cdot [1 - \cos(K_{\perp}d_z)] - 2p_0p_2 \cdot [1 - \cos(2K_{\perp}d_z)]. \quad (2.46)$$

Der Verlauf der $G(S)$ -Kurve wird durch eine Überlagerung von zwei Cosinusfunktionen beschrieben, wobei die zweite Cosinusfunktion die doppelte Periodizität aufweist. Die

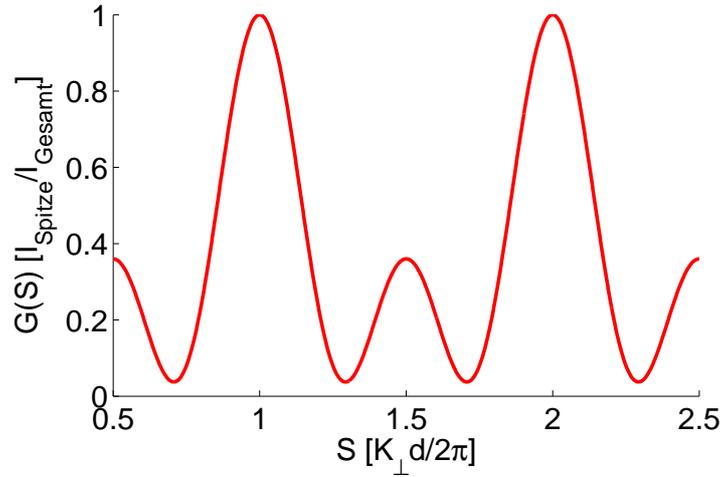


Abbildung 2.8: Theoretischer Verlauf der $G(S)$ -Kurve für eine Oberfläche mit drei offenen Lagen. Die sichtbaren Bedeckungen betragen $p_0=1/2$, $p_1=1/5$ und $p_2=3/10$. Die kleineren Maxima bei halbzahligen Streuphasen S sind durch Überlagerung einer Cosinusfunktion mit doppelter Periodizität relativ zur intensiver ausgeprägten Kurve (Hauptmaxima bei ganzzahliger Streuphase) bedingt.

Amplituden beider Funktionen werden durch die jeweils sichtbaren Bedeckungen bestimmt. Ein beispielhafter Verlauf für solch ein System ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Berücksichtigung nicht perfekter Höhen: Bisher wurden ausschließlich atomare Stufen mit perfektem Lagenabstand d betrachtet. Wenn der Lagenabstand innerhalb einer Lage jedoch variiert, so wirkt sich dies auch auf das Verhalten bei einer $G(S)$ -Analyse aus. Bei konstantem d kann die Höhe, wie bisher geschehen, als δ -Distribution an der Stelle d_h beschrieben werden:

$$H(x = na_x, y = ma_y, z) = d \cdot \delta(z - d_h). \quad (2.47)$$

Geht man jedoch von einer Normalverteilung der h -ten Schicht um d_h aus, so verbreitert sich die Verteilung $H(z)$ an dieser Stelle und die δ -Distribution geht in eine GAUSSverteilung der Form

$$H(z) \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(z-d_h)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.48)$$

über, wobei die Standardabweichung σ die Breite der Verteilung beschreibt. Dadurch wird der Gitterfaktor aus Gleichung 2.46 zu

$$G_0^{\text{rough}}(K_\perp) = \left| \int dz \sum_h p_h \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(z-d_h)^2}{2\sigma^2}} \cdot e^{iK_\perp z} \right|^2 \quad (2.49)$$

$$= \left| \sum_h p_h \cdot e^{-\frac{\sigma^2 K_\perp^2}{2}} \cdot e^{iK_\perp d_h} \right|^2 \quad (2.50)$$

$$= e^{-\sigma^2 K_\perp^2} \cdot G_0^{\text{at}}(K_\perp), \quad (2.51)$$

wobei die Intensität der $G(S)$ -Kurve mit steigender Streuphase exponentiell abnimmt. Ein entsprechender Verlauf bei einem System mit drei offenen Lagen und Schwankungen in der Stufenhöhe d zeigt Abbildung 2.9.

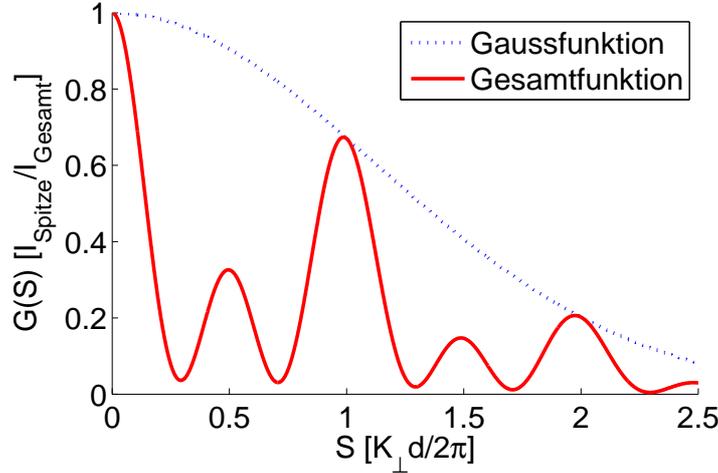


Abbildung 2.9: Theoretischer Verlauf der $G(S)$ -Kurve für eine Oberfläche mit drei offenen Lagen und Schwankungen in der Stufenhöhe d . Die sichtbaren Bedeckungen betragen $p_0=1/2$, $p_1=1/5$ und $p_2=3/10$. Die Intensität der periodischen Kurve nimmt durch die Überlagerung mit der GAUSSkurve exponentiell mit der Streuphase ab.

2.7. Laterale Rauigkeit

Vorerst wird eine Oberfläche betrachtet, die nur Stufen mit der Höhe einer Monolage aufweist. In der Gegenphase (halbzahliges S) ist der Gangunterschied zwischen zwei Stufen das $(m + \frac{1}{2})$ -fache der Wellenlänge, wobei $m \in \mathbb{N}$. Die Interferenz zweier Elektronenwellen an einer atomaren Stufe erfolgt daher destruktiv. Dies ermöglicht eine Projektion aller Schichten auf ein Zweischichtsystem (Abbildung 2.10). Für dieses System kann die Verbreiterung der Schulter nach den Referenzen [5, 9] durch

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}) = \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle \langle \Gamma_B \rangle} \frac{1}{[1 - \cos(aK_{\parallel})]} \left[\frac{(1 - \alpha)(1 - \beta)}{(1 - \beta\alpha)} + c.c. \right] \quad (2.52)$$

beschrieben werden. Dabei entsprechen

$$\alpha = \left\langle e^{iaK_{\parallel}\Gamma_A} \right\rangle_{\Gamma_A} = \sum_{\Gamma_A} P_A(\Gamma_A) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_A} \quad (2.53)$$

$$\text{und } \beta = \left\langle e^{iaK_{\parallel}\Gamma_B} \right\rangle_{\Gamma_B} = \sum_{\Gamma_B} P_B(\Gamma_B) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_B} \quad (2.54)$$

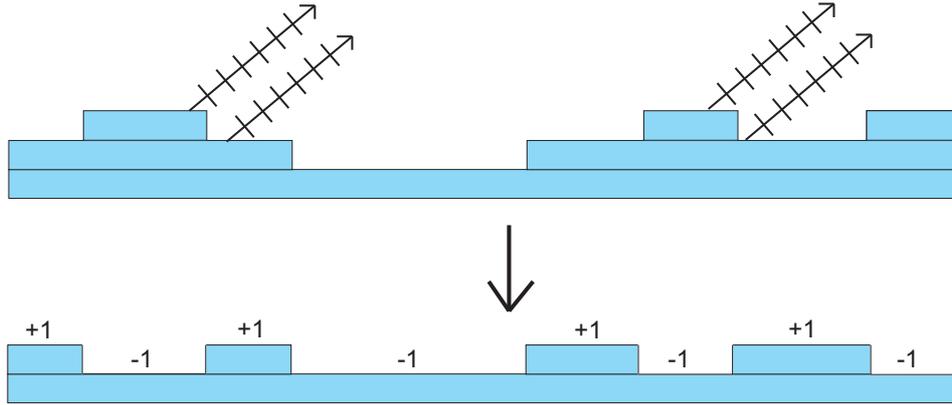


Abbildung 2.10: Projektion einer Oberfläche auf ein Zweischichtsystem bei halbzahlgiger Streuphase.

den Mittelungen über die mittleren Terrassenlängen der unteren ($\langle \Gamma_A \rangle$) und der oberen Schicht ($\langle \Gamma_B \rangle$). Diese ergeben sich wiederum aus den Terrassenlängenverteilungen $P_A(\Gamma_A)$ und $P_B(\Gamma_B)$. Gleichung 2.52 zufolge bleibt die Halbwertsbreite unabhängig von der Streuphase S konstant, während die Intensität des Schulterprofils anhand des Vorfaktors aus Gleichung 2.32 periodisch ab- und zunimmt.

Wenn hingegen kein Zweischichtsystem vorliegt und die Oberfläche extrem rau ist, so wird das Schulterprofil neben der Terrassenlängenverteilung durch eine Stufenhöhenverteilung $P_S(h)$ bestimmt (siehe Gleichungen 2.55 - 2.57). Im Grenzfall $\Delta \rightarrow \infty$ weist die mathematische Beschreibung des Profils eine ähnliche Struktur wie im Zweischichtsystem auf ([9]). Die Verbreiterung ergibt sich zu

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}, S) = \frac{1}{2 [1 - \cos(aK_{\parallel})]} \left[\frac{(1 - \beta_S)(1 - \beta_T)}{(1 - \beta_S \beta_T)} + c.c. \right] \quad (2.55)$$

mit den FOURIERtransformierten der Stufenhöhenverteilung

$$\beta_S = \sum_h P_S(h) e^{i2\pi S h} \quad (2.56)$$

und der Terrassenlängenverteilung

$$\beta_T = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) e^{iaK_{\parallel} \Gamma}. \quad (2.57)$$

An diesem Punkt verursacht Gleichung 2.56 eine Abhängigkeit des Schulterprofils von der Streuphase.

Nun wird eine **geometrische Terrassenlängenverteilung** angenommen, die sich dadurch kennzeichnet, dass die Wahrscheinlichkeit für Terrassen exponentiell mit deren Länge abnimmt. Mit $N = \langle \Gamma \rangle^{-1}$ als Normierungskonstante lässt sich die Verteilung durch

$$P_T(\Gamma) = N e^{-\frac{\Gamma}{\langle \Gamma \rangle}} \quad (2.58)$$

beschreiben. Wird darüber hinaus eine symmetrische Stufenhöhenverteilung $P_S(h)$ angenommen, so ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung 2.55 eine Verbreiterung der Schulter, die durch eine LORENTZfunktion

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}, S) \propto \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{\parallel})^2} \text{ mit } \kappa = \frac{1 - \beta_S(S)}{\langle \Gamma \rangle} \quad (2.59)$$

beschrieben werden kann. Dessen Halbwertsbreite ergibt sich zu

$$a\Delta K_{\parallel} = 2\kappa = 2 \cdot \frac{(1 - \beta_S(S))}{\langle \Gamma \rangle} \quad (2.60)$$

$$\approx 2 \cdot \frac{(1 - \cos(2\pi S))}{\langle \Gamma \rangle}. \quad (2.61)$$

Die Näherung von β_S mit einer Cosinusfunktion gilt, wenn ausschließlich Einfachstufen am Streuprozess beteiligt sind.

Im Experiment werden häufig die Abstände und Halbwertsbreiten in Prozent der BRILLOUIN-Zone (also in Einheiten des Abstandes zum nächsten Nachbarreflex im reziproken Raum) angegeben. Daher ist eine Umrechnung in die Einheit [%BZ] sinnvoll. Für die Halbwertsbreite aus Gleichung 2.61 ergibt sich durch die Umrechnung in Prozent BRILLOUIN-Zone:

$$\Delta \tilde{K}_{\parallel} = \Delta K_{\parallel} [\%BZ] = \frac{\Delta K_{\parallel}}{2\pi/a} \cdot 100 \%BZ = \frac{100 \%BZ}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Gamma \rangle}. \quad (2.62)$$

Analog zur G(S)-Analyse aus Kapitel 2.6 ist es möglich, die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streuphase darzustellen. Für sehr raue Oberflächen erhält man durch den oszillierenden Verlauf von H(S) Informationen über die laterale Rauigkeit (u. a. mittlere Terrassenbreite $\langle \Gamma \rangle$, Lagenabstand d) der Oberfläche.

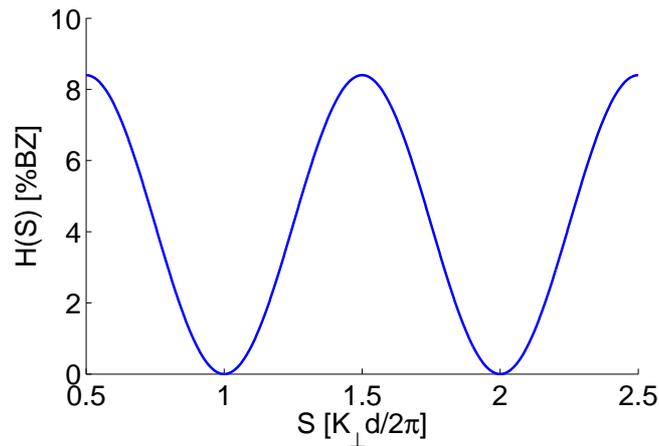


Abbildung 2.11: Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streuphase bei einer sehr rauhen Oberfläche.

Im Experiment beobachtet man entgegen der Theorie bereits bei endlichen Rautiefen Δ Variationen der Halbwertsbreite. Des Weiteren ist die zentrale Spitze bei extrem rauen Oberflächen nur in der In-Phase zu beobachten, während sie für alle anderen Phasen meist vollkommen verschwindet. Abbildung 2.11 zeigt einen exemplarischen Verlauf einer $H(S)$ -Kurve für eine sehr raue Oberfläche.

2.8. Mosaik

Mosaik sind kleine, gegeneinander verkippte Bereiche auf der Oberfläche eines Kristalls. Da die Atome hier nicht mehr auf den Gitterplätzen sitzen, müssen auch die Beugungsstangen im reziproken Raum den Kippwinkeln folgen. Dies bedingt eine Verbreiterung der Reflexe bei höheren Elektronenenergien, was in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt ist. Im Allgemeinen wird zwischen Mosaiken mit und ohne Vorzugsrichtung un-

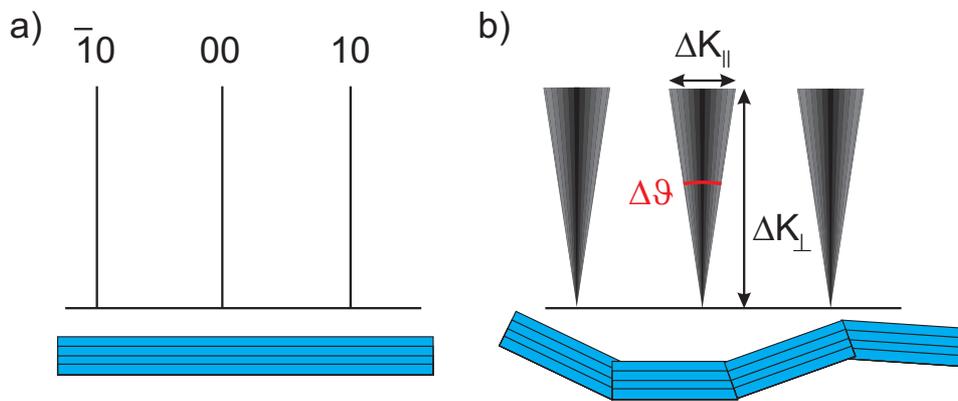


Abbildung 2.12: Darstellung einer idealen Oberfläche in a) und einer Oberfläche mit Mosaiken in b). Unten ist jeweils der Realraum, oben der reziproke Raum dargestellt. Entnommen aus [7].

terschieden. Da Mosaik mit Vorzugsrichtung in dieser Arbeit keine Anwendung finden, wird die Theorie auf die Beschreibung von Mosaiken ohne Vorzugsrichtung begrenzt. Im Falle der Mosaik ohne Vorzugsrichtung schwanken die Kippwinkel um 0° . Die Verbreiterung der Reflexe erfolgt isotrop, wie es in Abbildung 2.12 gezeigt wird. Die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\vartheta$ gibt anschaulich die Halbwertsbreite der GAUSSförmigen Mosaikwinkelverteilung an. Sie lässt sich nach Abbildung 2.12 durch

$$\frac{\Delta \vec{k}_{\parallel}}{2 \cdot |\vec{k}_{\perp}|} = \tan\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right) \approx \frac{\Delta\vartheta}{2} \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \quad (2.63)$$

berechnen. Die Näherung auf der rechten Seite kann für typischerweise sehr kleine Mosaikwinkel gemacht werden. Nach Einsetzen von Gleichung 2.10 und dem mittleren Teil von 2.62 in Gleichung 2.63 ergibt sich die Mosaikwinkelvarianz zu

$$\frac{\Delta\vartheta}{2} \approx \frac{2\pi \cdot \Delta \tilde{K}_{\parallel}}{a \cdot 100 \% BZ} \cdot \frac{d}{4\pi S} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} = \frac{d \Delta \tilde{K}_{\parallel}}{a \cdot 200 \% BZ \cdot S} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}. \quad (2.64)$$

Da der Lagenabstand d und der Reihenabstand a vom Material abhängen, ändert sich die Berechnung der Winkelvarianz entsprechend. Die Messungen in dieser Arbeit werden alle relativ zum Substrat (Si(111)) durchgeführt. Dafür wird die Sensitivität des SPA-LEED-Instrumentes auf die Einheitszelle des Substrats skaliert, wodurch die 100 %BZ den reziproken Abständen der Si(111)-Oberflächeneinheitszelle entsprechen.

Befinden sich auf der Oberfläche neben den Mosaiken auch Stufen, dann wird auch die zuvor in Kapitel 2.7 beschriebene $H(S)$ -Analyse von den Mosaiken beeinflusst. Um einen Gesamtbeitrag zum Verlauf von $H(S)$ zu erhalten, werden die Beiträge der Mosaiken und die der Stufen addiert:

$$\Delta\tilde{K}_{\parallel,Gesamt}(S) = \Delta\tilde{K}_{\parallel,Stufen}(S) + \Delta\tilde{K}_{\parallel,Mosaiken}(S). \quad (2.65)$$

Die Kombination der Gleichungen 2.62 und 2.64 ergibt die Halbwertsbreite

$$\Delta\tilde{K}_{\parallel,Gesamt}(S) = 100\%BZ \cdot \left[\frac{1}{\pi} \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Gamma \rangle} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \Delta\vartheta \cdot S \right]. \quad (2.66)$$

Dies bedeutet, dass die Mosaiken die Halbwertsbreiten in der $H(S)$ -Analyse linear vergrößern. Dies wird durch eine Ursprungsgerade mit der Steigung $\frac{3}{2\sqrt{2}} \Delta\vartheta$ beschrieben. Die Mosaikwinkelvarianz, also die Breite der Winkelverteilung lässt sich demnach relativ einfach aus dem Verlauf der Geraden bestimmen. Abbildung 2.13 zeigt einen exemplarischen Verlauf der $H(S)$ -Kurve für eine raue Oberfläche mit Stufen und Mosaiken.

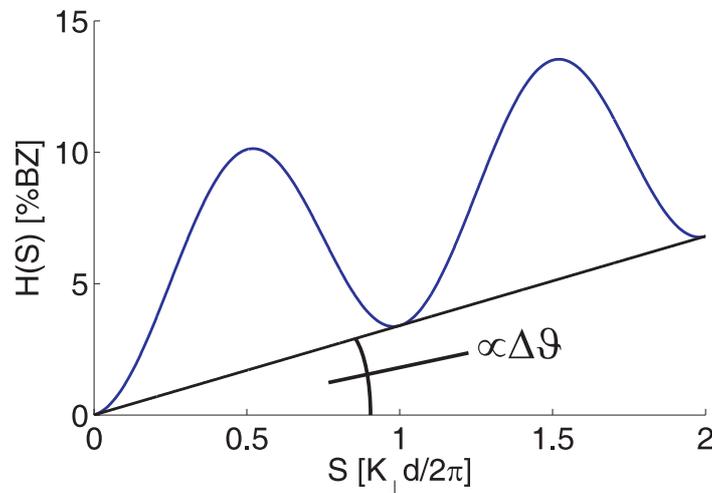


Abbildung 2.13: Theoretische $H(S)$ -Analyse für eine Oberfläche mit Stufen und Mosaiken.

2.9. Der AUGER-Effekt

Der AUGER-Effekt wurde 1925 von PIERRE VICTOR AUGER (*1899, †1933) entdeckt. Er bezeichnet einen strahlungslosen Übergang eines kernnahen Elektrons und die Emission eines anderen (AUGER-)Elektrons aus der Elektronenhülle eines Atoms und tritt

in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz auf. Die auf diesem Effekt basierende AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist heutzutage eine gängige Methode, um die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu bestimmen.

Beim AUGER-Effekt wird ein Atom durch externe Anregung, dies kann ein Röntgenphoton oder ein schnelles Elektron sein, ionisiert, indem zunächst ein kernnahes Elektron aus der Hülle herausgeschlagen wird. Infolge dessen rückt ein anderes Elektron von einer höheren Schale in den frei gewordenen Zustand. Die dabei überschüssige Energie kann entweder in Form eines Röntgenphotons abgegeben (Röntgenfluoreszenz) oder dazu genutzt werden, ein weiteres Elektron aus einem höheren Niveau als AUGER-Elektron zu emittieren. Im letzten Fall erfolgt der Übergang demnach strahlungslos.

Der Prozess wird auch als „innerer Photoeffekt“ bezeichnet, was mit der Vorstellung einhergeht, dass ein strahlender Übergang stattfindet, das Röntgenphoton jedoch innerhalb des Atoms eine erneute Ionisation hervorruft. Diese Vorstellung ist jedoch nicht korrekt, da die am AUGER-Effekt beteiligten Übergänge nicht mit den Auswahlregeln für optische Übergänge in Einklang zu bringen sind [10].

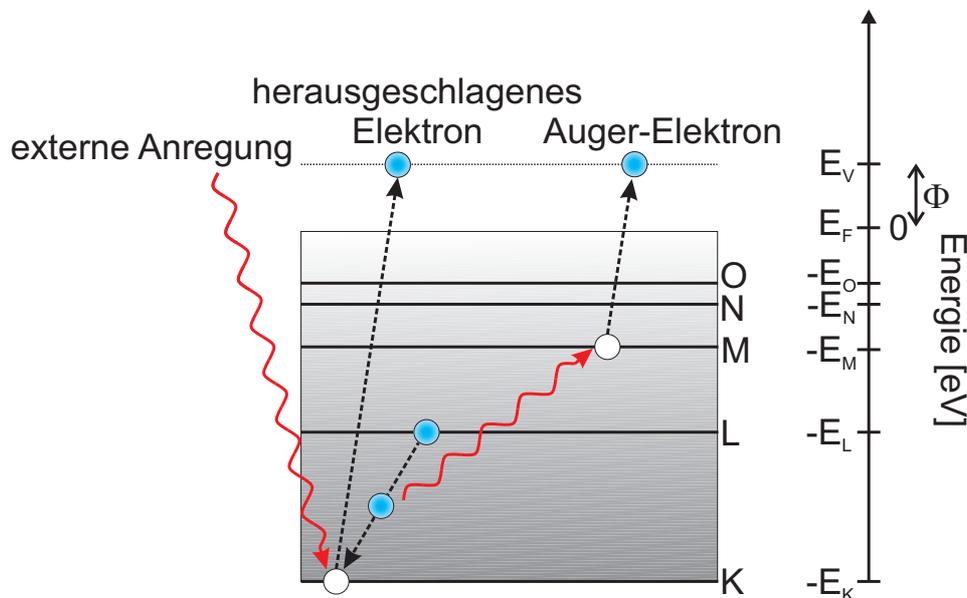


Abbildung 2.14: Energiebandschema zum AUGER-Effekt. Durch eine externe Anregung wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen und ein Elektron aus einer höheren Schale rückt nach. Die überschüssige Energie kann durch Emission eines Röntgenphotons (Röntgenfluoreszenz) oder durch Ausstoß eines weiteren (AUGER-)Elektrons abgegeben werden. Eingezeichnet sind die Energieniveaus der K-, L-, M-, N-, und O-Schale, sowie das FERMI-Niveau E_F , das Vakuumniveau E_V und die Austrittsarbeit $\Phi = E_V - E_F$. Entnommen aus [3].

Die Energie des AUGER-Elektrons ergibt sich gemäß Abbildung 2.14 zu

$$E_{KLM} = (E_K - E_L) - E_M - \Phi. \quad (2.67)$$

In der verwendeten Nomenklatur werden die Übergänge nach der Herkunft der beteiligten Elektronen benannt. In diesem Fall liegt ein KLM-Übergang vor. Wird im Gegensatz zu einem freien Atom ein Festkörper betrachtet, muss die Austrittsarbeit $\Phi = E_V - E_F$ mit berücksichtigt werden, wobei E_V das Vakuumniveau und E_F das FERMI-Niveau bezeichnen.

Die Energieniveaus sind charakteristisch für das jeweilige Atom, womit auch die Energie der AUGER-Elektronen materialspezifisch ist. Da diese unabhängig von der primären Anregungsenergie ist, ermöglicht sie die Identifizierung eines am AUGER-Effekt beteiligten Elements.

Da am AUGER-Effekt immer drei Elektronen beteiligt sind, tritt er bei allen Elementen außer Wasserstoff und Helium auf. Die Wahrscheinlichkeit für den AUGER-Effekt ist ordnungszahlabhängig. Der Effekt dominiert bei leichteren Elementen, wogegen bei schweren Elementen mit großer Wahrscheinlichkeit die Röntgenfluoreszenz auftritt. Auch die einzelnen Elektronenübergänge im Atom sind unterschiedlich wahrscheinlich. Dies führt dazu, dass bei einer quantitativen Analyse eines Spektrums element- und übergangsspezifische Sensitivitätsfaktoren berücksichtigt werden müssen.

3. Experimentelle Grundlagen

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer untersucht. Da eine einzige Pumpe den Druckbereich von 10^3 bis 10^{-11} mbar nicht abdecken kann, wird das Ultrahochvakuum in der Kammer durch ein mehrstufiges Pumpsystem erreicht. Der niedrige Druck ist notwendig, damit sich keine bzw. nur sehr geringe Verunreinigungen während der Untersuchungen auf der Probenoberfläche niederschlagen. Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschieberpumpe (Vorpumpe), einer Turbomolekularpumpe und einer Ionengetterpumpe mit Titansublimator.

Außerdem befinden sich neben verschiedenen Verdampfern eine SPA-LEED (Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction)-Apparatur (Kapitel 3.1) und ein AUGER-Elektronen-Spektroskop (Kapitel 3.2) in der Kammer, die zur strukturellen und chemischen Untersuchung der Probenoberfläche dienen.

Die Funktionsweise und Aufbau des Pumpsystems und der vorhandenen Druckmessröhren, sowie Informationen zu anderen Vakuumtechniken sind in [11] zu finden.

3.1. Das SPA-LEED-Instrument

Die Messungen in dieser Arbeit wurden unter anderem mit SPA-LEED durchgeführt. Sie stellt eine Weiterentwicklung der konventionellen LEED-Optik durch HENZLER et al. aus den achtziger Jahren dar. Neben der Analyse von Beugungsbildern und Reflexpositionen erlaubt SPA-LEED aufgrund seiner hochauflösenden Eigenschaften Analysen der Reflexprofile selbst. Dadurch erhält man genauere Informationen über die Morphologie und Struktur der Probenoberfläche.

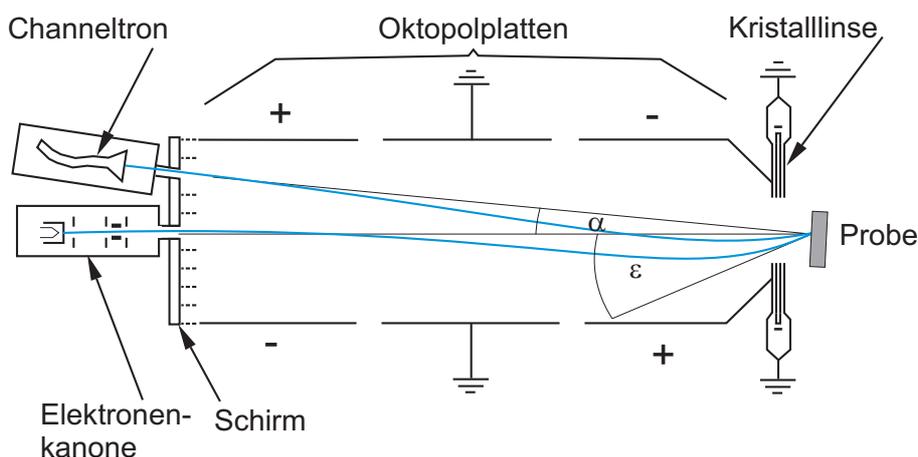


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur. Ein möglicher Strahlengang der Elektronen ist durch eine blaue Linie gekennzeichnet. Den Einfallswinkel des Elektronenstrahls gibt ϵ an, während α den Winkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron darstellt. Entnommen aus [7].

Das SPA-LEED-Instrument (Abbildung 3.1) besteht aus einer Elektronenkanone, einer Ablenkeinheit mit Linse und einem Detektor. Die Elektronenkanone setzt sich aus einem Wolframfilament als Kathode, einem WEHNELTZylinder, einer Anode, einer Linse und mehreren Blenden zusammen. Die Kathode liegt auf negativem Potential relativ zur Masse, wodurch die Elektronen zur Anode beschleunigt werden. Dieses Potential bestimmt die kinetische Energie der Elektronen und somit auch den Betrag des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i .

Um einen Elektronenstrahl mit möglichst kleinem Durchmesser („crossover“, [12]) zu erzeugen, werden die Elektronen mittels WEHNELTZylinder und Anode gebündelt. Bevor der Strahl die Elektronenkanone verlässt, passieren die Elektronen die aus zwei Teillinsen bestehende Kanonenlinse, die zunächst die Größe des Strahldurchmessers auf der Probe reguliert.

Hinter der Elektronenkanone passieren die Elektronen eine Ablenkeinheit, bestehend aus drei hintereinanderliegenden Oktopolen. Die Platten des mittleren Oktopols sind geerdet, während die vorderen und hinteren Platten jeweils eine wechselseitige Polung aufweisen. Durch diese Anordnung kann der Einfallswinkel ϵ des Elektronenstrahls auf der Probe verändert und durch kontinuierliche Spannungsänderung der gesamte k-Raum in lateraler Richtung abgetastet werden.

Hinter der Ablenkeinheit folgt, wie in Abbildung 3.1 zu sehen, die Kristalllinse, welche der Elektronenstrahl zweimal durchlaufen muss, bevor er auf die Detektorebene fokussiert wird. Dabei wird ein Abbildungsmaßstab von 1:1 gegenüber dem crossover angestrebt. Kristall- und Kanonenlinse müssen so eingestellt werden, dass die Linsenfehler minimiert werden und ein scharfes Bild in der Detektorebene entsteht. Der Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe beträgt dabei wenige Millimeter.

Bevor der Strahl in den Detektor gelangt, muss er einen Suppressor passieren, welcher Elektronen herausfiltert, die durch inelastische Stöße Energie verloren haben. Dies dient einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Der Detektor besteht aus einem Elektronenvervielfacher (Channeltron), der das Signal der eintreffenden Elektronen verstärkt. Die somit erzeugten elektrischen Impulse werden vom PC aufgenommen und mit dem Programm „SPA4“ ausgewertet. Dieses dient zur grafischen Auswertung der Daten und bietet im Wesentlichen zwei Anzeigemodi: Der erste (2D-) Modus bietet einen zweidimensionalen Schnitt durch den k-Raum, dessen Ebene senkrecht zu den Beugungsstangen steht. Somit entsteht ein Bild, das mit Beugungsbildern des klassischen LEED vergleichbar sind. Im anderen (1D-) Modus sind sogenannte „Linescans“ möglich, die das zweidimensionale Beugungsbild eindimensional abtasten und dabei die Intensität über $\vec{k}_{||}$ aufgetragen wird.

Der variable Einfallswinkel ϵ stellt den entscheidenden Unterschied zur LEED-Optik dar. Beim LEED wird ϵ konstant gehalten ($\epsilon = 0^\circ$) und die Intensität sämtlicher Elektronenwellen auf einem Schirm dargestellt. Die Schnittpunkte der EWALD-Kugel mit den Beugungsstangen geben die gestreuten Wellenvektoren \vec{k}_f an (siehe Abbildung 3.2 a)), bei denen Reflexe auftreten. Hingegen wird beim SPA-LEED der Winkel ϵ verändert, so dass sich der einfallende und gestreute Wellenvektor gleichermaßen im k-Raum drehen. Dies bedeutet, dass sich die gesamte EWALD-Kugel im reziproken Raum dreht und eine neue, größere Kugel entsteht, dessen Schnittpunkte mit den Beugungsstangen wieder-

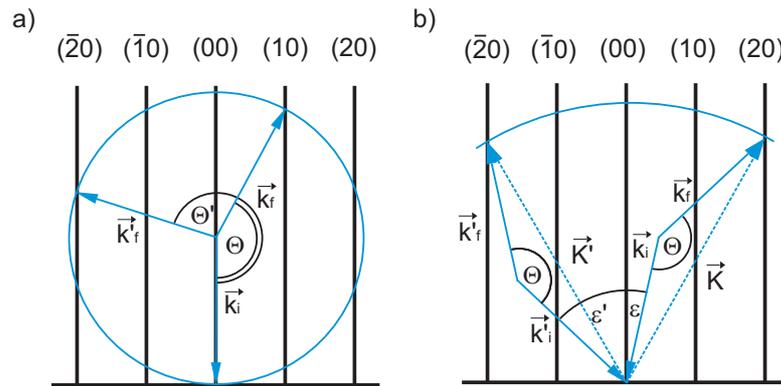


Abbildung 3.2: EWALD-Konstruktionen für a) die konventionelle LEED-Optik und b) die SPA-LEED-Optik. Hierbei sind \vec{k}_i und \vec{k}_i' die einfallenden Wellenvektoren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ϵ und ϵ' . Die Wellenvektoren der gestreuten Elektronen sind \vec{k}_f und \vec{k}_f' mit den resultierenden Streuvektoren \vec{K} und \vec{K}' . Die Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Wellenvektor sind mit θ und θ' bezeichnet. Entnommen aus [7].

um die Reflexpositionen angeben (Abbildung 3.2 b)). Bei gleicher Energie schneidet die Kugel also mehr Beugungsstangen, als die EWALD-Kugel beim konventionellen LEED. Dadurch wird ein größerer Abbildungsbereich erreicht.

3.2. Das AUGER-Elektronen-Spektroskop

Neben der Analyse durch SPA-LEED wird AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) verwendet, um Informationen über die chemischen Eigenschaften der Probenoberfläche zu erhalten. Das in dieser Arbeit verwendete AUGER-Elektronen-Spektroskop besteht aus einem nichtmagnetischen Gehäuse, einer Elektronenkanone, einem Zylinderanalysator und einem Detektor.

Die Elektronenkanone erzeugt einen Strahl von Primärelektronen, die Energien zwischen 1 keV und 5 keV besitzen. Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche entstehen, wie in Kapitel 2.9 beschrieben, AUGER-Elektronen mit elementspezifischen Energien. Diese durchlaufen daraufhin den Zylinderanalysator, der nach dem Prinzip des Geschwindigkeitsfilters arbeitet. Das innere Zylindergehäuse liegt wie die Probe auf Erdpotential, um einen feldfreien Raum zwischen Probe und Analysatoreintrittsöffnung und einen geraden Strahlengang in diesem Bereich zu erzeugen. Durch Anlegen einer Spannung zwischen innerem und äußerem Zylindergehäuse entsteht ein elektrisches Feld, in dem die Elektronen abgelenkt werden. Für jede Elektronenenergie gibt es eine Analysatorspannung, bei der die Elektronen passend abgelenkt werden, um durch die Austrittsöffnung in den Detektor zu gelangen (siehe Abbildung 3.3).

Durch Ändern der Analysatorspannung kann selektiv die Anzahl N der Elektronen einer bestimmten Energie E gemessen und ein Spektrum erstellt werden. Da die AES-Signale

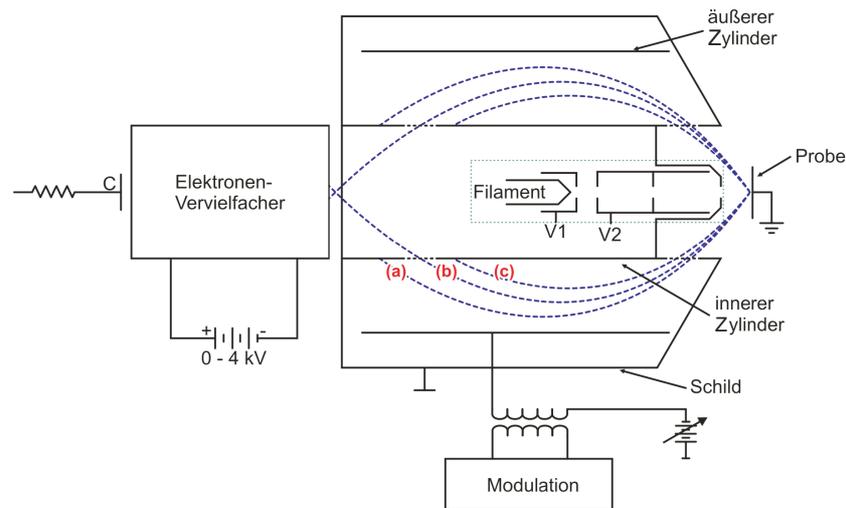


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer AES-Optik nach [13], bestehend aus Elektronenkanone, Zylinderanalysator und Detektor. Im Analysator sind drei mögliche Strahlengänge mit a) zu großer kinetischer Energie, b) passender Energie und c) zu geringer kinetischer Energie eingezeichnet. Entnommen aus [3].

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

4. Das Materialsystem

Die untersuchten Proben werden von IHP-Microelectronics in Frankfurt (Oder) hergestellt. Dabei wurde hexagonales Pr_2O_3 auf Si(111)-Wafer gebracht. Genauere Informationen zum Herstellungsverfahren kann aus [14] entnommen werden. Da hexagonales Pr_2O_3 bei Raumtemperatur an Luft nicht stabil ist, wurden die Wafer zusätzlich mit einer Schutzschicht aus amorphem Germanium bedeckt. Die Praseodymoxidschicht ist $(9,25 \pm 0,10)$ nm dick. Das Ge-Capping besitzt eine Dicke von $(8,46 \pm 0,14)$ nm. Die Schichtdicken wurden bei IHP-Microelectronics mittels X-Ray-Reflection (XRR) bestimmt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften der drei Materialien vorgestellt.

4.1. Das Substrat: Silizium(111)

Silizium ist ein Halbmetall der vierten Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 14 und kristallisiert in der Diamantstruktur (Abbildung 4.1 a)). Diese Struktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc) mit einer zweiatomigen Basis auf den Gitterplätzen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Anschaulich lässt sich die Diamantstruktur durch zwei fcc-Gitter beschreiben, die um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen zueinander verschoben sind. Die Gitterkonstante des Siliziumkristalls beträgt $5,43 \text{ \AA}$ [3] und die Schmelztemperatur liegt bei $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

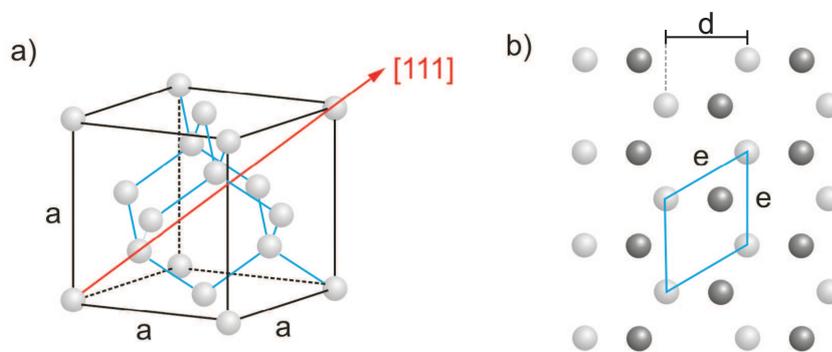


Abbildung 4.1: a) Dreidimensionale Einheitszelle des Siliziumkristalls (Diamantstruktur) mit rot eingezeichneter $[111]$ -Richtung und b) unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche mit blau eingezeichneter zweidimensionaler Einheitszelle. Die dunkel gefärbten Siliziumatome liegen eine Schicht unter den grau gefärbten Oberflächenatomen. Entnommen aus [7].

Die unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche besteht aus rhomboedrischen Einheitszellen, dessen Gitterkonstante $e = 3,84 \text{ \AA}$ und Reihenabstand $d = 3,33 \text{ \AA}$ betragen (siehe Abbildung 4.1 b)). Der Zustand dieser Oberflächenstruktur ist jedoch energetisch ungünstig,

da einige Atome nicht vollständig gebunden sind („dangling bonds“). Um in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen, findet daher eine Rekonstruktion der Oberfläche statt. Durch thermische Behandlung der Oberfläche bei Temperaturen von 380 °C - 950 °C entsteht eine Si(111)(7 × 7)-Überstruktur. Diese Struktur wurde 1985 von TAKAYANAGI erforscht (siehe Abbildung 4.2). Er beschreibt die Einheitszelle durch das DAS-Modell (**D**imer **A**datom **S**tacking-fault Modell), wonach die Oberflächeneinheitszelle aus neun Dimeren und zwölf beweglichen Adatomen besteht. In den ersten zwei Atomlagen besitzt sie insgesamt 102 Atome und weist in der linken Hälfte einen Stapelfehler auf (AaC statt AaB, siehe Abbildung 4.2 b)). Die Einheitszelle weist eine rhomboedrische Struktur auf und besitzt eine Gitterkonstante von $a = 27,19 \text{ \AA}$ [16]. Dies erklärt die (7 × 7)-Überstruktur, da die Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche siebenmal größer ist als die der unrekonstruierten. Durch die Rekonstruktion reduziert sich die Zahl der ungesättigten Bindungen von 49 auf 19 Bindungen pro Fläche der (7 × 7)-Einheitszelle [17]. Die (7 × 7)-Überstruktur ist daher sehr stabil.

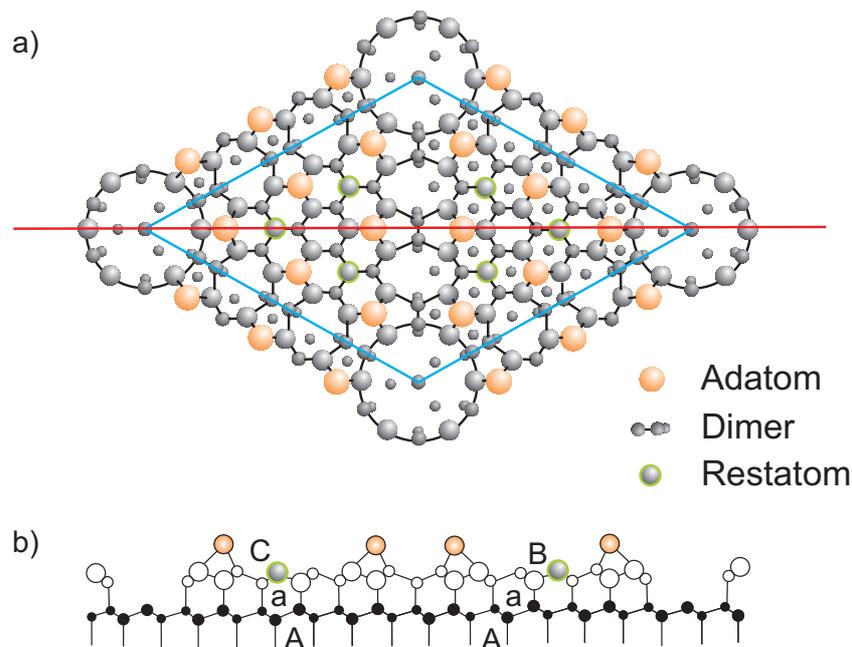


Abbildung 4.2: Rekonstruierte Si(111)(7 × 7)-Oberfläche: a) Aufsicht auf die Einheitszelle der (7 × 7)-Rekonstruktion, b) Schnitt senkrecht zur Oberfläche entlang der roten Linie. Entnommen aus [3].

4.2. Das Adsorbat: Praseodymoxid

Praseodym ist ein Element der Seltenen Erden mit der Ordnungszahl 59. Es besitzt eine Atommasse von 140,9 u und einen Schmelzpunkt von 931 °C. Da es sowohl dreifach

(Pr³⁺) als auch vierfach (Pr⁴⁺) oxidiert sein kann, bildet es vielfältige Oxide mit Stöchiometrien von PrO_{1,5} bis PrO₂ aus [18]. Die Praseodymoxide sind stark hygroskopisch und bilden an der Atmosphäre schnell Hydroxidverbindungen aus [19]. Ein Ausschnitt aus dem Phasendiagramm für Praseodymoxid in Abbildung 4.3 macht die Vielfalt der möglichen Phasen deutlich. Die Übergänge sind von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Trotz der verschiedenen Phasen lassen sich drei Basisstrukturen, das kubische PrO₂, das hexagonale Pr₂O₃ und das kubische Pr₂O₃ unterscheiden [20] (siehe Abbildung 4.4).

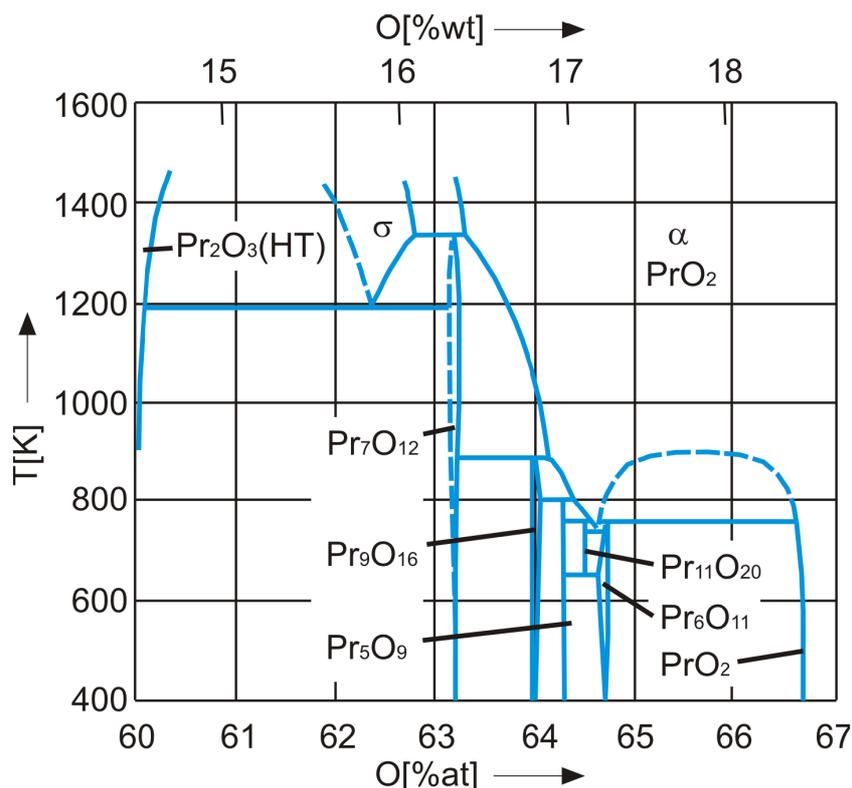


Abbildung 4.3: Partielles Phasendiagramm des Praseodymoxids. Dargestellt sind die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Sauerstoffgehalt O (% wt - Gewichtsanteil, % at - atomarer Anteil). Entnommen aus [3].

Das kubische PrO₂ bildet ein Fluoritgitter mit einer Gitterkonstanten von $a = 5,39 \text{ \AA}$ und besitzt vier Praseodym- und acht Sauerstoffatome pro Einheitszelle (Abbildung 4.4 a)). Aus dieser Struktur lassen sich die anderen Phasen mit der Stöchiometrie Pr₂O₃ herleiten, welche sich in drei Unterklassen unterteilen lassen: A-Typ (hexagonal), B-Typ (monoklin) und C-Typ (kubisch). Durch thermische Behandlung können diese Phasen ineinander überführt werden.

Das hexagonale Pr₂O₃ (A-Typ) besitzt zwei Praseodym- und drei Sauerstoffatome pro Einheitszelle (Abbildung 4.4 b)). Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,86 \text{ \AA}$ und $c = 6,01 \text{ \AA}$.

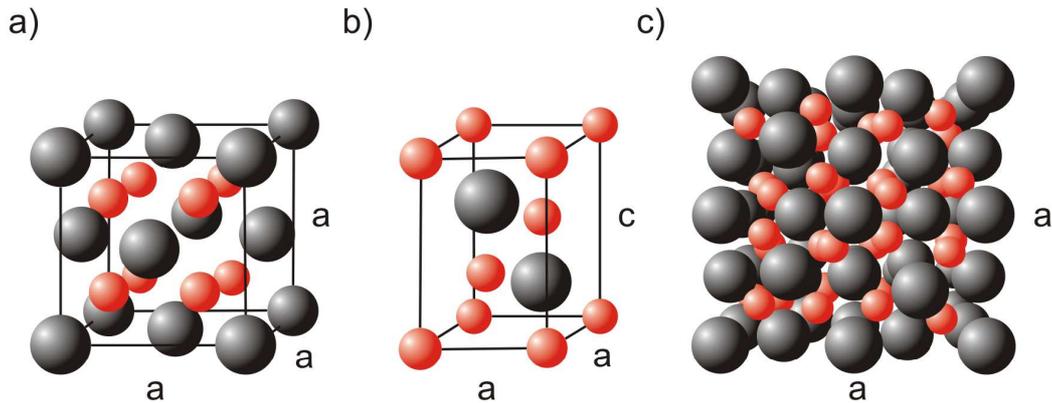


Abbildung 4.4: Einheitszellen des a) PrO_2 -kub, b) des Pr_2O_3 -hex und c) des Pr_2O_3 -kub. Entnommen aus [7].

Das kubische Pr_2O_3 (C-Typ) besitzt Fluoritstruktur, in der jedoch $\frac{1}{4}$ der Sauerstoffatome entfernt wurden (Abbildung 4.4 c)). Dadurch verschieben sich auch die Praseodymatome, was eine Verringerung der Symmetrie und damit eine Vergrößerung der Einheitszelle zur Folge hat. Diese umfasst 48 Sauerstoff- und 32 Praseodymatome und ist mit einer Gitterkonstanten von $a = 11,15 \text{ \AA}$ vergleichsweise groß.

4.3. Die Schutzschicht: Germanium

Germanium ist ein Halbmetall¹ der vierten Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 32 und besitzt eine Atommasse von 72,6 u. Neben Silizium zählt Germanium zu den klassischen Halbleitermaterialien und kristallisiert ebenfalls in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 5,65 \text{ \AA}$. Die Schmelztemperatur liegt bei 959 °C [15].

Elementares Germanium ist sehr spröde und bei Raumtemperatur an Luft sehr beständig. Germanium besitzt vier verschiedene Oxidationszustände: Ge^{1+} (Ge_2O), Ge^{2+} (GeO), Ge^{3+} (Ge_2O_3), Ge^{4+} (GeO_2). An der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre oxidiert Germanium hauptsächlich zu Germaniumdioxid ([21]):



Damit desorbieren durch starkes Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre auch hauptsächlich Germaniumdioxide vom verwendeten Material ([21]).

Die Germaniumschicht der in dieser Arbeit untersuchten Proben ist bei Raumtemperatur aufgedampft worden und somit amorph, da sie lediglich als Schutzschicht für das tiefer liegende Materialsystem aus Si(111) und Pr_2O_3 -hex dient.

¹ Germanium wird oft auch den Metallen zugeordnet. Da die Grenze zwischen Metall und Halbmetall jedoch nicht eindeutig definiert ist, kann die Zuordnung variieren.

5. Messergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen dargestellt und diskutiert. Im Folgenden werden die Desorption der Germaniumschicht und mögliche Folgen auf die darunterliegende Praseodymoxidschicht untersucht. Dafür werden die Proben in Sauerstoffatmosphäre geheizt, wobei der Sauerstoffpartialdruck, die Probentemperatur und die Dauer der Versuchsdurchführung variiert werden.

In Kapitel 5.1 sind die AUGER-Messergebnisse mit entsprechender Auswertung dargestellt. Darauf folgen die SPA-LEED-Ergebnisse in Kapitel 5.2 mit H(S)- und G(S)-Analysen der Profile. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 5.3 diskutiert und in Zusammenhang gebracht.

5.1. AUGER-Messungen

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche vor und nach der thermischen Behandlung zu erhalten, werden jeweils AUGER-Spektren aufgezeichnet (siehe Kapitel 2.9). Die Elektronenenergie beträgt bei allen Messungen 3 keV.

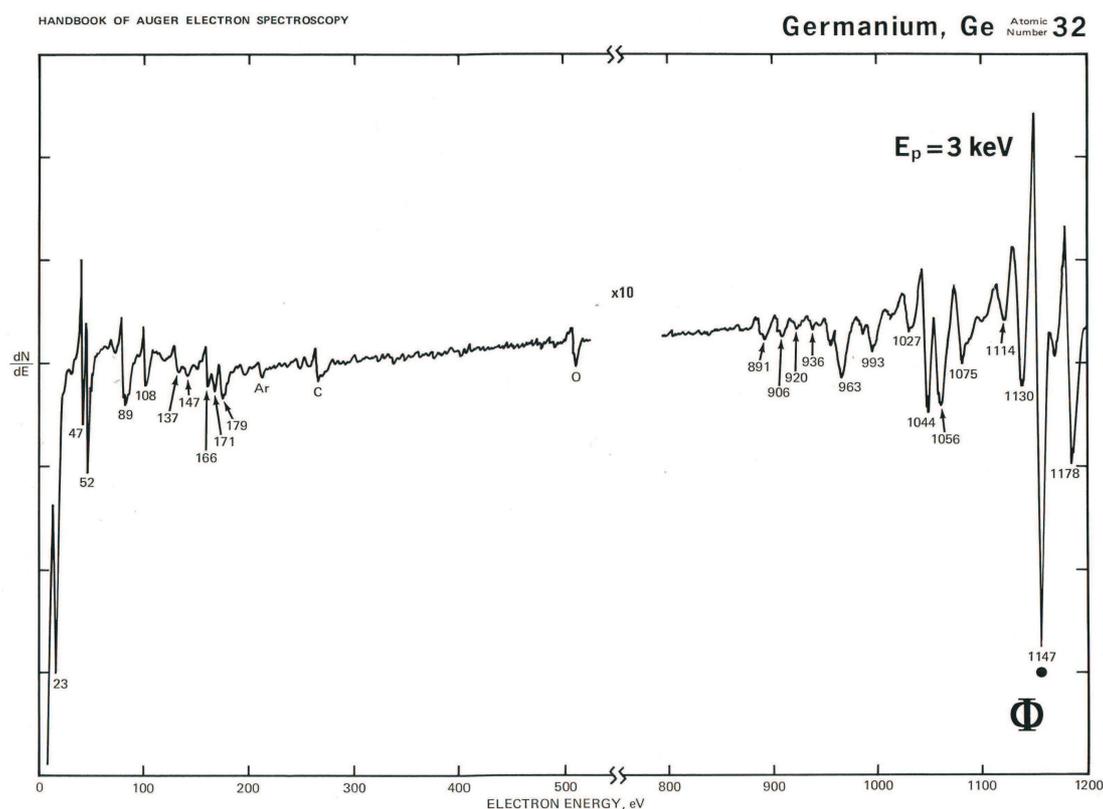


Abbildung 5.1: AUGER-Spektrum für Germanium bei $E = 3 \text{ keV}$. Entnommen aus [22].

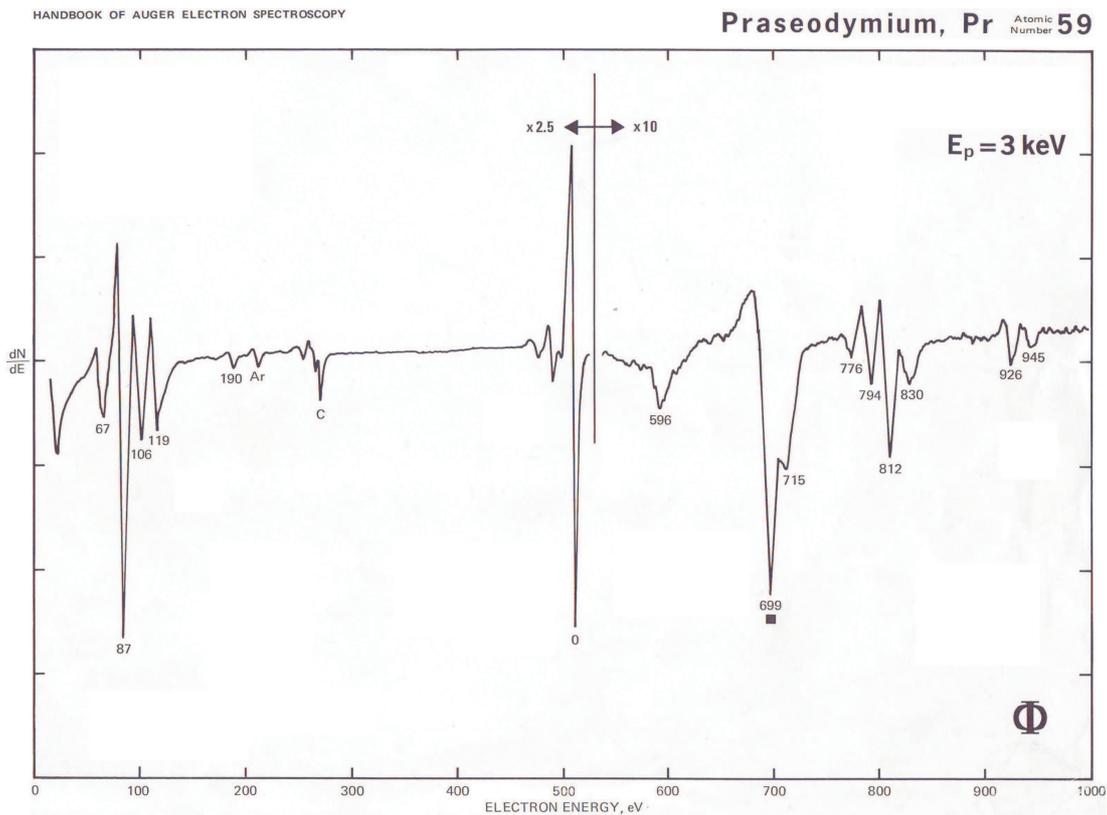


Abbildung 5.2: AUGER-Spektrum für Praseodym bei $E = 3 \text{ keV}$. Entnommen aus [22].

Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die Referenz-AUGER-Spektren für Germanium und Praseodym. Das charakteristische Signal für Kohlenstoff liegt bei 271 eV, das für Sauerstoff bei 503 eV ([22]). Auffällig ist, dass die Signale von Germanium bei 89 eV und 108 eV ziemlich nah an denen des Praseodyms bei 87 eV und 106 eV liegen. Die Auflösung des AUGER-Elektronen-Spektroskops reicht jedoch nicht aus, um diese Signale unterscheiden zu können. Aus diesem Grund dient in unseren Versuchen der Ge-Peak bei 52 eV zur Identifizierung des Germaniums, da dieser nicht von Praseodympeaks überlagert wird.

5.1.1. Temperatur- und druckabhängige Untersuchungen

Zunächst wird überprüft bei welchen Versuchsparametern (Sauerstoffpartialdruck und Proben temperatur) überhaupt Germanium von der Oberfläche desorbiert. Der Ausgangsdruck in der UHV-Kammer vor der thermischen Behandlung beträgt jeweils ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für die folgenden Angaben des Sauerstoffpartialdrucks dient ausschließlich der Gesamtdruck in der Kammer. Das Verhältnis von Sauerstoff zum Restgas in der Kammer konnte durch ein Massenspektrometer auf etwa $p_{\text{O}_2} : p_{\text{Restgas}} = 100 : 1$ bestimmt werden.

Es ist zu beobachten, dass auf allen Probenoberflächen Kohlenstoff vorhanden ist. Dessen Anteile weisen jedoch keinen festen Zusammenhang mit dem Sauerstoffpartialdruck

oder der Proben temperatur auf (Abbildung 5.3).

Da sich an der Atmosphäre Kohlenstoffverbindungen und Oxide auf der Probenoberfläche gebildet haben, welche die Germaniumschicht größtenteils bedecken, sind die Germaniumpeaks bei 47 eV und 52 eV der unbehandelten Probe in Abbildung 5.3 a) nur sehr schwierig zu erkennen.

Es hat sich ergeben, dass Germanium ab einer Temperatur von 350 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar von der Oberfläche desorbiert. Nach 60 min thermischer Behandlung kann man im AUGER-Spektrum bereits einen Praseodympeak bei 87 eV erkennen (Abbildung 5.3 b)). Demnach hat sich bereits ein Teil des Germaniums gelöst und das Praseodym kann vom AUGER-Elektronen-Spektroskop registriert werden. Ab einer Proben temperatur von 400 °C und einem minimalen O₂-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar konnte im AUGER-Spektrum beobachtet werden, dass sich die Intensität des Germaniumpeaks relativ zu dem Kohlenstoff- und Sauerstoffpeak mit der Zeit verringert. Außerdem wurden bereits intensivere Praseodympeaks sichtbar, was bedeutet, dass sich der Anteil an Germanium auf der Oberfläche verringert hat und nicht mehr als Schutzschicht für das Praseodymoxid dienen kann. Nach 60 Minuten Versuchsdauer war jedoch noch ein beträchtlicher Anteil an Germanium auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 5.3 c)). Daher wurde der Sauerstoffpartialdruck bei einer Proben temperatur von 400 °C auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht. Auch in diesem Fall desorbiert Germanium von der Probe. In Abbildung 5.3 d) ist kein Germaniumsignal mehr zu erkennen. Betrachtet man den Bereich zwischen 40 eV und 55 eV jedoch genauer, so ist noch ein schwaches AUGER-Signal bei 52 eV zu beobachten. Nach 60 Minuten ist demnach noch ein sehr geringer Anteil an Germanium auf der Oberfläche vorhanden.

Bei einer Temperatur von 500 °C desorbiert Germanium ab einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar (Abbildung 5.3 e)). Das AUGER-Spektrum zeigt nach dem Heizen ein stärkeres Germaniumsignal auf als bei der Messung bei 400 °C und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O₂-Partialdruck. Auch die Praseodympeaks sind noch nicht so ausgeprägt wie bei der vorigen Probe aus Abbildung 5.3 c). Der Sauerstoffpartialdruck scheint daher entscheidend zur Geschwindigkeit des Desorptionsvorgangs beizutragen.

Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Proben temperatur von 500 °C lässt sich nach einer Stunde kein Germaniumpeak mehr erkennen (Abbildung 5.3 e)). Demnach erfolgt nur in diesem Fall eine vollständige Desorption des Germaniums.

Eine mögliche Erklärung zu diesem Desorptionsvorgang lässt sich durch den Reaktionsvorgang aus Gleichung 4.1 beschreiben. Durch die Bereitstellung des Sauerstoffs bilden sich auf der Probe Germaniumoxide, die leichter, also bei niedrigeren Temperaturen, als reines Germanium von der Oberfläche desorbieren.

Die einzelnen Spektren zu den oben angesprochenen Proben sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Das „Rauschen“ zwischen den elementspezifischen Peaks ist auf eine sehr raue Oberfläche zurückzuführen. Diese entsteht zum einen dadurch, dass das Germanium in amorpher Form vorliegt und zum anderen, dass der Desorptionsvorgang nicht unbedingt gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche gleichzeitig stattfindet.

Des Weiteren erkennt man, dass der Anteil an Sauerstoff und die Intensitäten der Praseodymsignale mit steigendem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar größer werden. Diese Variation scheint einen stärkeren Einfluss auf die Desorption zu haben als die Erhöhung der Temperatur von 400 °C auf 500 °C.

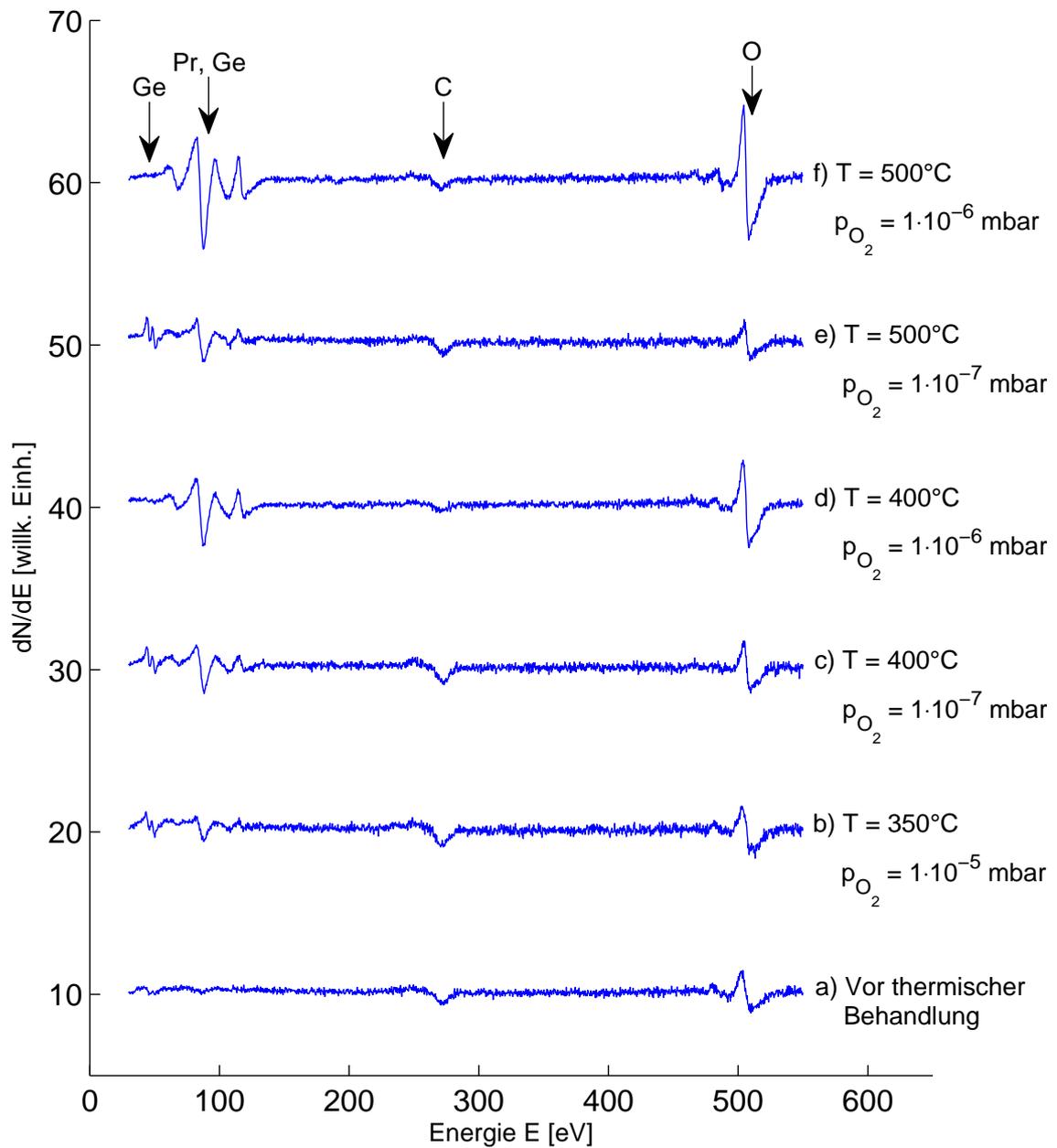


Abbildung 5.3: AUGER-Spektren vor der thermischen Behandlung in Sauerstoffatmosphäre der Probe in a) und für verschiedene Versuchsparemeter nach 60 min Versuchsdauer. Die Germaniumpeaks bei 47 eV und 52 eV der unbehandelten Probe in a) sind nur bedingt zu erkennen, da sich an der Atmosphäre Kohlenstoffverbindungen und Oxide gebildet haben, welche die Germaniumschicht größtenteils bedecken.

5.1.2. Zeitabhängige Untersuchungen

Zur weiteren Analyse der Desorption von Germanium wird dessen zeitliche Entwicklung betrachtet. Dafür werden zwei verschiedene Kombinationen der Probenparameter Temperatur und Sauerstoffpartialdruck verwendet: a) $T=400\text{ °C}$, $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ und b) $T=500\text{ °C}$, $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$. Diese sind die gleichen Parameter wie bei den Proben der Spektren aus Abbildung 5.3 c) und e), welche nach 60 Minuten den geringsten Anteil an Germanium aufwiesen. Um die zeitliche Entwicklung der Anteile verschiedener Materialien auf der Oberfläche zu untersuchen, werden alle 15 Minuten AUGER-Spektren aufgenommen und die Peak-to-Peak-Verhältnisse der charakteristischen Signale bestimmt. Dabei erfolgt die Betrachtung der Verhältnisse relativ zum Praseodym-Signal bei 87 eV. Dies ist sinnvoll, da sich die Praseodymschicht unterhalb der Germaniumschicht befindet und nach und nach freigelegt wird. Des Weiteren ist sie mit ca. 8,5 nm zu dick, um ein Si-Signal messen zu können.

Über die Analyse der Peak-to-Peak-Verhältnisse erhält man Informationen darüber, ob sich die Anteile des betrachteten Materials mit der Zeit vergrößern oder verringern. Für eine stöchiometrische Analyse wäre die Betrachtung der elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren und der zugehörigen Peaks notwendig. In dieser Arbeit werden die Sensitivitätsfaktoren nicht berücksichtigt, da die zugehörigen Signale von Germanium und Praseodym mit dem AUGER-Elektronen-Spektroskop nicht aufgelöst werden konnten. Dadurch ist eine exakte quantitative Analyse nicht möglich.

Die Spektren für die Probe mit $T=500\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Um eine bessere Auflösung der Praseodym- und Germaniumpeaks zu erreichen, wird der Bereich von 30 eV bis 140 eV näher betrachtet. Abbildung 5.5 zeigt die vergrößerten Spektren. In beiden Abbildung sind der Übersichtlichkeit halber die Spektren jeweils nach oben verschoben.

Für die andere Probe, die bei $T=400\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ behandelt wurde, sind die Spektren ähnlich. Aus diesem Grund sind sie nicht noch einmal explizit aufgeführt. Ein Unterschied ergibt sich jedoch dadurch, dass der Anteil an Germanium (Ge-Peak bei 52 eV) etwas langsamer abnimmt und dementsprechend die Ausbildung der Sauerstoff- und Praseodympeaks langsamer stattfindet. Zudem ist nach 90 min Versuchsdauer im Vergleich zu der Probe mit $T=500\text{ °C}$ noch ein sehr kleiner Anteil Germanium vorhanden. Insgesamt sind die beiden letzten Spektren jedoch kaum noch voneinander zu unterscheiden.

Die Spektren aus Abbildung 5.4 weisen bis auf die Probe vor thermischer Behandlung Praseodymsignale bei etwa 67 eV, 87 eV, 106 eV und 119 eV auf. Der Sauerstoffpeak bei 503 eV und das Kohlenstoffsignal bei 271 eV sind in allen Spektren zu erkennen. Die vergleichsweise kleinen Germaniumsignale können nur nicht bei dem letzten Spektrum aus Abbildung 5.4 e) registriert werden.

Bereits nach 15 Minuten ist das Germanium teilweise desorbiert, da die Praseodymsignale zwischen 67 eV und 119 eV sichtbar sind (Abbildung 5.5 a)). Diese werden im weiteren zeitlichen Verlauf nicht signifikant stärker. Ähnlich wie die Praseodymsignale ist der Sauerstoffpeak bereits nach 15 Minuten sehr stark ausgeprägt und vergrößert sich mit der Zeit nur geringfügig. Hingegen ist der Rückgang der Germaniumsignale bei

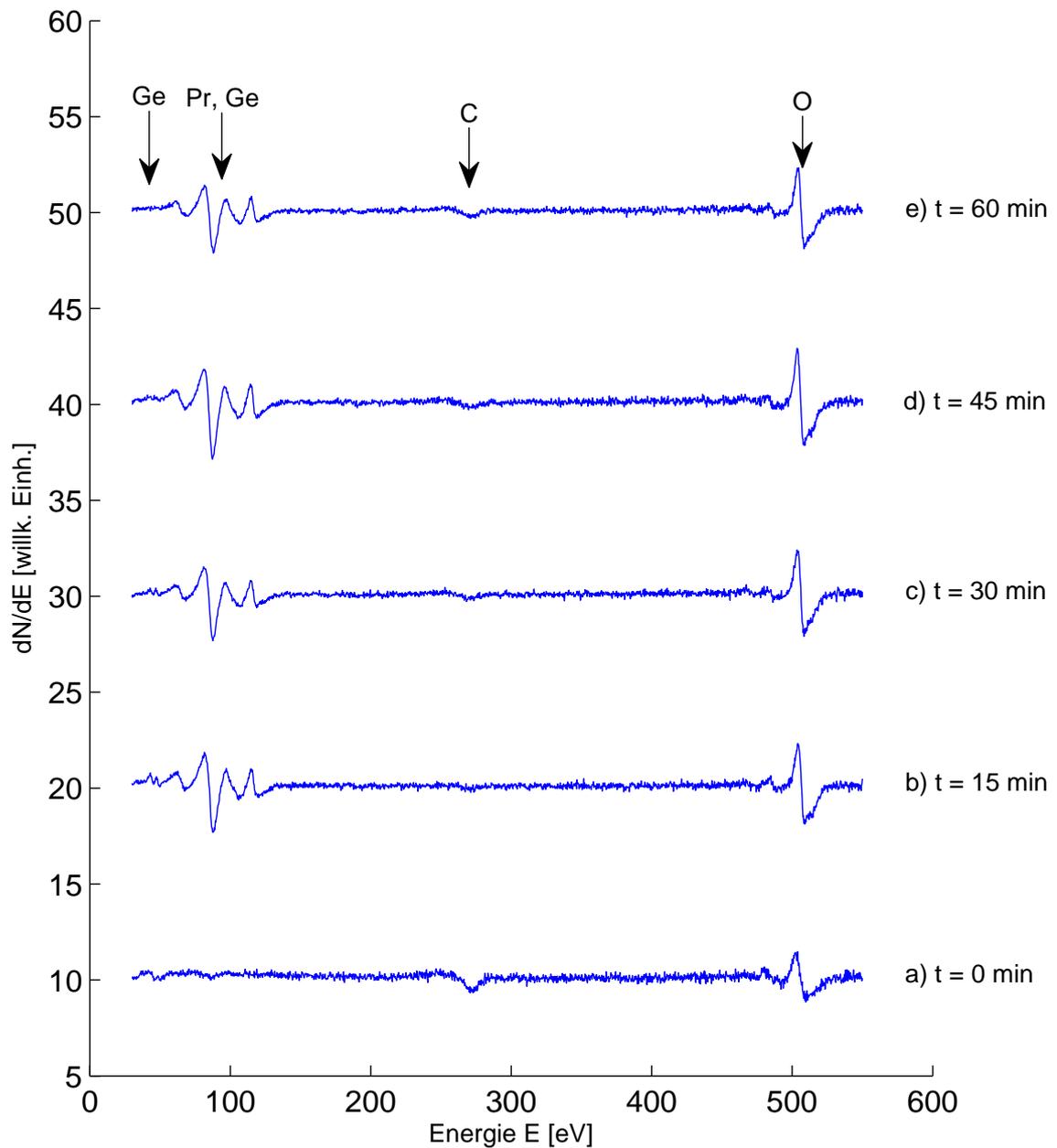


Abbildung 5.4: AUGER-Spektren für die Probe mit $T=500\text{ °C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ nach unterschiedlichen Versuchsdauern. a) zeigt das Spektrum vor thermischer Behandlung.

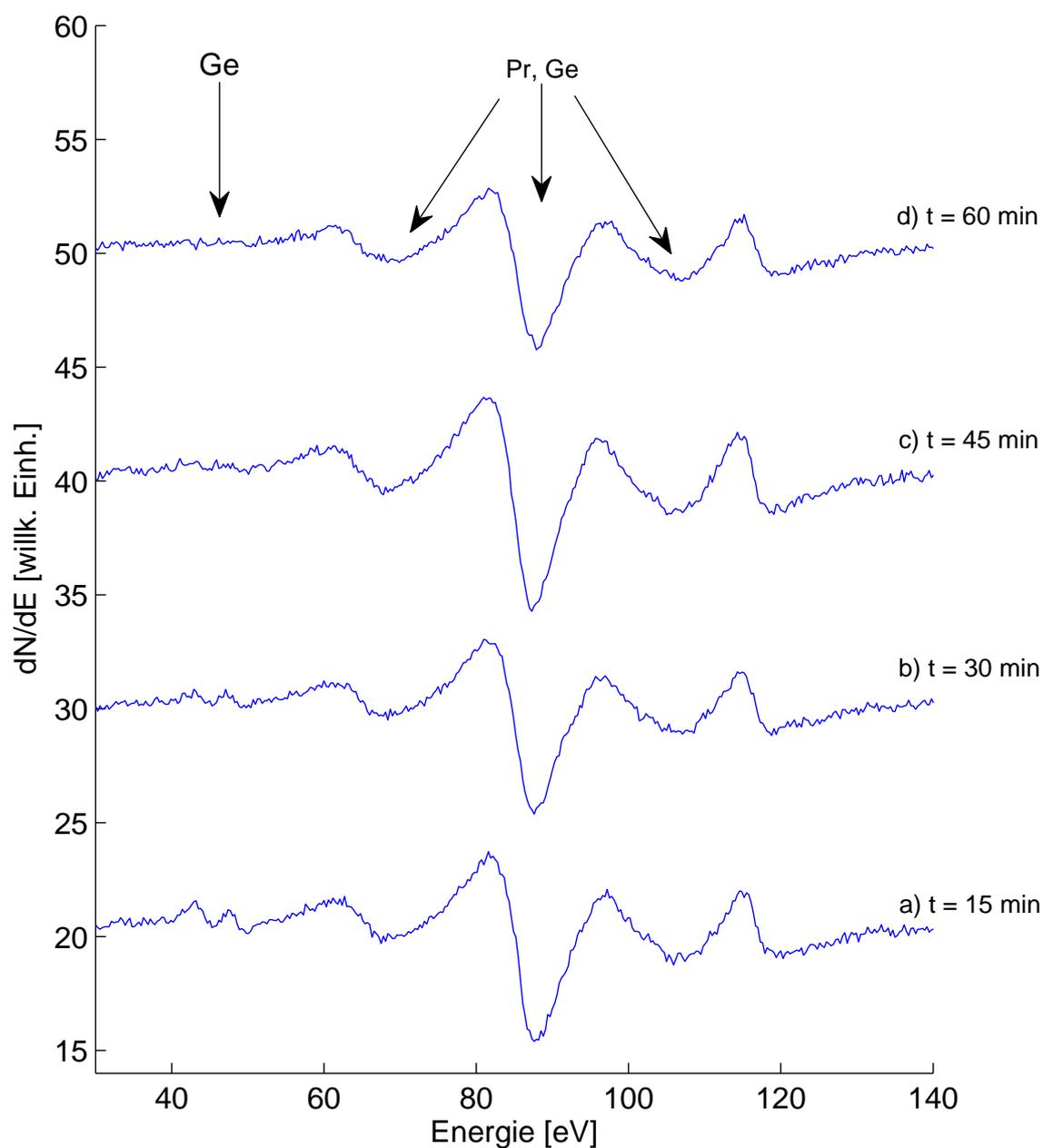


Abbildung 5.5: AUGER-Spektren im Bereich zwischen 30 eV und 140 eV für die Probe mit $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar nach unterschiedlichen Versuchsdauern.

47 eV und 52 eV mit der Zeit sehr gut beobachtbar. Während diese nach 15 Minuten noch am stärksten ausgeprägt sind, kann man sie nach 45 Minuten (Abbildung 5.5 c)) kaum noch erkennen. Nach einer Stunde ist das gesamte Germanium von der Probenoberfläche desorbiert (Abbildung 5.5 d)). Der Anteil an Kohlenstoff wird mit der Zeit etwas größer, was dadurch zu erklären ist, dass sich die Probe auch immer längere Zeit in der Kammer befindet und sich somit auch immer mehr Verunreinigungen anlagern können. Diese Verunreinigungen sind jedoch nicht so groß, dass die Probenoberfläche unbrauchbar für weitere Analysen ist.

Eine genauere Betrachtung durch die bereits angesprochene Analyse der Peak-to-Peak-Verhältnisse erfolgt in Abbildung 5.6. Bei beiden Proben sind vergleichbare Ergebnisse

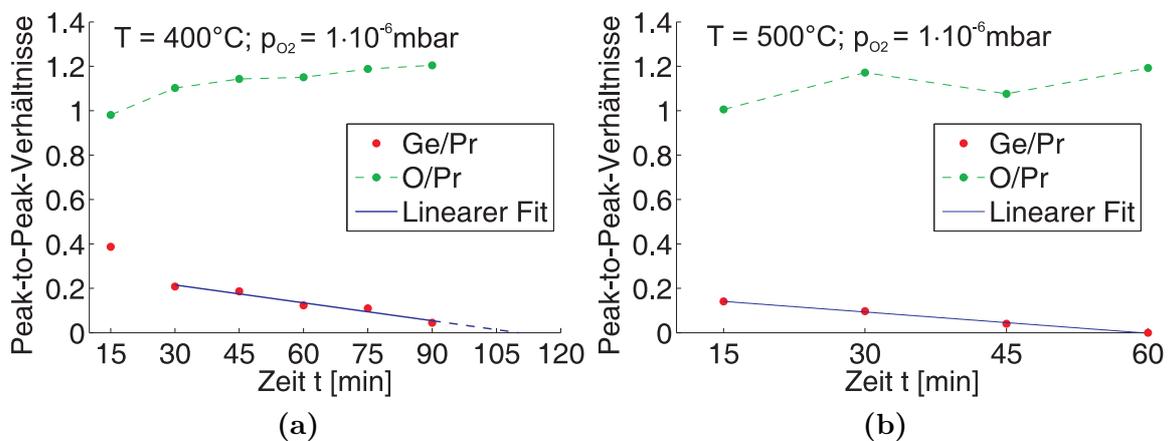


Abbildung 5.6: Peak-to-Peak-Verhältnisse des Ge-Peaks bei 52 eV und des O-Peaks bei 503 eV relativ zum Pr-Peak bei 87 eV im zeitlichen Verlauf. Der Verlauf des Verhältnisses Ge/Pr wird jeweils mit einer linearen Funktion angefitet (blau).

zu beobachten. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Praseodym nimmt bei beiden Proben mit der Zeit zu, während das Verhältnis von Germanium zu Praseodym abnimmt.

Die einzige Abweichung von dieser Tendenz ist bei der Probe mit $T=500^\circ\text{C}$ nach 45 Minuten zu erkennen. Dort ist das Verhältnis O/Pr geringer als bei der Messung zuvor. Dies lässt sich aber darauf zurückführen, dass sich die Probe zwischen der zweiten und dritten Messung (zwischen 30 und 45 min Versuchsdauer) über 2 Tage in der UHV-Kammer befand. Dabei konnten sich weitere Verunreinigungen auf der Oberfläche absetzen und die oberste Schicht teilweise bedecken. Da der Sensitivitätsfaktor von Sauerstoff ($S_{\text{O}}=0,5$) zehnmal so groß ist wie der des Praseodyms ($S_{\text{Pr}}=0,05$) ([22]), verringert sich bei gleichmäßiger Bedeckung auch die Intensität des Sauerstoffpeaks relativ zum Praseodymsignal. Als weitere Möglichkeit könnte ein Teil des Sauerstoffs als Oxid in Verbindung mit etwaigen Verunreinigungen beim Tempervorgang desorbiert sein.

Bis auf den ersten Messwert bei $t=15 \text{ min}$ erfolgt die Desorption bei der Probe, die bei 400°C behandelt wurde, linear mit der Zeit. Da die Proben an Luft transportiert wurden, ist eine teilweise Oxidation der Germaniumschicht denkbar. Germaniumoxide sind flüchtiger als reines Germanium, welches vor der Desorption erst mit Sauerstoff reagieren muss. Nach 15 Minuten scheint bei der Probe mit $T=400^\circ\text{C}$ noch ein Anteil an Ger-

maniumoxiden auf der Oberfläche vorhanden zu sein, was eine Abweichung des linearen Verlaufs erklären würde. Hingegen ist die Oxidschicht bei der Probe mit $T=500\text{ °C}$ nach gleicher Zeit bereits vollständig desorbiert.

Auf der Probe mit $T=400\text{ °C}$ befindet sich auch nach 90 min noch ein sehr geringer Anteil an Germanium. Nimmt man weiterhin einen linearen Verlauf für den Desorptionsvorgang an, so befände sich nach ca. 110 min kein Germanium mehr auf der Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich das Germanium in diesem Fall gar nicht vollständig von der Oberfläche löst, sondern sich eine Sättigung einstellt. Diese könnte dadurch bedingt sein, dass manche Anteile an Germanium stärker an der Grenzfläche (z. B. an Punktdefekten) gebunden sind, als der restliche Teil. In diesem Fall würde eine Temperatur von 400 °C nicht ausreichen, um das Germanium vollständig von der Oberfläche zu lösen. Die Probe mit $T=500\text{ °C}$ weist über alle Messwerte einen linearen Verlauf des Verhältnisses Ge/Pr auf. Nach 60 min erfolgt bei dieser Probe eine vollständige Desorption des Germaniums.

Die Messwerte des Verhältnisses Ge/Pr wird in beiden Analysen durch eine lineare Regressionsgerade der Form

$$I_{PtP}(t) = I_{PtP}^0 \cdot \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \quad (5.1)$$

beschrieben, wobei t_0 die Zeit angibt, nach welcher das Peak-to-Peak-Verhältnis den Wert 0 besitzt. Über die Steigung der linearen Funktion lässt sich die Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme durch

$$c = \left| \frac{dI}{dt} \right| = \frac{I_{PtP}^0}{t_0} \quad (5.2)$$

bestimmen. Bei der Probe, die bei 400 °C in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoffdruck getempert wurde, geht der erste Messwert nicht in die lineare Regression mit ein. Man erhält für die Geschwindigkeiten:

$$c_{400} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad c_{500} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Die Geschwindigkeit c_{500} ist damit etwa 18% größer als die der Probe, die bei 400 °C und gleichem Sauerstoffpartialdruck ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) getempert wurde.

5.2. SPA-LEED-Analysen

In diesem Kapitel werden die SPA-LEED-Untersuchungen des Praseodymoxids nach der Desorption des Germaniums, sowie entsprechende H(S)- und G(S)-Analysen dargestellt. Diese dienen der genaueren Beschreibung der Struktur des Praseodymoxids, welches nach der thermischen Behandlung nicht mehr von der Germanium-Schutzschicht bedeckt wird.

Bereits nach den ersten 15 Minuten thermischer Behandlung sind Beugungsreflexe erkennbar. Da die Intensität dieser Reflexe und das Beugungsbild sich mit längerer Behandlungszeit nicht signifikant ändern, reicht eine Betrachtung des Beugungsbildes und der Reflexprofile am Ende der thermischen Behandlung aus (siehe Abbildung 5.7).

Die Oberfläche vor der thermischen Behandlung zeigt keine kristalline Struktur. Dies war für das amorphe Germanium zu erwarten. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die beiden Beugungsbilder nach 15 min und 60 min thermischer Behandlung nicht wesentlich unterscheiden. In beiden 2D-Bildern sind zwischen den Hauptreflexen ((00)-, (10)-, ($\bar{1}0$)-Reflex etc.) sehr schwache und breite Nebenreflexe („streaks“) erkennbar. Diese Überstruktur ist bei der Oberfläche nach 60-minütiger Versuchsdauer etwas stärker ausgeprägt, als beim Beugungsbild nach 15 min (siehe Abbildung 5.7 c) und b)). Um diese Reflexe besser hervorzuheben und deren Intensität mit den Hauptreflexen vergleichen zu können, wird eine 1D-Aufnahme entlang der [10]-Richtung vorgenommen. Dabei wird der Bereich von -120 %BZ bis +120 %BZ über den ($\bar{1}0$)-Reflex, den zentralen (00)-Reflex und den (10)-Reflex abgetastet (siehe Abbildung 5.8).

Die ($\bar{1}0$)- und (10)-Reflexe sind in Abbildung 5.8 bei -100 %BZ bzw. +100 %BZ deutlich zu erkennen. Die Intensität des (00)-Reflexes ist am größten. Hingegen besitzen die sehr schwach ausgeprägten Reflexe der Überstruktur um -50 %BZ und +50 %BZ herum Intensitäten von 2 % bzw. 1 % verglichen mit dem zentralen Peak. Des Weiteren sind die Halbwertsbreiten dieser Reflexe mit etwa 20 %BZ im Vergleich zu den Hauptreflexen mit ca. 8 %BZ sehr groß. Dabei ist zu beachten, dass diese breiten Reflexe aufgrund der geringen Intensität nicht eindeutig angefitet werden konnten. Die Nebenreflexe unterscheiden sich nur schwach vom Untergrund des Beugungsbildes, wodurch eine Angabe der Halbwertsbreiten nicht exakt möglich ist. Die Tatsache, dass der Untergrund sehr groß ist, lässt sich auf eine raue Oberfläche zurückführen.

Aus den Halbwertsbreiten der Nebenreflexe lässt sich die mittlere Domänengröße

$$\langle \Gamma_D \rangle = \frac{2\pi}{FWHM[\text{\AA}^{-1}]} \quad (5.3)$$

abschätzen. Für die Probe mit $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ergibt sich eine mittlere Domänengröße von

$$\langle \Gamma_D^{500} \rangle \approx 19.2 \text{ \AA}.$$

Die Nebenreflexe können zum Einen auf eine (2×2) -Überstruktur oder zum Anderen auf eine (2×1) -Überstruktur mit drei Domänen zurückgeführt werden. Die Domänen sind

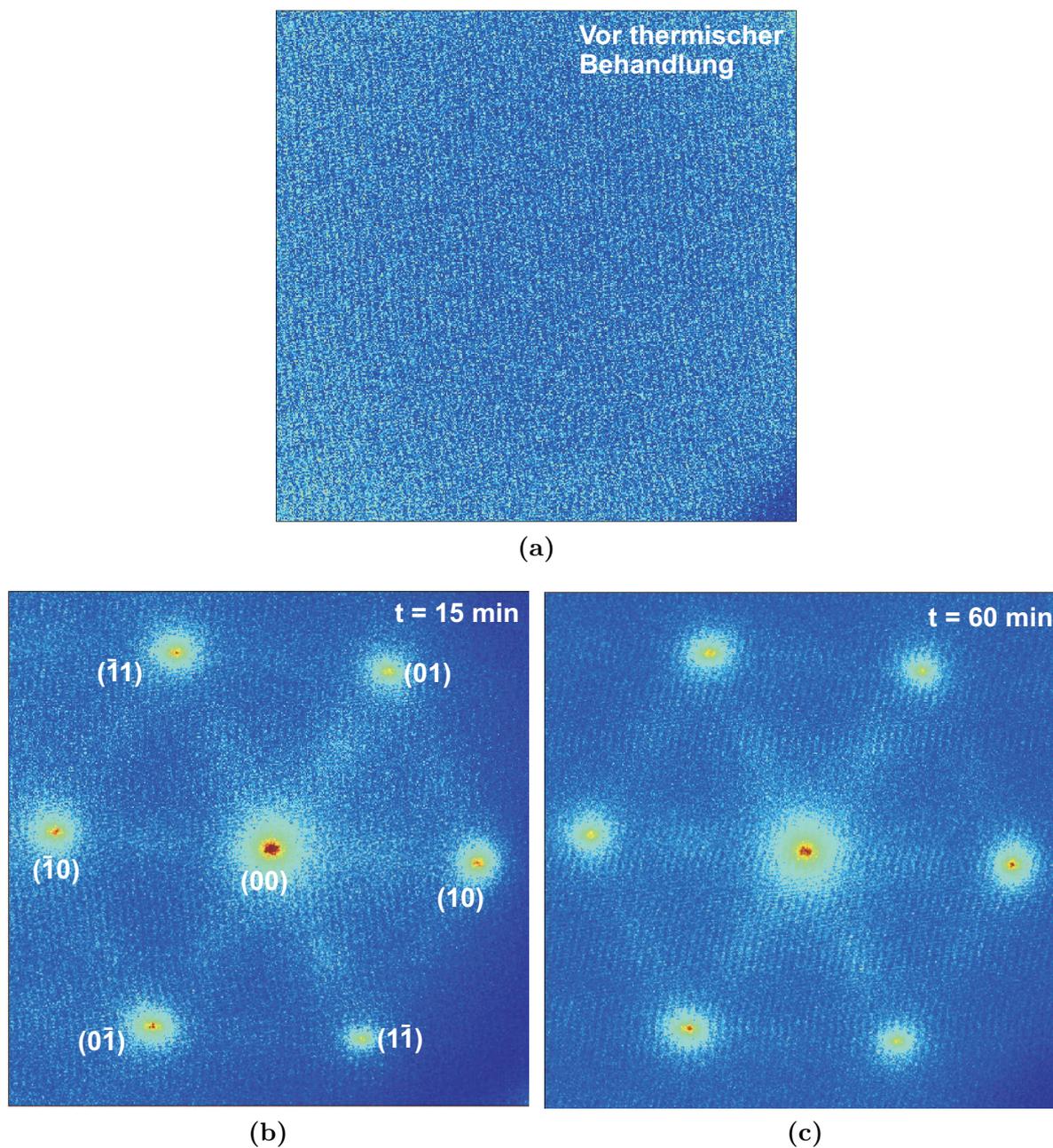


Abbildung 5.7: SPA-LEED-Beugungsbilder der Probenoberflächen bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Probentemperatur von $T = 500$ °C. Die Energie der Elektronen beträgt $E = 66,5$ eV.

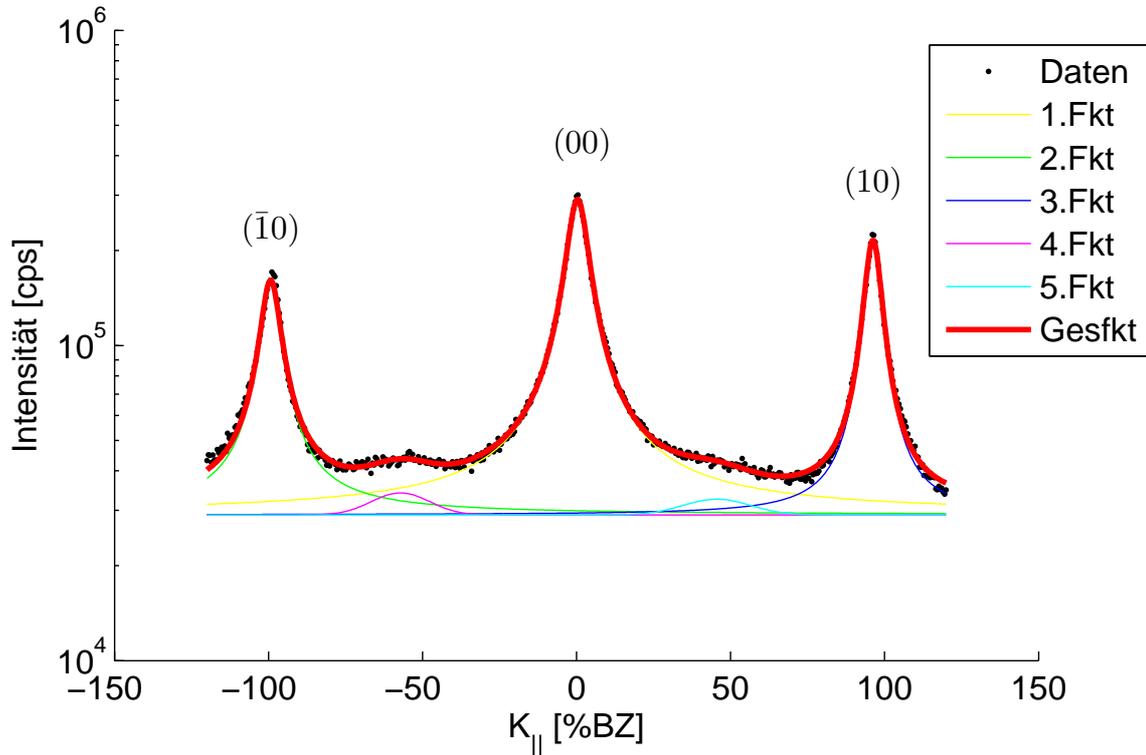


Abbildung 5.8: 1D-Aufnahme über 240 %BZ durch den $(\bar{1}0)$ -Reflex, den zentralen (00)-Reflex und den (10)-Reflex. Die Proben­temperatur beträgt 500 °C, der Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der 1D-Scan wird nach 60 min Versuchsdauer durchgeführt ($E = 66,5$ eV). Die Hauptreflexe werden durch die LORENTZfunktionen 1, 2 und 3 ange­fittet. Neben den Hauptreflexen sind Reflexe um -50%BZ und +50%BZ herum zu erkennen, die durch die GAUSSfunktionen 4 und 5 ange­fittet werden können. Die Gesamtfunktion in rot ergibt sich durch Addition der 5 einzelnen Funktionen. Die Ordinat­enachse ist logarithmisch skaliert. Man kann erkennen, dass der (10)-Reflex stärker ausgeprägt ist als der $(\bar{1}0)$ -Reflex.

dabei lateral um 60° zueinander verdreht, sodass die Positionen der Reflexe mit denen einer (2×2) -Überstruktur übereinstimmen. Um feststellen zu können, welche Struktur vorliegt, könnte man die Verbreiterung der Nebenreflexe auf mögliche Vorzugsrichtungen überprüfen. Sind die Nebenreflexe in Richtung der nächsten Nachbarreflexe stärker verbreitert als senkrecht dazu, so würde dies für die Annahme einer (2×1) -Überstruktur mit gegeneinander gedrehten Domänen sprechen. Die Intensität der Nebenreflexe ist jedoch so klein, dass eine solche Untersuchung nicht möglich ist.

Abbildung 5.9 zeigt die 2D-Beugungsbilder aller Proben nach durchgeführter thermischer Behandlung. Diese dauert 90 min bei der Probe mit $T=400$ °C und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar (Abbildung 5.9 a)) und 120 min bei der Probe mit $T=500$ °C und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-7}$ mbar (Abbildung 5.9 b)). Die thermische Behandlung bei $T=500$ °C und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoffpartialdruck dauert 60 min (Abbildung 5.9 c)).

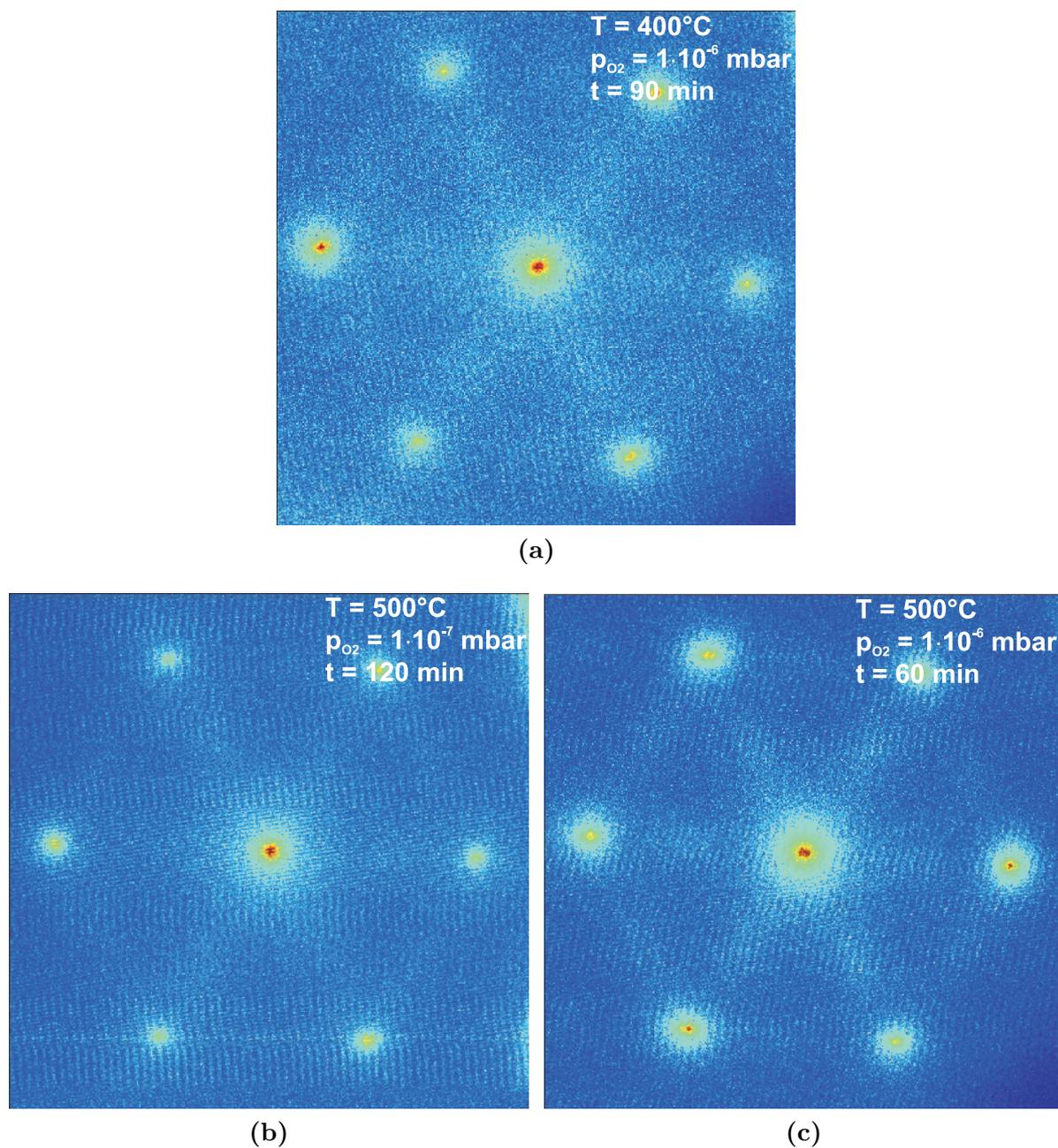


Abbildung 5.9: SPA-LEED-Beugungsbilder der Probenoberflächen nach thermischer Behandlung mit unterschiedlichen Versuchsparametern. Die Energie der Elektronen beträgt jeweils $E = 66,5 \text{ eV}$.

Bei allen drei Proben ist die angesprochene Überstruktur erkennbar. Zur Identifizierung der Rotationssymmetrie der ersten beiden Probenoberflächen werden die Intensitäten der (10)-, (0 $\bar{1}$)- und ($\bar{1}1$)-Reflexe gemittelt und mit den gemittelten Intensitäten der anderen drei Reflexe verglichen. Dadurch lässt sich ermitteln, ob es sich um drei- oder sechszählige Strukturen handelt. Für die Probe, die bei 400 °C und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar behandelt wurde, ergibt sich ein Verhältnis der Intensitäten von

$$I_{(10),(0\bar{1}),(\bar{1}1)} : I_{(01),(1\bar{1}),(\bar{0}\bar{1})} \approx 68490 \text{ cps} : 105320 \text{ cps}.$$

Für die Probe mit T=500 °C und $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-7}$ mbar erhält man

$$I_{(10),(0\bar{1}),(\bar{1}1)} : I_{(01),(1\bar{1}),(\bar{0}\bar{1})} \approx 58250 \text{ cps} : 82320 \text{ cps}.$$

In beiden Fällen deuten die Ergebnisse auf eine Dreizähligkeit des Beugungsbildes hin. Diese Struktur lässt sich möglicherweise auf eine kubische (111)-Oberfläche zurückführen. Um Aussagen über die Rotationssymmetrie des Beugungsbildes der Probe mit T=500 °C und $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar zu erhalten, werden 1D-Scans durch die Hauptreflexe durchgeführt. Den Linescan durch den ($\bar{1}0$)-, den zentralen (00)- und den (10)-Reflex zeigt Abbildung 5.8. Die anderen beiden 1D-Scans sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Durch Vergleich der Intensitäten der nächsten Nachbarreflexe ergibt sich, dass die (10)-, (0 $\bar{1}$) und ($\bar{1}1$)-Reflexe intensiver als die anderen drei Reflexe sind. Des Weiteren besitzen die drei schwächeren und die drei intensiveren Reflexe untereinander vergleichbare Intensitäten. Dies deutet erneut auf eine kubische Oberflächenstruktur hin.

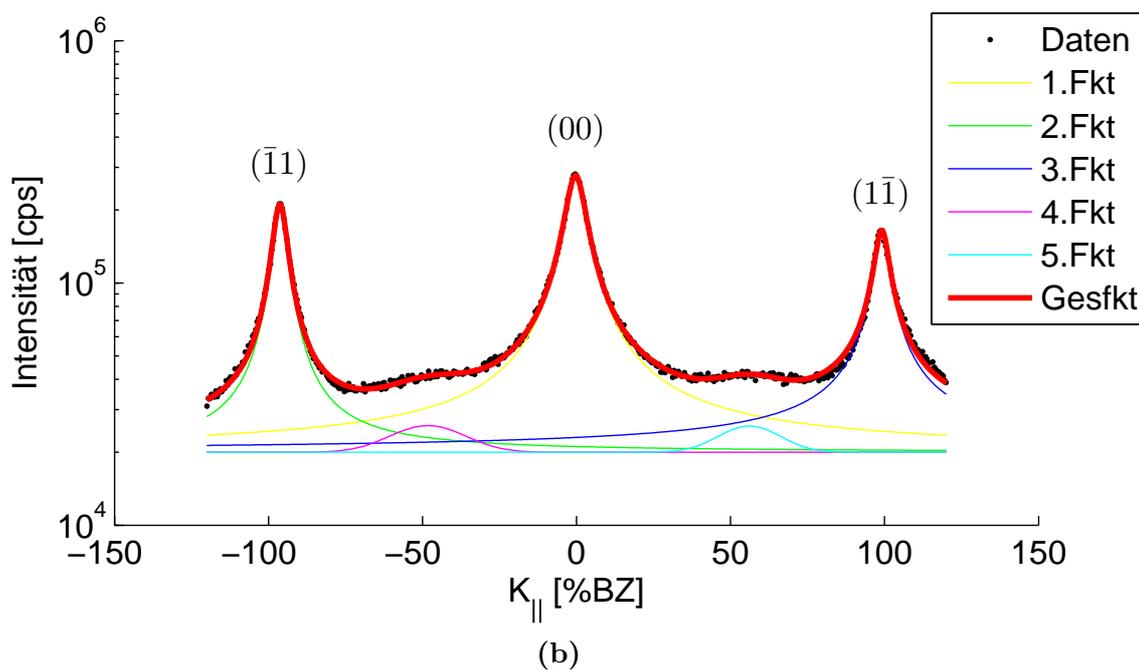
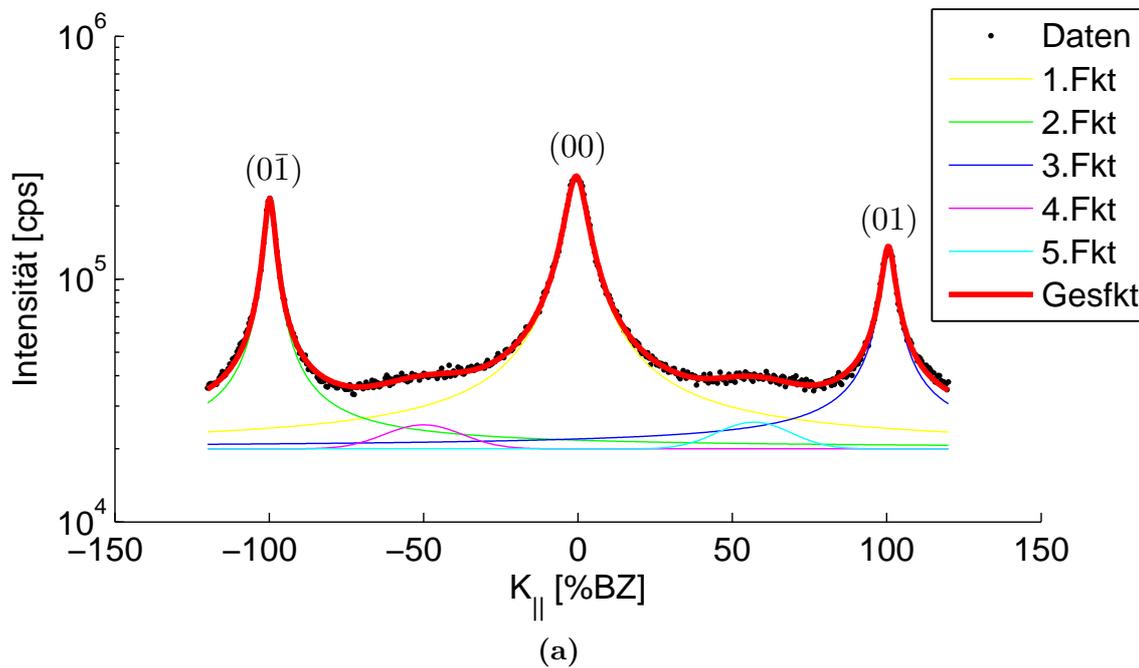


Abbildung 5.10: Linescans durch die Hauptreflexe der Probe, die bei $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2}=1\cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ behandelt wurde. Die Hauptreflexe werden durch LORENTZfunktionen (Funktionen 1, 2 und 3), die Nebenreflexe durch GAUSSfunktionen (Funktionen 4 und 5) angefitet. Die Energie der Elektronen beträgt jeweils $E = 66,5\text{ eV}$. Der $(\bar{1}1)$ - und $(0\bar{1})$ -Reflex ist stärker ausgeprägt als der (01) - und $(1\bar{1})$ -Reflex.

5.2.1. H(S)-Analyse

Um genauere Informationen über die Struktur des Praseodymoxids zu bekommen, wird die laterale Rauigkeit in Form einer H(S)-Analyse untersucht. Dafür wird die Halbwertsbreite (FWHM=Full Width Half Maximum) des zentralen (00)-Reflexes abhängig von der Elektronenenergie analysiert. Die Energie liegt bei den durchgeführten Messungen zwischen 46,8 eV und 111,5 eV.

Die Reflexprofile wurden mit dem für MATLAB geschriebenem Programm „Reflex-Fit“ angefitet ([7]). Dabei werden für die H(S)-Analysen keine festgelegten Funktionen (GAUSS- oder LORENTZfunktionen) verwendet. Die Grundfunktion ist $I(\kappa) = I_0 \cdot \frac{\kappa^{2\alpha}}{(\kappa^2 + x^2)^2}$. Dabei gibt κ die Halbwertsbreite an und x die Verschiebung. Wenn der Exponent α gegen unendlich läuft, so handelt es sich um eine GAUSSfunktion und wenn er gegen eins läuft, so spricht man von einer LORENTZfunktion. Die Profile werden für die H(S)-Analyse angefitet, indem kein Parameter der Funktion festgelegt wird. Ein Beispiel für den Fit eines Profils zeigt Abbildung 5.11. Die Halbwertsbreite des dargestellten Reflexes beträgt der Fitfunktion zufolge $\text{FWHM}_{\text{ex}} = 12,1 \text{ \%BZ}$. Es wurden insgesamt vier Proben

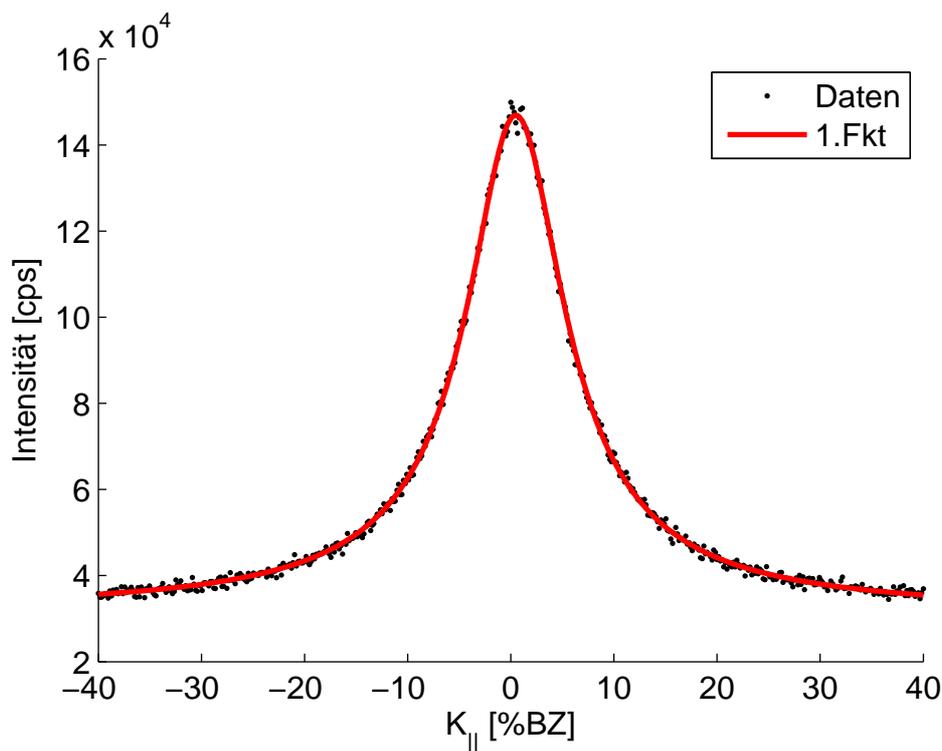


Abbildung 5.11: Fit des zentralen (00)-Reflexprofils mit einer Funktion bei einer Elektronenenergie von $E = 69,1 \text{ eV}$. Der Linescan läuft von -40 \%BZ bis $+40 \text{ \%BZ}$.

durch H(S)-Analysen untersucht: a) $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, b) $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, c) und d) $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Da der genaue Lagenabstand des untersuchten Praseodymoxids nicht bekannt ist, erfolgt die Analyse nicht in Abhängigkeit von der Streuphase, sondern von der Wurzel der Energie. Aus dieser

Darstellung lässt sich der Lagenabstand wiederum ermitteln. Der Verlauf der Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von $E^{1/2}$ ist für die verschiedenen Proben in Abbildung 5.12 dargestellt. Neben den Oszillationen der Halbwertsbreiten ist ein linearer Anstieg der Messwerte zu beobachten. Dieser lineare Verlauf wird in Abbildung 5.12 durch die hellblaue Gerade gekennzeichnet. In dunkelblau sind die nach Gleichung 2.66 angepassten Kurven dargestellt.

Für die Proben b), c) und d) wurden die Messwerte der Energien von 70,7 eV bis 91,8 eV (bzw. von $8,4 \text{ eV}^{1/2}$ bis $9,6 \text{ eV}^{1/2}$) nicht mit in die Analysen einbezogen, da die Intensitäten dieser Profile im Vergleich zum Untergrund sehr gering sind. Dadurch ist es nicht mehr möglich, die Reflexe sinnvoll anzufitten.

Vergleicht man die Proben untereinander, so treten bei der Probe a) stärkere Abweichungen von Messpunkten und Fit im Vergleich zu den anderen Proben auf. Diese Probe weist zusätzlich noch den größten linearen Anstieg auf. Bei den Proben b), c) und d) sind die Abweichungen zwischen Fit und Messpunkten von vergleichbarer Größe. Für die Proben c) und d), welche unter gleichen Bedingungen getempert wurden, gibt es lediglich beim ersten Minimum um $7 \text{ eV}^{1/2}$ herum jeweils Abweichungen der Halbwertsbreite zu kleineren Werten.

Die Resultate der H(S)-Analysen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

| Probe | T [°C] | pO ₂ [mbar] | t [min] | d [Å] | $\langle \Gamma \rangle$ [Å] | $\Delta\vartheta$ [°] |
|-------|--------|------------------------|---------|-----------------|------------------------------|-----------------------|
| a) | 400 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 90 | $6,31 \pm 0,11$ | 56 ± 76 | $2,29 \pm 0,15$ |
| b) | 500 | $1 \cdot 10^{-7}$ | 120 | $6,12 \pm 0,04$ | 64 ± 17 | $1,22 \pm 0,05$ |
| c) | 500 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 60 | $6,12 \pm 0,04$ | 52 ± 12 | $1,06 \pm 0,06$ |
| d) | 500 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 60 | $6,17 \pm 0,07$ | 71 ± 43 | $1,19 \pm 0,08$ |

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse für die verschiedenen Proben.

Im Anhang wird beschrieben, wie die Fehlergrenzen der Messwerte bestimmt wurden. Der Lagenabstand d ist für die drei Proben b), c) mit jeweils $6,12 \text{ Å}$ und d) mit $6,17 \text{ Å}$ von vergleichbarer Größe. Allein der Lagenabstand der ersten Probe weicht mit $6,31 \text{ Å}$ stärker von denen der anderen Proben ab. Die mittleren Terrassenbreiten $\langle \Gamma \rangle$ sind für alle Proben sehr unterschiedlich. Während die Probe c) mit 52 Å die kleinste mittlere Terrassenbreite aufweist, ist diese für die unter gleichen Bedingungen behandelte Probe d) mit 71 Å am größten. Daher lässt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen den Versuchsparametern und den mittleren Terrassenbreiten herstellen. Der Fehler $\Delta \langle \Gamma \rangle$ der ersten Probe ist größer als der Wert selbst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Abweichung der Messwerte vom Fit bei dieser Probe am größten ist. Dadurch ergibt sich auch ein größerer Messfehler. Die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\vartheta$ ist für die Probe a) mit $2,29^\circ$ am größten. Für die anderen drei Proben liegen diese im Bereich zwischen $1,06^\circ$ (c) und $1,22^\circ$ (b)).

Zwar lassen sich die Messdaten hinreichend gut durch Gleichung 2.66 anpassen, jedoch ergibt sich hierbei für die Proben a) und b) ein negativer Ordinatenachsenabschnitt. Bei der Probe a), die auf 400°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ge-

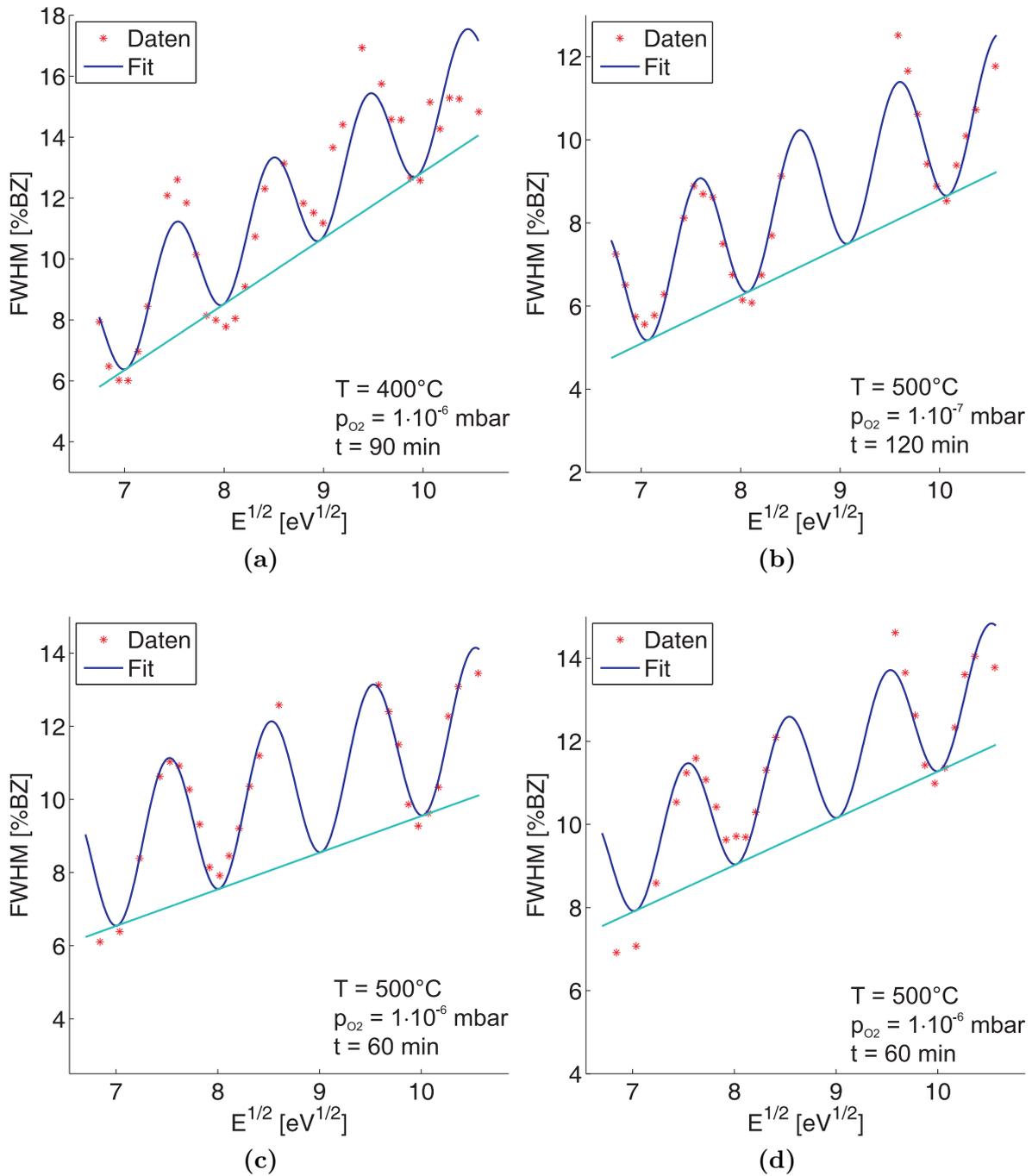


Abbildung 5.12: Halbwertsbreiten der angepassten Reflexprofile gegen $E^{1/2}$. In dunkelblau sind die nach Gleichung 2.66 angepassten Kurven dargestellt. Die hellblauen Geraden kennzeichnen den linearen Anstieg der Oszillationen. In a) treten stärkere Abweichungen von Fit und Messpunkten auf. In b), c) und d) werden Messpunkte von $8,4 \text{ eV}^{1/2}$ bis $9,6 \text{ eV}^{1/2}$ nicht berücksichtigt.

heizt wurde, liegt der Achsenabschnitt bei $\text{FWHM}_0^{(a)} = -8,8\% \text{BZ}$. Bei der Probe b), die auf 500°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar getempert wurde, beträgt er $\text{FWHM}_0^{(b)} = -3,0\% \text{BZ}$. Bei den anderen beiden Proben geht die lineare Funktion jeweils durch den Ursprung. Aus dem Ordinatenachsenabschnitt lässt sich die Mosaikgröße $\langle \Gamma_M \rangle$ durch $\text{FWHM}_0 \propto a / \langle \Gamma_M \rangle$ ermitteln. Die Ergebnisse für die Domänengrößen sind demnach physikalisch nicht sinnvoll und werden deshalb nicht in Tabelle 5.1 angegeben.

5.2.2. G(S)-Analyse

Die Untersuchung der vertikalen Rauigkeit erfolgt durch die G(S)-Analyse, in der das Verhältnis der integralen Intensitäten der zentralen Spitze zur Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie betrachtet wird. Der Analyse wird ein 3-Lagen-Modell zugrunde gelegt (siehe Kapitel 2.6). Dabei werden die gleichen Proben a) - d) aus Kapitel 5.2.1 mit den dazugehörigen Reflexprofilen analysiert. Der Fit erfolgt in diesem Fall durch drei LORENTZfunktionen unterschiedlicher Halbwertsbreite (Abbildung 5.13).

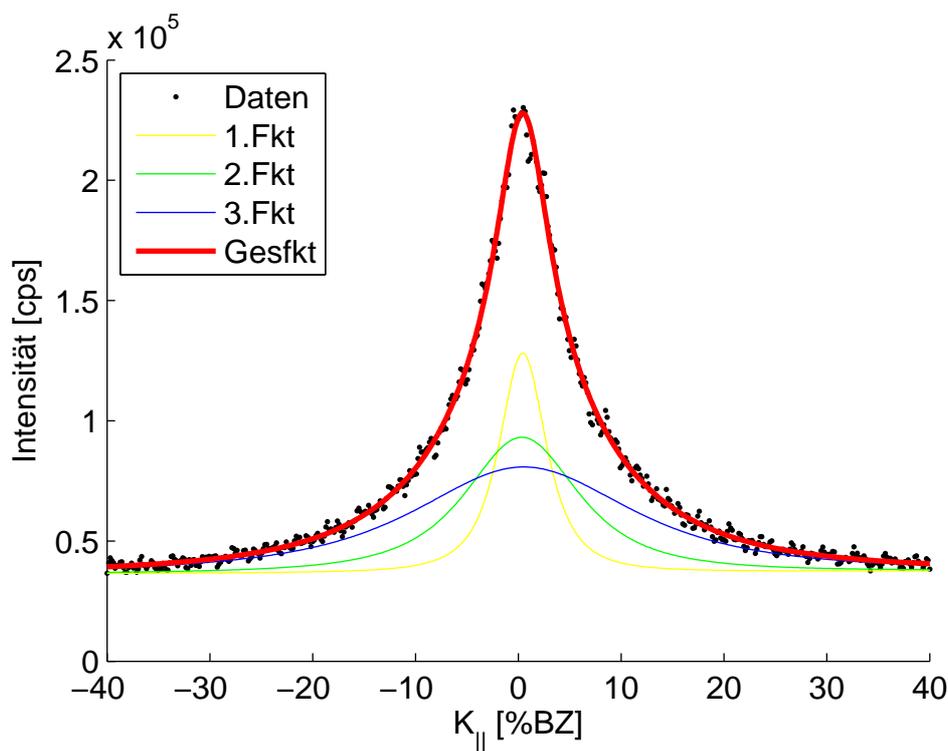


Abbildung 5.13: Fit des zentralen (00)-Reflexprofils mit 3 LORENTZfunktionen bei einer Elektronenenergie von $E = 65,8 \text{ eV}$. Der Linescan läuft von $-40\% \text{BZ}$ bis $+40\% \text{BZ}$.

Die erste Funktion stellt mit einer Halbwertsbreite von $5,4\% \text{BZ}$ die zentrale Spitze dar. Die beiden Schulterprofile besitzen je nach Probe Halbwertsbreiten von $11,0\% \text{BZ}$ bis

13,0 %BZ und von 24,0 %BZ bis 26,4 %BZ. Der Verlauf der Intensitäten der breiteren Schulter und der zentralen Spitze in Abhängigkeit von $E^{1/2}$ ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Kurven phasengleich oszillieren und ihre Extrempunkte bei gleichen Werten liegen. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass die breitere Schulter auf kleine Defekte an der Oberfläche (z. B. Punktdefekte) und nicht auf atomare Stufen zurückgeführt werden kann.

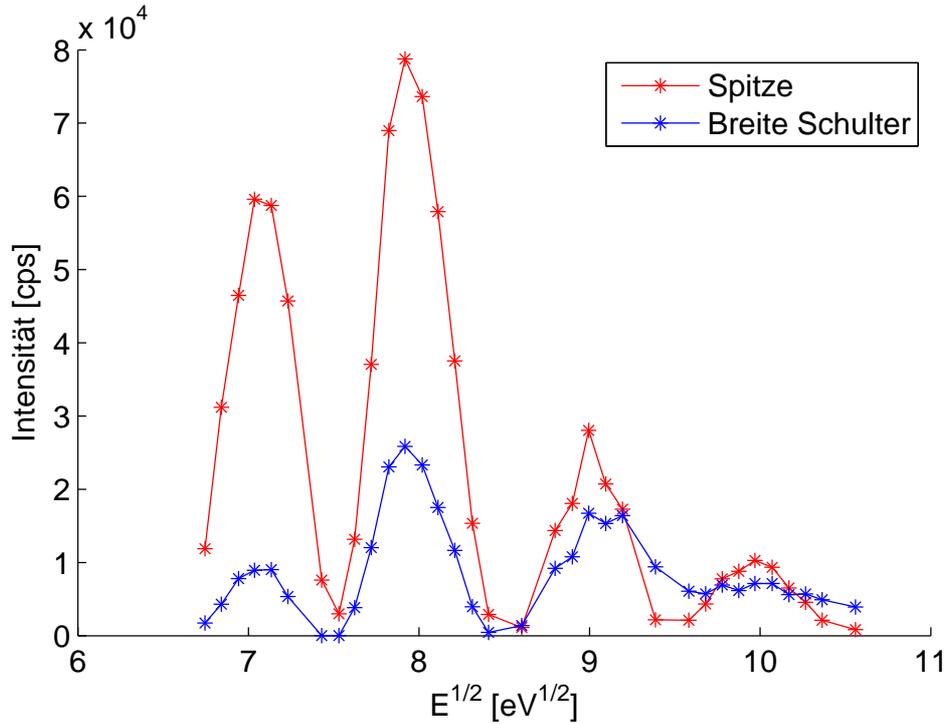


Abbildung 5.14: Intensitäten der breiteren Schulter (FWHM=24,0 %BZ) und der zentralen Spitze (FWHM = 5,4 %BZ) in Abhängigkeit von $E^{1/2}$ für die Probe bei $T = 400^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Beide Kurven verlaufen parallel und besitzen Extrempunkte bei etwa gleichen Werten $E^{1/2}$.

Die integralen Intensitäten der einzelnen Funktionen wurden durch die Näherung

$$I_{\text{Profil}} = \int d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S) \approx I_{\text{max}} \cdot (\text{FWHM})^2 \quad (5.4)$$

bestimmt. Für die $G(S)$ -Analysen wurden die Verhältnisse der integralen Spitzenintensität zur Summe aus integraler Spitzenintensität und Intensität der ersten Schulter untersucht. Die Darstellung erfolgt wie bei den Analysen der Halbwertsbreiten in Kapitel 5.2.1 in Abhängigkeit von $E^{1/2}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Die Messwerte wurden mit Gleichung 2.51 angefitet. Bei allen Proben sind in den Analysen Oszillationen zu erkennen. Allein die Probe b), welche unter 10^{-7} mbar Sauerstoffpartialdruck bei 500°C getempert wurde, besitzt bei ca. $9 \text{ eV}^{1/2}$ kein Maximum. Bei dieser Probe werden die Daten auch am schlechtesten angepasst. Für die anderen drei Proben gibt der Fit den Verlauf der Messwerte zum großen Teil wieder. Des Weiteren ist

bei allen Proben eine Verringerung der Intensitäten mit fortlaufender Energie durch die GAUSSfunktion beschreibbar. Ebenfalls ist in allen Analysen die Überlagerung von zwei Cosinusfunktionen erkennbar. Der Cosinus mit der geringeren Amplitude besitzt dabei die doppelte Frequenz der anderen Cosinusfunktion. Im Bereich der Minima fallen die Kurven bis auf die Kurve in b) weitgehend auf den Wert Null ab.

Die Resultate aus den Analysen sind in Tabelle 5.2 und Abbildung 5.16 aufgeführt. Die

| Probe | T [°C] | p _{O₂} [mbar] | t [min] | d [Å] | Δ _B [Å] | σ [Å] |
|-------|--------|-----------------------------------|---------|-------------|--------------------|-------------|
| a) | 400 | 1 · 10 ⁻⁶ | 90 | 3,06 ± 0,04 | 2,88 ± 0,03 | 0,16 ± 0,02 |
| b) | 500 | 1 · 10 ⁻⁷ | 120 | 3,04 ± 0,09 | 2,22 ± 0,06 | 0,14 ± 0,02 |
| c) | 500 | 1 · 10 ⁻⁶ | 60 | 3,06 ± 0,04 | 2,65 ± 0,04 | 0,14 ± 0,02 |
| d) | 500 | 1 · 10 ⁻⁶ | 60 | 3,05 ± 0,03 | 2,72 ± 0,03 | 0,18 ± 0,01 |

Tabelle 5.2: Ergebnisse der G(S)-Analysen für die verschiedenen Proben.

Lagenabstände liegen für alle Proben im Bereich zwischen 3,04 Å und 3,06 Å. Die Probe bei T=500°C und p_{O₂}=1 · 10⁻⁷ mbar weist hierbei den kleinsten Lagenabstand auf und mit Δ_B=2,22 Å gleichzeitig die kleinste rms-Rauheit auf. Dabei ist zu beachten, dass die Rauheiten der anderen Proben im Bereich zwischen 2,65 Å bis 2,88 Å liegen und sich daher nur gering unterscheiden. Die Rauheiten wurden über die ermittelten Bedeckungen mit Gleichung 2.37 bestimmt. Die Standardabweichungen σ der Normalverteilung um die berechneten Lagenabstände liegen zwischen 0,14 Å und 0,18 Å.

Die relativen und sichtbaren Bedeckungen ließen sich aus den Amplituden der Cosinusfunktionen sowie aus der Normierung aus Gleichung 2.45 bestimmen (siehe Abbildung 5.16). Es ist zu erkennen, dass die sichtbare Bedeckung p₁ nur bei der Probe b) nicht den geringsten Anteil der Oberfläche darstellt. Dieser liegt bei allen Probenoberflächen zwischen 0,11 und 0,25. Auf den Oberflächen a) und c) sind die Anteile von p₀ und p₂ mit jeweils 0,44 bzw. 0,37 gleich groß. Bei den Proben b) und d) stellt jeweils die oberste Bedeckung p₂ den größten Anteil der Oberfläche dar.

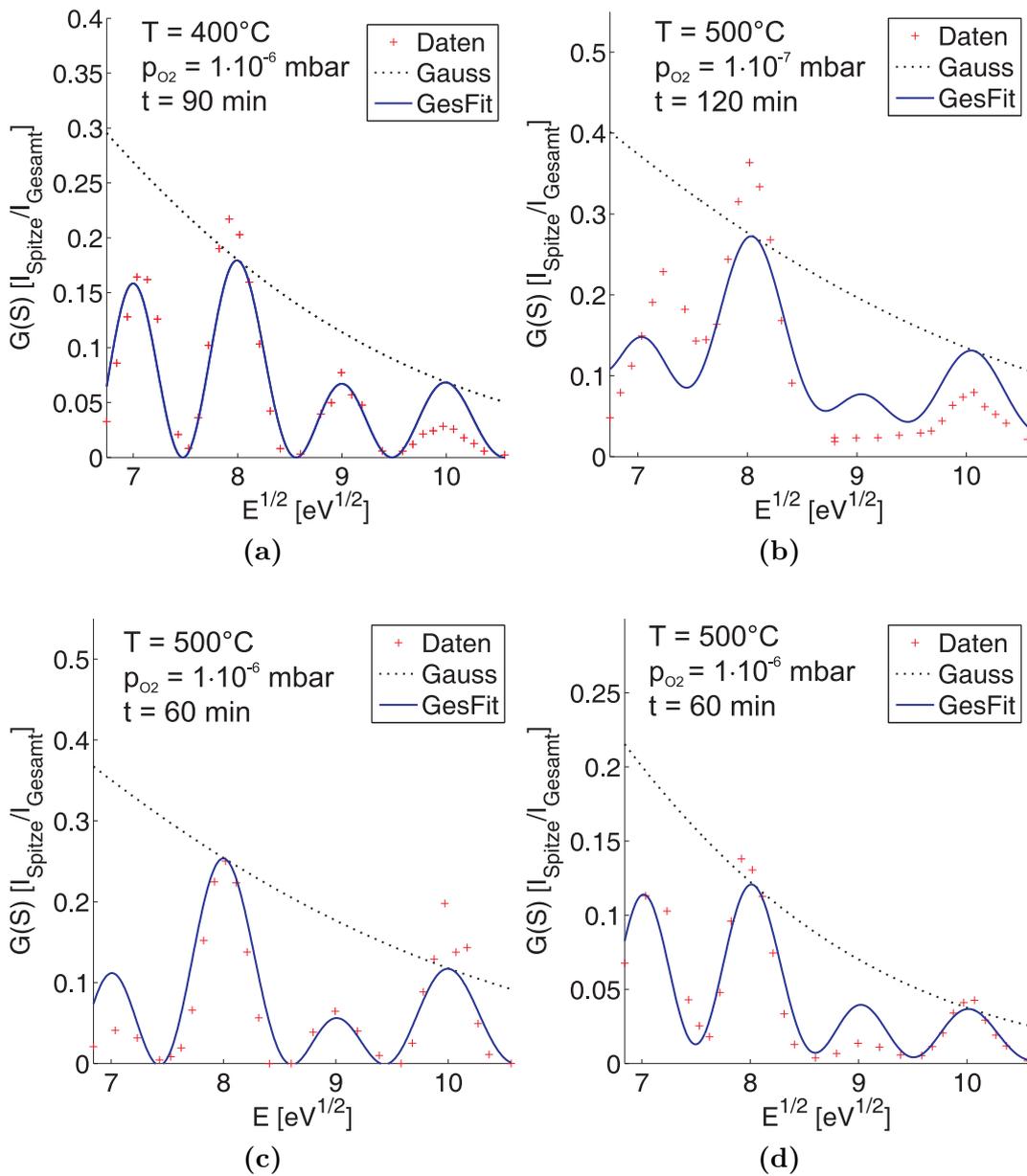


Abbildung 5.15: $G(S)$ -Analysen der angepassten Reflexprofile gegen $E^{1/2}$. In dunkelblau sind die nach Gleichung 2.51 angepassten Kurven dargestellt. Die schwarz gepunktete Linie kennzeichnet die Überlagerung mit der GAUSSfunktion durch nicht perfekte Lagenabstände.

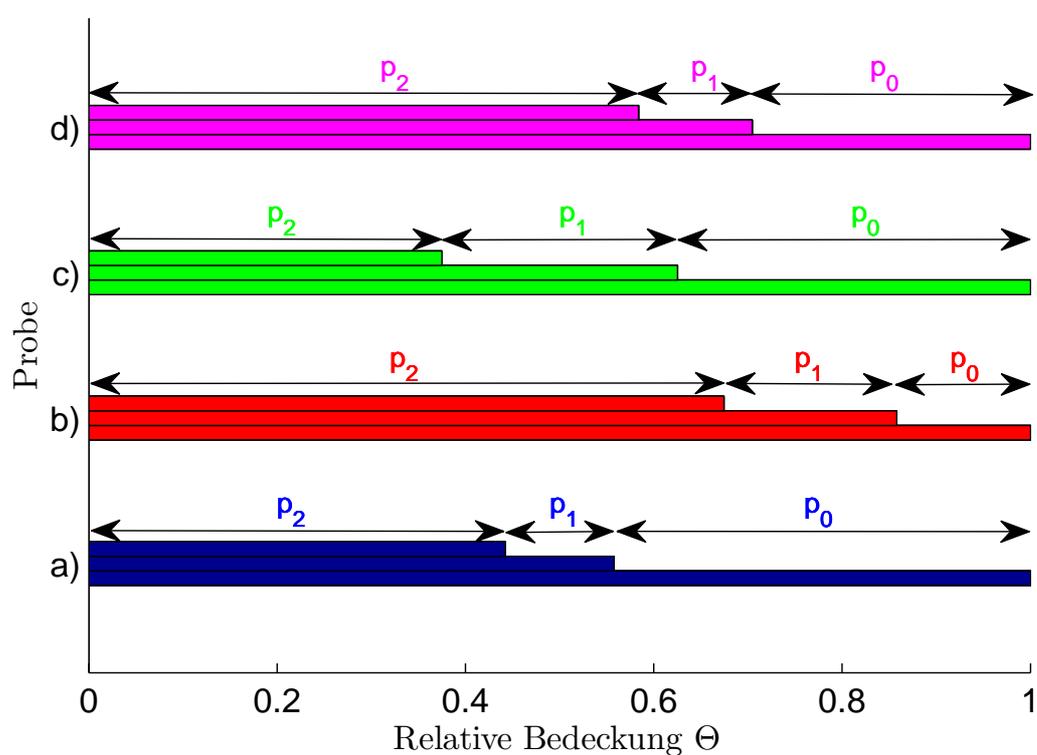


Abbildung 5.16: Relative (θ) und sichtbare Bedeckungen (p) der verschiedenen Proben.

5.3. Diskussion

Aus den AUGER-Messungen lässt sich schließen, dass erst ab einer Temperatur von 350 °C Germanium von der Oberfläche desorbiert. Dabei ist ein minimaler Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar notwendig. Eine vollständige Desorption des Germaniums innerhalb von 60 min Temperzeit erfolgt allein bei einer Temperatur von $T=500$ °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2}=10^{-6}$ mbar. Unter der Annahme, dass auch bei 400 °C und $p_{O_2}=10^{-6}$ mbar eine vollständige Desorption möglich ist, nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung auf 500 °C um 18 % zu.

Betrachtet man den Desorptionsvorgang im zeitlichen Verlauf, so ist bereits nach 15 Minuten das Praseodymoxid im AUGER-Spektrum zu erkennen. Auch die SPA-LEED-Bilder zeigen nach dieser Versuchsdauer bereits kristalline Strukturen. Die Reflexe können zum einen auf eine (2×2) -Überstruktur und zum anderen auf eine (2×1) -Überstruktur mit drei um 60 ° gegeneinander verdrehten Domänen zurückgeführt werden. Zudem ist die Überstruktur nur sehr schwach ausgebildet, bleibt aber über den gesamten Desorptionsvorgang erhalten. Da sich jedoch auch nach erfolgreicher Desorption des Germaniums noch Kohlenstoffverbindungen auf der Oberfläche befinden, könnte die Überstruktur möglicherweise auf Kohlenstoffverunreinigungen der Probe zurückzuführen sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Restatome des Germaniums beim Tempervorgang Verbindungen mit dem Praseodymoxid eingehen und sich dadurch die Überstruktur ausbildet. Zwar sind in den AUGER-Spektren keine Germaniumpeaks mehr zu erkennen, jedoch könnte es sein, dass die Auflösung des AUGER-Elektronen-Spektroskops nicht ausreicht, um die Reste Germanium zu registrieren. Ebenfalls möglich wäre, dass die Überstruktur durch eine weitere Periodizität des Sauerstoff-Untergitters entstanden ist. Da die Nebenreflexe jedoch nur schwach ausgeprägt sind und eine vergleichsweise große Halbwertsbreite besitzen, liegt eine geringe Ordnung der Überstruktur vor. Eine eindeutige Erklärung für die Ausbildung der Nebenreflexe lässt sich aus den Ergebnissen nicht erschließen.

Für die Proben, die bei 500 °C und Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-7} (b)) bzw. 10^{-6} mbar (c) und d)) getempert wurden, lassen die Ergebnisse aus den H(S)-Analysen auf hexagonales Pr_2O_3 ($d_{Pr_2O_3-hex}^{lit}=6,01$ Å) schließen. Hingegen können die Resultate aus den G(S)-Analysen zum einen auf Einfachstufen des kubischen Pr_2O_3 oder zum anderen auf halbe Einheitszellen des Pr_2O_3 -hex zurückgeführt werden. Die Beugungsbilder aus den SPA-LEED-Analysen weisen wiederum eine Dreizähligkeit auf, was für eine kubische Oberflächenstruktur spricht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass möglicherweise kubisches Pr_2O_3 in schwach geordneter Bixbyite-Struktur vorliegt. Dabei stellt diese eine Fluoritstruktur dar, die zu 25 % statistisch verteilte Sauerstofffehlstellen besitzt.

Bei der Probe a) mit $T=400$ °C und $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar spricht der aus den H(S)-Analysen ermittelte Lagenabstand für eine Oberfläche mit Doppelstufen des kubischen Pr_2O_3 ($d_{Pr_2O_3-kub}^{lit}=3,22$ Å). Zwar könnte aufgrund des Lagenabstands auch auf Doppelstufen des kubischen PrO_2 geschlossen werden, jedoch wird in [14] gezeigt, dass für die Umwandlung von hexagonalem Pr_2O_3 zu kubischem PrO_2 bei 300 °C ein Sauerstoffpartialdruck von mindestens 1 bar notwendig ist. Die beobachtete Dreizähligkeit in den SPA-LEED-Aufnahmen bestätigt die Annahme einer kubischen Struktur. Der Lagenabstand, welcher

aus der G(S)-Analyse ermittelt wurde, deutet ebenfalls auf kubisches Pr_2O_3 hin. Im Gegensatz zur H(S)-Analyse weisen die Ergebnisse der G(S)-Analyse auf Einfachstufen hin. Möglicherweise hat bei den Temperschritten teilweise eine Umwandlung zu einer kubischen Struktur mit schwacher Ordnung stattgefunden, was die Dreizähligkeit in den SPA-LEED-Bildern erklären würde. Diese Umwandlung zu kubischen Einfachstufen ist jedoch mit einem massiven Materialtransport verbunden, wofür wiederum viel Energie benötigt wird. Der Lagenabstand aus der H(S)-Analyse der Probe a) deutet am ehesten auf eine kubische Struktur hin. Dies ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll, da die Temperatur dieser Probe mit $T=400\text{ °C}$ und damit auch die bereitgestellte Energie niedriger als bei den anderen Proben ist. Da jedoch der Fit in der H(S)-Analyse der Probe a) die größten Abweichungen von den Messwerten aufweist, ist es möglich, dass der ermittelte Lagenabstand nicht korrekt ist. Möglicherweise besteht demnach auch diese Probenoberfläche teilweise aus hexagonalem Pr_2O_3 .

Die Ergebnisse aus den beiden Analysen lassen für alle Proben zwei Oberflächenmodelle zu. Zum einen kann die Oberfläche aus Doppel- und Einfachstufen bestehen, wobei die Einfachstufen mit der Bedeckung $p_1=\theta_1 - \theta_2$ den geringsten Anteil darstellen (Abbildung 5.17 a)). Zum anderen kann die Oberfläche allein durch Einfachstufen beschrieben werden, wobei der sichtbare Anteil p_1 wiederum so klein ist, dass er keine erkennbaren Auswirkungen auf die H(S)-Analyse besitzt (Abbildung 5.17 b)). Die Einfachstufen können in beiden Modellen entweder durch halbe Einheitszellen des hexagonalen Pr_2O_3 oder durch kubische Pr_2O_3 -Einheitszellen in Form der schwach geordneten Bixbyite-Struktur erklärt werden.

Es ist daher möglich, dass sowohl hexagonales als auch kubisches Pr_2O_3 auf der Oberfläche vorhanden ist. Ein weiteres Argument für die Koexistenz der beiden Phasen ist die Variation der Lagenabstände, welche sich aus der G(S)-Analyse ergibt.

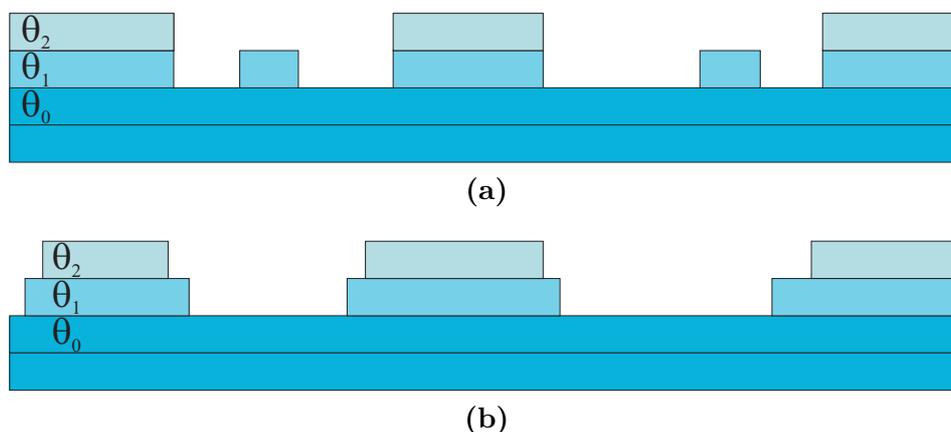


Abbildung 5.17: Modelle der Oberfläche mit drei offenen Lagen und a) Doppel- und Einfachstufen bzw. b) Einfachstufen. Die relativen Bedeckungen werden mit θ_0 , θ_1 und θ_2 bezeichnet. Die Variation des Lagenabstandes, die in der G(S)-Analyse berücksichtigt wurde, sowie die Mosaikwinkelvarianz und mögliche Defekte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit einbezogen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die detaillierte Untersuchung des Desorptionsvorgangs amorpher Germaniumschuttschichten von Praseodymoxidfilmen mit Hilfe von Tempern unter dünner Sauerstoffatmosphäre. Als Messmethoden werden SPA-LEED und AUGER-Elektronen-Spektroskopie aufgrund ihrer hohen Oberflächensensitivität verwendet. Es wird untersucht, ob die Germaniumschicht vom Praseodymoxid vollständig gelöst werden kann und welche Oberflächenstruktur nach erfolgreicher Desorption vorliegt. Dafür wurden die Proben in einer UHV-Kammer bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken unterschiedlich lang geheizt.

Es wurde gezeigt, dass Germanium ab einer Temperatur von 350 °C bei einem minimalen Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar von der Oberfläche desorbiert. Bei den Proben-temperaturen $T=400$ °C bzw. $T=500$ °C und einem Partialdruck von $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-7}$ mbar haben 90 min bzw. 120 min Versuchsdauer noch nicht ausgereicht, um die Germaniumschicht vollständig von der Oberfläche zu lösen. Bei $T=400$ °C und $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar ist nach 60 min noch ein sehr geringer Anteil Germanium auf der Oberfläche vorhanden. Eine vollständige Desorption gelingt nur durch 60 min Tempern mit $T=500$ °C und $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Insgesamt kann man sagen, dass der Sauerstoffpartialdruck einen stärkeren Einfluss auf den Desorptionsvorgang hat als die Temperatur.

Die SPA-LEED-Untersuchungen des Praseodymoxids zeigen bereits nach 15 min Temperzeit kristalline Strukturen auf der Oberfläche. Während der folgenden Germaniumdesorption treten keine signifikanten Änderungen im Beugungsbild auf. Dabei weisen alle untersuchten Proben über den gesamten Desorptionsvorgang sehr breite Nebenreflexe bei etwa 50 %BZ auf. Diese können zum einen auf eine (2×2) -Überstruktur oder zum anderen auf eine (2×1) -Überstruktur mit drei um 60 ° lateral gegeneinander verdrehten Domänen zurückgeführt werden. Eine eindeutige Erklärung der Überstruktur ist jedoch aus den vorhandenen Ergebnissen nicht möglich.

Des Weiteren wurden H(S)- und G(S)-Analysen der gemessenen Beugungsprofile durchgeführt. Die Oberflächen können aus diesen Ergebnissen einmal durch ein Modell der Doppel- und Einfachstufen oder durch ein Modell der Einfachstufen beschrieben werden. Dabei besteht die Oberfläche aus drei offenen Lagen, wobei die sichtbare Bedeckung der mittleren Lage den geringsten Anteil darstellt. Diese Bedeckung kann zum einen auf halbe Einheitszellen des Pr_2O_3 -hex oder zum anderen auf kubisches Pr_2O_3 in Fluoritstruktur mit 25 % statistisch verteilten Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden. Dies führt zu der Annahme, dass teilweise eine Phasenumwandlung von hexagonalem zu kubischem Pr_2O_3 während des Desorptionsvorgangs stattgefunden hat. Es sind somit sehr wahrscheinlich beide Phasen auf der Oberfläche vorhanden.

Für zukünftige Untersuchungen wäre interessant, ob auch bei niedrigeren Temperaturen als 500 °C bzw. niedrigeren Drücken als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nach längerer Versuchsdauer Germanium vollständig von der Oberfläche desorbiert. Des Weiteren könnten Aufnahmen der Oberfläche im Realraum durch Rasterkraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscopy) beispielsweise darüber Aufschluss geben, ob die Oberfläche aus drei zueinander verdrehten Domänen besteht, was die Annahme der (2×1) -Überstruktur erklären würde. Außerdem wären Untersuchungen durch Röntgenbeugung (XRD = X-

Ray-Diffraction) interessant, um Informationen über die kristalline Struktur des Praseodymoxids unter der Oberfläche zu bekommen.

A. Fehlerbetrachtung

Alle ermittelten Messwerte sind zwangsweise fehlerbehaftet. Daher ist eine Betrachtung dieser Messfehler und deren Größen sinnvoll. Die Fehlerbetrachtung der bei der Anpassung aller Reflexprofile ermittelten Halbwertsbreiten und Intensitäten ist sehr aufwendig und komplex. Daher wird von einer Fehlerbestimmung der einzelnen Messwerte abgesehen.

Um dennoch ein Maß für die Abweichung der ermittelten Werte zu bestimmen, werden die Grenzen berechnet, in denen die Fitfunktion maximal um 50 % von der optimal angepassten Funktion abweicht. Dabei wird der Wert variiert, für den der Fehler bestimmt werden soll, während alle anderen Parameter festgehalten werden. Abbildung A.1 zeigt die Fehlergrenzenbestimmung für die ermittelten Ergebnisse. Dabei wird die Abweichung der sogenannten „goodness of fit“ (gof) in Abhängigkeit vom betrachteten Parameter dargestellt. Steigt diese Abweichung auf 50 % an, so ist eine Fehlergrenze erreicht. Für den Lagenabstand d , die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\vartheta$ und die Rautiefe Δ stellen die Fehlerfunktionen Parabeln dar. Die Fehlergrenzen sind demnach symmetrisch. Für die Größen $\langle I \rangle$ und σ sind die Grenzen hingegen unsymmetrisch. Eine Erhöhung dieser Werte hat demnach eine kleinere Auswirkung auf die Güte der Anpassung als dessen Absenkung. Bei der Fehlerangabe dieser Werte wurden in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 jeweils die größeren Werte verwendet.

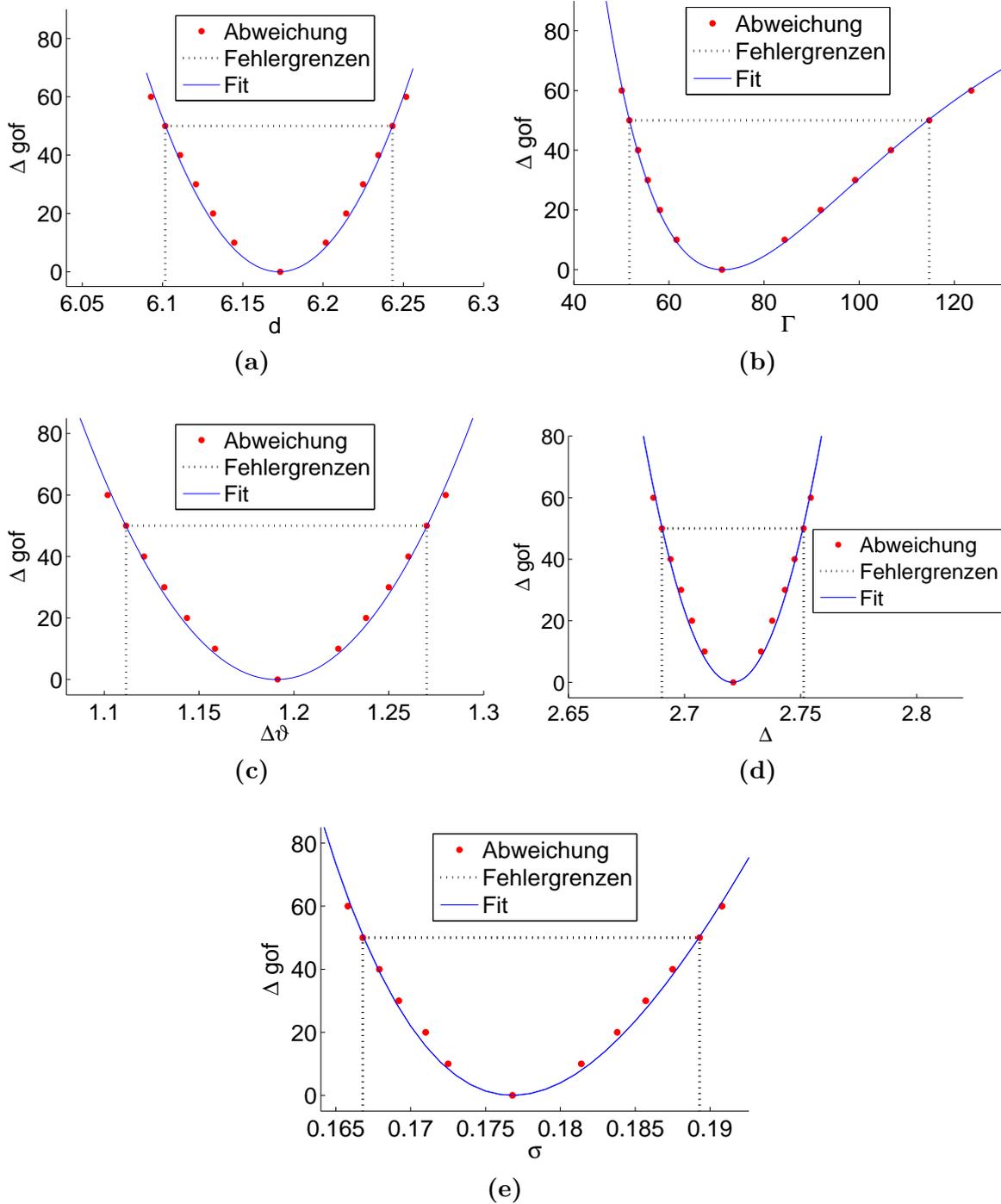


Abbildung A.1: Beispiele zur Bestimmung der Fehlergrenzen für die jeweiligen Messgrößen der Probe mit $T = 500^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Fehlergrenzen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Literatur

- [1] KWO, J.; M. Hong; B. Busch; D. A. Muller; Y. J. Chabal; A. R. Kortan; J. P. Mannaerts; B. Yang; P. Ye; H. Gossmann; A. M. Sergent; K. K. Ng; J. Bude; W. H. Schulte; E. Garfunkel; T. G.: Advances in high k gate dielectrics for Si and III-V semiconductors. In: *Journal of Crystal Growth* 251 (2003), S. 645–650
- [2] ASAMI, K. ; KUSAKABE, K. ; ASHI, N. ; OHTSUKA, Y.: Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts. In: *Applied Catalysis* 156 (1997), S. 43–56
- [3] KNOBELER, Alexander: *Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2010
- [4] GIUSSANI, Alessandro: *Germanium thin film integration on silicon substrates via oxide heterostructure buffers*, Universität Osnabrück, Doktorarbeit, 2010
- [5] SCHMIDT, Thomas: *Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111)*, Universität Hannover, Doktorarbeit, 1994
- [6] LENT, C. S. ; COHEN, P. I.: Diffraction from stepped surfaces. In: *Surface Science* 139 (1984), S. 121–154
- [7] GEVERS, Sebastian: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2007
- [8] WOLLSCHLÄGER, J. ; FALTA, J. ; HENZLER, M.: Electron Diffraction at Stepped Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces. In: *Applied Physics A* 50 (1990), S. 57–68
- [9] WOLLSCHLÄGER, Joachim: *Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallschichten*, Universität Hannover, Doktorarbeit, 1990
- [10] ERTL, Gerhard ; KÜPPERS, Jürgen: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, 1985
- [11] OURA, K. ; LIFSHITS, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V. ; KATAYAMA, M.: *Surface Science - An Introduction*. Springer, 2003
- [12] SCHMIDT, Thomas: *Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur*, Institut für Festkörperphysik Hannover, Diplomarbeit, 1990
- [13] DIVISION, Physical E.: *Technical Manual Model 10-155 Cylindrical Auger Electron Optics*. MN 55344. 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie: Perkin Elmer
- [14] WEISEMÖLLER, Thomas: *X-ray analysis of praseodymia*, Universität Osnabrück, Doktorarbeit, 2009
- [15] KUCHLING, Horst: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 2001
- [16] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 120 – 123

- [17] HANEMAN, D.: Surfaces of silicon. In: *Rep. Prog. Phys.* 50 (1987), S. 1045 – 1086
- [18] OSTEN, H. J. ; DABROWSKI, J. ; MÜSSIG, H.-J. ; FISSEL, A. ; ZAVODINSKY, V.: High-K Dielectrics: The Example of Pr_2O_3 . In: *Predictive Simulation of Semiconductor Processing - Status and Challenges*. Springer Series in Materials Science, 2004, Kapitel 7, S. 259–294
- [19] JEON, S. ; HWANG, H.: Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , and Dy_2O_3 . In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), S. 6393–6395
- [20] SAMSONOV, G. V.: *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum, 1982
- [21] OH, Jungwoo ; CAMPBELL, Joe C.: Thermal Desorption of Ge Native Oxides and the Loss of Ge from the Surface. In: *Journal of Electronic Materials* 33 (2004), S. 364–367
- [22] DAVIS, Lawrence E. ; MACDONALD, Noel C. ; PALMBERG, Paul W. ; RIACH, Gerald E. ; WEBER, Roland E.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. second edition. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1976
- [23] BRUNS, Daniel: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxydschichten auf Si(111)*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2008
- [24] JEPPESEN, Nina: *Passivierung von Siliziumoberflächen durch Boradsorption*, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, 2009
- [25] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2005
- [26] KLEIN, C. ; NABBefeld, T. ; HATTAB, H. ; MEYER, D. ; JNAWALI, G. ; KAMMLER, M. ; HERINGDORF, F.-J. M. ; GOLLA-FRANZ, A. ; MÜLLER, B. H. ; SCHMIDT, Th. ; HENZLER, M. ; HOEGEN, M. H.: Lost in reciprocal space? Determination of the scattering condition in spot profile analysis low-energy electron diffraction. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), S. 35111–35112
- [27] LANGER, Thomas: *Untersuchung ultradünner Schichten mit AUGER-Spektroskopie*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2008
- [28] WANG, Sheng K. ; KITA, Koji ; LEE, Choong H. ; TABATA, Toshiyuki ; NISHIMURA, Tomonori ; NAGASHIO, Kosuke ; TORIUMI, Akira: Desorption kinetics of GeO from GeO_2/Ge structure. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 54104–54105

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Joachim Wollschläger für die Ermöglichung dieser Arbeit und die interessante Aufgabenstellung bedanken. Er hat sich stets die Zeit genommen, meine Fragen ausgiebig zu beantworten.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Michael Reichling, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters zu übernehmen.

Weiterhin gilt Henrik Wilkens ein großer Dank für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Ihm lag stets das Gelingen der Arbeit am Herzen und stellte sich unentwegt meinen Fragen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. Sebastian Gevers, der jederzeit bereit war, bei etlichen technischen und inhaltlichen Problemen behilflich zu sein.

Henrik und Sebastian sei an dieser Stelle besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit gedankt.

Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ für die sehr angenehme Atmosphäre während der Arbeit sowie bei außeruniversitären Veranstaltungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne dessen Rückhalt wäre mir das Studium nicht möglich gewesen.

Ein weiterer Dank gilt meiner Freundin Christina, die stets meine Abwesenheit und Launen ertragen musste und mich vor allem zum Ende der Arbeit tatkräftig unterstützt hat. Vielen Dank Euch allen!

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

Osnabrück, den 10. Oktober 2011

Jari Rodewald