

SPA-LEED Untersuchungen an dünnen Ceroxid- und Mischoxidfilmen auf Si(111)

Bachelor-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den Bachelor-Studiengang Physik
von

Wanja Spieß
Matrikel-Nummer: 942074

Osnabrück, den 18. September 2013

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim Wollschläger
Zweitprüfender: Prof. Dr. Thomas Schroeder

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Kristall- und Oberflächenstrukturen	2
2.2	Der reziproke Raum	3
2.3	SPA-LEED	4
2.4	Ewald-Konstruktion	5
2.5	Kinematische Beugungstheorie	7
2.6	H(S)-Analyse	8
2.7	Mosaik ohne Vorzugsrichtungen	9
3	Experimentelle Grundlagen	12
3.1	Ultrahochvakuumkammer	12
3.2	Plasmakammer	12
3.3	Das SPA-LEED	12
4	Materialsystem	15
4.1	Silizium	15
4.2	Praseodymoxid	16
4.3	Ceroxid	18
4.4	Mischoxide auf Si(111)	19
5	Messergebnisse und Auswertung	21
5.1	Einfluss der Plasmierung auf die Probenoberfläche	21
5.2	Probe M2006 mit 64,4 nm CeO ₂ (111)	22
5.2.1	Sukzessives Heizen der Probe	22
5.2.2	Messung des Übergangsbereiches zwischen 750° C und 850° C	25
5.2.3	Ergebnisse der H(S)-Analyse	27
5.2.4	Diskussion	29
5.3	Mischoxide	31
5.3.1	Sukzessives Heizen der Mischoxide im Vergleich	31
5.3.2	Ergebnisse der H(S)-Analyse	37
5.3.3	Diskussion	39
6	Zusammenfassung und Ausblick	41

Literatur- und Internetadressenverzeichnis

43

1 Einleitung

Seltene Erden wie Praseodym und Cer finden aufgrund ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in den letzten Jahren ein immer größeres Interesse in verschiedensten Anwendungsgebieten. Durch ihre hohe Sauerstoffmobilität und eine hohe Dielektrizitätszahl ($\varepsilon_{Ce} \approx 26$, $\varepsilon_{Pr} \approx 31$) sind sie sowohl in dem Bereich der heterogenen Katalyse [1] als auch in der Micro- und Nanoelektronik [2] von großer Bedeutung [4, 5, 6]. Um die katalytischen Vorgänge zu verstehen, werden zweidimensionale Modellsysteme benötigt [7]. Diese Systeme reduzieren die Komplexität der dreidimensionalen, polykristallinen Strukturen und machen sie zugänglich für oberflächensensitive Methoden [8, 9, 10]. Eine wichtige Eigenschaft der Seltenerd-Oxide ist es, Sauerstoff zu speichern und wieder abzugeben, was durch eine hohe Sauerstoffmobilität ermöglicht wird [11]. Sauerstoffdefizite haben einen stärkeren Einfluss auf die katalytische Reaktivität. Diese Oberflächensauerstoffdefizite spielen eine grundlegende Rolle in den katalytischen Eigenschaften seltener Erdoxide. Eine Kontrolle der Sauerstoffdefizitdichte ist daher von großer Bedeutung. Aus diesem Grund hat sich diese Arbeit zum Ziel gesetzt, die Veränderung der Oberflächenstruktur eines $\text{CeO}_2(111)$ - Films und drei Mischoxidfilmen auf Si(111) mittels zweidimensionaler SPA-LEED-Messungen durch sukzessives Heizen zu untersuchen. Zusätzlich zu zweidimensionalen Beugungsbildern wird ebenfalls das Reflexprofil des zentralen (00)- Reflexes für verschiedene Energien analysiert, um Aussagen über die Änderung der Oberflächenmorphologie zu treffen.

Einleitend sollen die für das Verständnis wichtigen theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 eingeführt werden, um anschließend in Kapitel 3 auf den experimentellen Aufbau einzugehen. Kapitel 4 liefert einen Überblick über das Materialsystem und schließt an das Kapitel 5 die Darstellung der Messwerte an. Diese werden im Anschluss ausgewertet und diskutiert. Darauf folgt im 6. Kapitel eine Zusammenfassung der Messergebnisse und ein Ausblick.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel bietet einen Überblick über die für diese Arbeit wichtigen physikalischen Konzepte. Die Charakterisierung der Schichten erfolgt über SPA-LEED Messungen, wobei auf den experimentellen Aufbau in Abschnitt 3.3 genauer eingegangen wird.

2.1 Kristall- und Oberflächenstrukturen

In der Festkörperphysik bezeichnet man einen unendlich ausgedehnten Körper, der aus physikalisch und chemisch identischen Einheitszellen aufgebaut ist, als idealen Kristall. In der Realität muss bei der Betrachtung eines Kristalls die Kristalloberfläche berücksichtigt werden. Diese unterscheidet sich aufgrund von ungesättigten Bindungen in ihren Eigenschaften deutlich von dem Volumen des Kristalls. Dies führt dazu, dass die Oberfläche eine andere Periodizität als das Volumen aufweisen kann. Als Grundkonzept bei der Beschreibung eines jeden kristallinen Festkörpers dienen die BRAVAIS-Gitter. Sie geben die periodische Struktur an, in der gleiche Einheitszellen eines Kristalls angeordnet sind. Im dreidimensionalen Raum gibt es 14 verschiedene BRAVAIS-Gitter, wohingegen im zweidimensionalen Raum 5 BRAVAIS-Gitter existieren (siehe Abbildung 2.1).

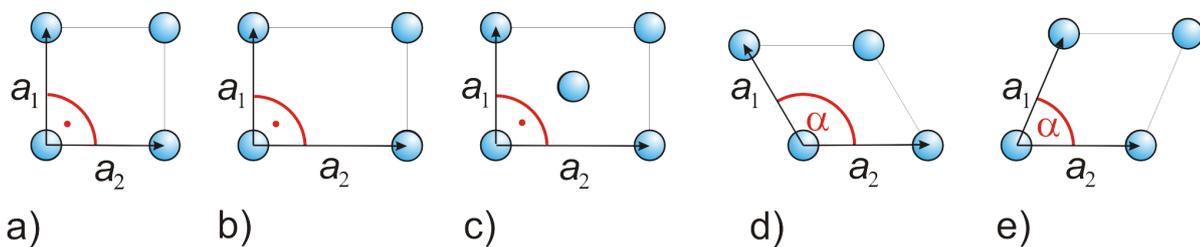


Abbildung 2.1: BRAVAIS-Gitter im zweidimensionalen Raum: a) quadratisch [$a_1 = a_2$, $\alpha = 90^\circ$], b) primitiv rechteckig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$], c) rechteckig zentriert [$a_1 \neq a_2$, $\alpha = 90^\circ$], d) hexagonal [$a_1 = a_2$, $\alpha = 120^\circ$], e) schiefwinklig [$a_1 \neq a_2$, $\alpha \neq 90^\circ$]. Entnommen aus [3].

Um die Positionen der Atome an den Gitterplätzen der Kristalloberfläche und dem Volumen mathematisch beschreiben zu können, verwendet man die Translationsvektoren

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

Hierbei bezieht sich $\vec{T}_{Substrat}$ auf das Gitter, das dieselbe Periodizität wie die zu Grunde

liegende Struktur des Volumens aufweist, wohingegen $\vec{T}_{\text{Oberfläche}}$ sich auf die Oberflächenstruktur bezieht. In Formel 2.1 sind $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{b}_1$ und \vec{b}_2 die Basisvektoren, die mit den jeweiligen MILLER'schen Indizes $\{h, k, h', k'\} \in \mathbb{N}$ multipliziert werden. Die Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , die eine Einheitszelle der Oberflächenstruktur definieren, können durch die Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , die das Volumengitter aufspannen, mit Hilfe der Matrixoperation P verknüpft werden:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Unter der Voraussetzung, dass die eingeschlossenen Winkel der beiden Einheitszellen übereinstimmen, kann die Kurznotation nach E.A.WOOD angewendet werden:

$$X(\text{hkl}) \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\alpha. \quad (2.3)$$

In dieser Schreibweise wird der Zusammenhang zwischen den Basisvektoren der Oberflächeneinheitszelle (\vec{b}_1, \vec{b}_2) und den Basisvektoren des Substrats (\vec{a}_1, \vec{a}_2) durch die Länge der Basisvektoren und den Winkel α ausgedrückt, der die relative Rotation der beiden Einheitszellen zueinander angibt. $X(\text{hkl})$ beschreibt dabei das Material und dessen Oberflächenorientierung.

2.2 Der reziproke Raum

Im Gegensatz zum Realraum ist der reziproke Raum keine Darstellung im Ortsraum, sondern im Impulsraum. Er dient als Modellvorstellung, um Beugung besser beschreiben zu können. Das reziproke Gitter kann durch eine FOURIERtransformation in den Realraum überführt werden. Dabei stehen die reziproken Gittervektoren \vec{b}_i orthogonal auf dem Basisvektor $\vec{a}_{i \neq j}$. Es gilt

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} \begin{cases} 1 & \text{für } j = i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.4)$$

Für einen dreidimensionalen Kristall besteht der reziproke Raum aus Punkten, da die Translationsinvarianz in drei Dimensionen gewahrt bleiben muss. Betrachtet man eine Oberfläche, so sind die nächsten Atome in Richtung des Vakuums näherungsweise unendlich weit entfernt. Dies hat zur Folge, dass die Gitterpunkte im reziproken Raum

unendlich nah zusammenrücken und so Beugungsstangen entstehen. Die reziproken Gittervektoren sind für eine ideale Oberfläche nach folgender Konstruktionsvorschrift

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}.$$

definiert, wobei \vec{n} der Einheitsvektor der Normalenrichtung ist. Der reziproke Gittervektor \vec{G}_{\parallel} wird mithilfe der Basisvektoren und MILLER'schen Indizes h und k definiert. Dabei lautet die Konstruktionsvorschrift:

$$\vec{G}_{\parallel} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2. \quad (2.5)$$

Mit dem reziproken Gittervektor kann jeder Gitterplatz im reziproken Gitter erreicht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Indizes h und k nicht mit dem PLANCK'schen Wirkungsquantum h und dem Wellenvektor \vec{k} verwechselt werden.

2.3 SPA-LEED

Durch die elastische Beugung niederenergetischer, langsamer Elektronen kann man Aussagen über die Kristallstruktur und die Morphologie von Oberflächen treffen. Die verwendeten Elektronen besitzen eine Energie zwischen 10 eV und 500 eV, die daraus resultierende Wellenlänge λ kann nach

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E}} \quad (2.6)$$

berechnet werden. Dabei ist h das PLANCK'sche Wirkungsquantum, m_e die Masse eines Elektrons und E die kinetische Energie der Elektronen. Es ergibt sich eine DE-BROGLIE-Wellenlänge von 3,88 Å - 0,55 Å, welche in der Größenordnung der Gitterabstände im Kristall liegt. LEED-Messungen haben die gewünschte Oberflächensensitivität, da die mittlere freie Weglänge für Elektronen im Festkörper wenige Monolagen beträgt. Der elastische Streuquerschnitt, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein eingestrahletes Teilchen mit einem anderen Teilchen wechselwirkt, ist sehr groß bei rückwärts gestreuten Elektronen. Je tiefer eine Atomlage liegt, desto weniger trägt sie somit zur Gesamtintensität bei.

Der Unterschied von LEED zu SPA-LEED ist, dass der Einfallswinkel bei LEED-Messun-

gen immer konstant gehalten wird, wohingegen der Einfallswinkel ε bei der SPA-LEED-Messung mit Hilfe der Oktopolplatten variiert wird (vgl. Abbildung 2.2 und Abbildung 3.2). Der Vorteil dabei ist, dass das Beugungsbild mit einer höheren Auflösung aufgenommen wird. Außerdem ist der Radius der Ewaldkugel bei gleicher Energie größer als beim LEED, sodass somit ein größerer Ausschnitt des reziproken Raumes untersucht werden kann (vgl. Kapitel 2.2). Weiterhin kann zusätzlich zu den Reflexen höherer Ordnung auch der (00)-Reflex gemessen werden, der ansonsten von der Kanone verdeckt wird.

2.4 Ewald-Konstruktion

Mit Hilfe der EWALD-Konstruktion lässt sich die BRAGG- bzw. LAUE-Bedingung grafisch darstellen.

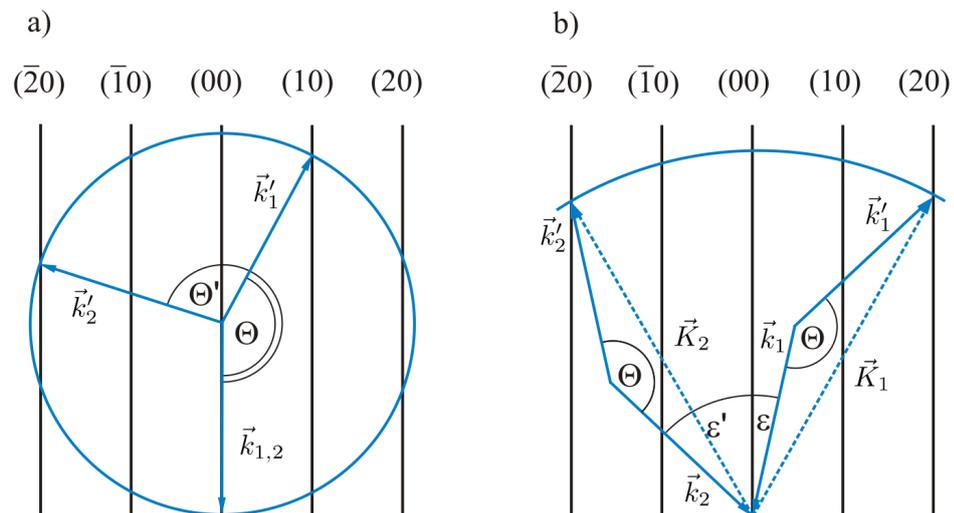


Abbildung 2.2: Schematische EWALD-Konstruktion für a) konventionellen LEED- und b) SPA-LEED- Aufbau. Hierbei sind die Vektoren der einfallenden Wellen mit \vec{k}_1 und \vec{k}_2 gekennzeichnet. Die Vektoren der gebeugten Wellen sind hingegen mit \vec{k}'_1 und \vec{k}'_2 gekennzeichnet. Der bei der konventionellen Elektronenbeugung zwischen einlaufender und gebeugter Welle eingeschlossene Beugungswinkel θ , entspricht beim SPA-LEED dem Winkel zwischen Channeltron und Elektronenkanone. Die Größe ε beschreibt den durch die Oktopolplatten variablen Einfallswinkel der Elektronen auf die Probenoberfläche. Die Variablen \vec{K}_1 und \vec{K}_2 beschreiben den reziproken Streuvektor. Entnommen aus [15].

Geht man von elastischer Streuung aus, so gilt, dass die Längen des einfallenden (\vec{k}) und

reflektierten (\vec{k}') Wellenvektors übereinstimmen d.h. $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Um die EWALD-Kugel zu konstruieren, zeichnet man eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}|$ im reziproken Raum. Nach der LAUE-Bedingung gilt, dass nur dann konstruktive Interferenz beobachtet wird, wenn die Änderung des Streuvektors $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ beim Streuprozess dem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht; das bedeutet für Oberflächen $K_{\parallel} = G_{\parallel}$. Dies ist nur dann der Fall, wenn die EWALD-Kugel eine oder mehrere Beugungsstangen schneidet. Um die einzelnen Reflexe beobachten zu können, muss der Radius der EWALD-Kugel variiert werden. Dies geschieht durch Veränderung der Energie, für die gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot |\vec{k}|^2}{2m_e}. \quad (2.7)$$

Dabei beschreibt \hbar das reduzierte PLANCKsche Wirkungsquantum und \vec{k} den einfallenden Wellenvektor. In Abbildung 2.2 ist der Unterschied der EWALD-Konstruktion des klassischen LEED-Effekts und des SPA-LEED-Effekts zu sehen. Der einfallende Wellenvektor ist dabei mit $\vec{k}_{1,2}$ gekennzeichnet und der ausfallende Wellenvektor mit $\vec{k}'_{1,2}$. Da beim LEED der Einfallswinkel konstant gehalten wird, beschreibt θ den Winkel der von $\vec{k}_{1,2}$ und \vec{k}'_1 eingeschlossen wird, wohingegen der Einfallswinkel bei der SPA-LEED-Messung variiert wird. In diesem Fall beschreibt θ den konstanten Winkel zwischen SPA-LEED und Channeltron, der möglichst klein gehalten wird und in unserem Fall ungefähr 3° entspricht. Möchte man eine Oberfläche mit atomaren Stufen untersuchen, so muss zusätzlich noch die senkrechte Komponente des Streuvektors $K_{\perp} \propto \sqrt{E}$ berücksichtigt werden. Es gilt

$$\vec{G} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + S \cdot \vec{b}_3, \quad (2.8)$$

wobei die Streuphase S der auf den Lagenabstand normierten, senkrechten Komponente des Streuvektors entspricht und durch Einsetzen der DE-BROGLIE-Wellenlänge in Gleichung 2.7 als

$$S = \frac{|\vec{K}_{\perp}| \cdot d}{2\pi} = \frac{d \cdot \cos(\varepsilon) \sqrt{2m_e E}}{\pi \cdot \hbar} \quad (2.9)$$

mit dem Atomlagenabstand d definiert ist. Dabei ist die Streuphase S kein MILLER-Index und kann kontinuierliche Werte annehmen. Ist die Streuphase ganzzahlig, so tritt konstruktive Interferenz auf (In-Phase), wohingegen bei halbzahliger Streuphase destruk-

tive Interferenz auftritt (Out-Phase).

2.5 Kinematische Beugungstheorie

Eine vollständige theoretische Beschreibung von Elektronenbeugung an Oberflächen ist aufgrund der hohen Wechselwirkung von Elektronen mit Atomen sehr schwierig. Aus diesem Grund wird häufig die kinematische Näherung zur Beschreibung von LEED-Experimenten genutzt. Mit Hilfe der kinematischen Beugungstheorie lassen sich sehr gut Reflexpositionen und Profile beschreiben. Eine Analyse der absoluten Intensität ist nicht möglich. Um die Streuung an der Probenoberfläche theoretisch zu beschreiben, wird vorerst die Streuung an einer Säule in einem zweidimensionalen Gitter betrachtet. Hierzu nimmt man an, dass die Oberfläche aus periodisch aneinander gereihten Säulen besteht (vgl. Abbildung 2.3). Da der Abstand zwischen Elektronenquelle und Probenoberfläche um ein vielfaches größer ist als die Wellenlänge der einfallenden Elektronen, kann die einfallende Welle nach der FRAUENHOFER'schen Näherung als ebene Welle angesehen werden. Für diese gilt

$$\psi_0(\vec{k}, \vec{k}', \vec{r}) = f_0(\vec{k}, \vec{k}') \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}, \quad (2.10)$$

wobei \vec{k} und \vec{k}' die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle sind. Die Variable \vec{r} beschreibt den Punkt, von dem aus die Amplitude der gestreuten Welle beobachtet wird. Der Formfaktor f_0 beschreibt das Streuverhalten innerhalb der 0-ten Säule und kann bei Erweiterung auf ein zweidimensionales Gitter variieren. Um das Streuverhalten nun auf eine beliebige Säule zu erweitern, muss die Streuamplitude um den Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ phasenverschoben werden. Somit ergibt sich für die Amplitude der gebeugten Welle an einem beliebigen Ort \vec{r}_n :

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{k}', \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}, \vec{k}') \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.11)$$

Da jedoch nicht die Amplitude der gestreuten Welle gemessen wird, sondern die Intensität, gilt unter der Annahme eines gleichen Formfaktors für jede Säule ($f_0 = f_n$):

$$I = |\psi_n|^2 = I_0 \cdot \left| e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \right|^2 \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k}, \vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2 \quad (2.12)$$

$$= I_0 \cdot \frac{1}{N} \cdot F(\vec{K}) \cdot G(\vec{K}) \quad (2.13)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität und N die Gesamtzahl der Säulen beschreibt. Zusätzlich gilt $|e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}|^2 = 1$. Der Gitterfaktor $G(\vec{K})$ berücksichtigt die periodische Anordnung der Säulen und somit die Lage der Reflexe. Der dynamische Formfaktor $F(\vec{K}) = |f_0|^2$ beeinflusst die absolute Intensität der Reflexe. In der kinematischen Beugungstheorie kann $F(\vec{K}_{\parallel})$ näherungsweise als konstant angenommen werden, während $F(K_{\perp})$ von der Energie abhängig ist. Somit können aus dem Beugungsbild die Gittervektoren bestimmt werden.

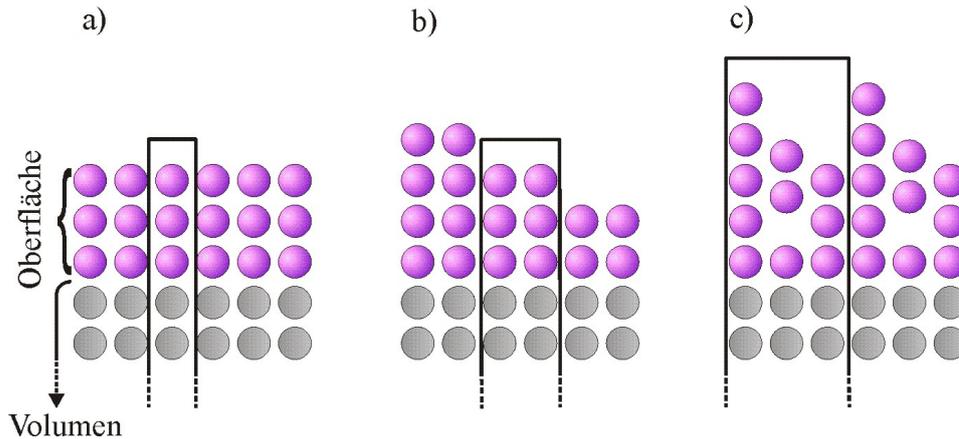


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau möglicher Säuleneinheitenzellen: a) perfekte Oberfläche, b) Stufenoberfläche, c) Oberfläche mit Überstruktur. Entnommen aus [17].

2.6 H(S)-Analyse

Aus der Analyse der Reflexprofile in Abhängigkeit der Streuphase ist es möglich Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der zu untersuchenden Probe zu gewinnen. Durch Defekte, Stufenversetzungen und Verunreinigungen, die in einem realen Festkörper auftreten, kann nicht mehr von einer perfekten Oberfläche ausgegangen werden.

Weist eine Oberfläche atomare Stufen auf, so ergibt sich bei Variation der Streuphase eine oszillierende Halbwertsbreite der Reflexe (vgl. Abbildung 2.4). Nach [33] gilt für die parallele Komponente der Halbwertsbreite:

$$\Delta\tilde{K}_{\parallel}(S) = 100\%BZ \cdot \left(\frac{\sqrt{2^{2/3} - 1}}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Gamma \rangle} \right), \quad (2.14)$$

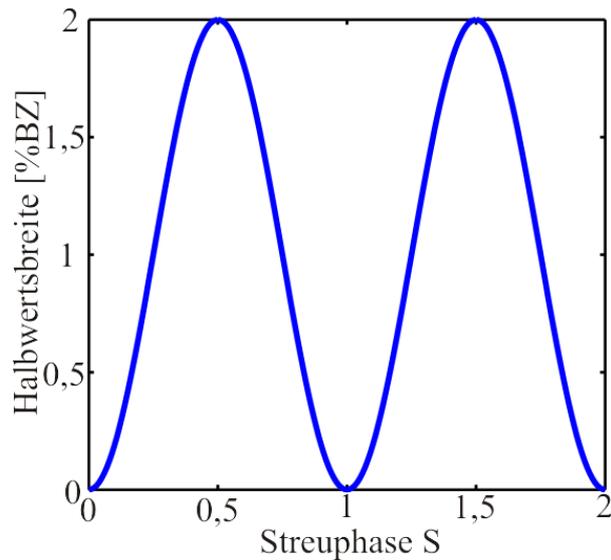


Abbildung 2.4: Idealisierte Darstellung der Halbwertsbreite als Funktion der Streuphase für eine Multilevel-Oberfläche. Entnommen aus [17].

dabei ist S die Streuphase und $\langle \Gamma \rangle$ bezeichnet die mittlere Terrassenbreite. Die Halbwertsbreite $\Delta \tilde{K}$ ist hier auf die erste BRILLOUIN-Zone normiert.

2.7 Mosaike ohne Vorzugsrichtungen

Unter Mosaiken versteht man die Bereiche einer Oberfläche, die gegeneinander leicht verkippt sind. Wie auch bei einer ebenen Oberfläche (Abbildung 2.5 a)) stehen die Beugungsstangen des reziproken Gitters senkrecht auf der Oberfläche jedes einzelnen, verkippten Teilstücks. Dies hat für höhere Elektronenenergien eine Verbreiterung der Reflexe zur Folge, wie in Abbildung 2.5 b) dargestellt. Dabei handelt es sich bei der blau gekennzeichneten Fläche um die reale Oberfläche. Der reziproke Raum ist darüber schwarz gekennzeichnet.

Mosaike können in zwei Kategorien unterteilt werden. Dabei ist zwischen Mosaiken mit und ohne Vorzugsrichtung zu unterscheiden. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen nur Mosaike ohne Vorzugsrichtung auf, daher wird die Theorie darauf beschränkt. Wie aus Abbildung 2.5 zu entnehmen ist, erfolgt die Verbreiterung der Reflexe isotrop

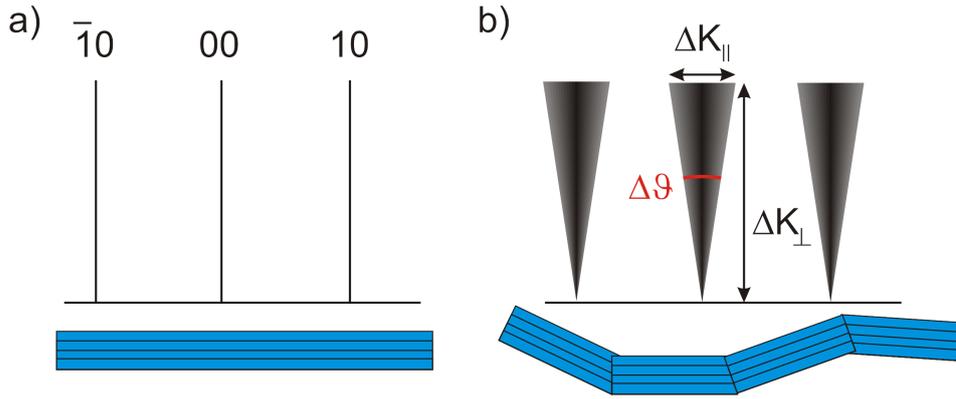


Abbildung 2.5: Darstellung einer Kristalloberfläche: a) eben und ohne Mosaiken und b) mit Mosaiken ohne Vorzugsrichtungen. Die reale Oberfläche ist blau gekennzeichnet und der jeweils dazugehörige reziproke Raum ist oberhalb dargestellt. Die Mosaikwinkelvarianz ist mit $\Delta\vartheta$ gekennzeichnet. ΔK_{\parallel} und ΔK_{\perp} kennzeichnen die Änderung der parallelen und der senkrechten Komponente des Streuvektors. Entnommen aus [15].

und der Kippwinkel schwankt um einen Bereich von $\vartheta = 0^\circ$. Durch die Gleichung

$$\frac{\Delta K_{\parallel}}{2 \cdot K_{\perp}} = \tan\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right) \approx \frac{\Delta\vartheta}{2} \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \quad (2.15)$$

kann die Halbwertsbreite der GAUSSförmigen Mosaikwinkelverteilung nach Abbildung 2.5 durch die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\vartheta$ berechnet werden. Die Näherung, die in Gleichung 2.15 gemacht wurde, gilt nur für kleine Winkel. Setzt man nun Gleichung 2.9 und Gleichung 2.15 in Gleichung 2.14 ein, so erhält man die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\vartheta$ mit

$$\frac{\Delta\vartheta}{2} \approx \frac{d}{2\pi S} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \cdot \frac{2\pi\Delta K_{\parallel}}{a \cdot 100\%BZ} = \frac{d \cdot \Delta K_{\parallel}}{a \cdot S \cdot 100\%BZ} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}. \quad (2.16)$$

Das Auftreten von Mosaiken führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Halbwertsbreite, wie es in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die Mosaikwinkelvarianz lässt sich demnach aus dem Verlauf der Geraden bestimmen.

Bei realen Oberflächen treten zusätzlich noch Korngrenzen auf. Für Kristallite der Größe D muss Gleichung 2.14 auf

$$\Delta\tilde{K}_{\parallel}(S) = 100\%BZ \cdot \left(\frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{1-\cos(2\pi S)}{\langle\Gamma\rangle} + \frac{3}{\sqrt{2}}\Delta\vartheta \cdot S + \frac{1}{D}\right) \quad (2.17)$$

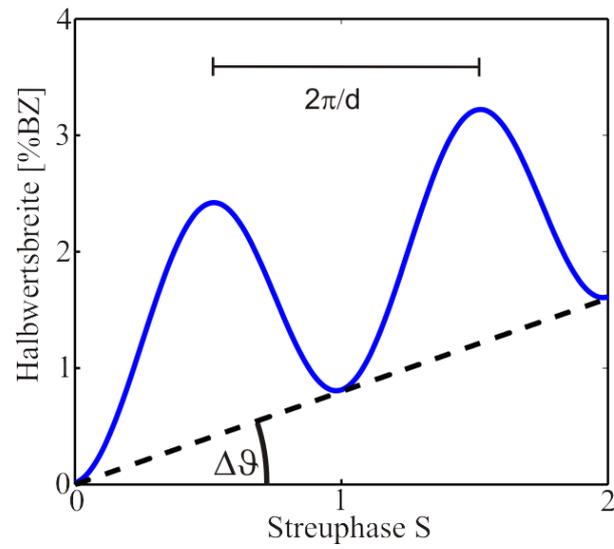


Abbildung 2.6: Idealisierte Darstellung der Halbwertsbreite als Funktion der Streuphase für eine raue Oberfläche mit Mosaiken ohne Vorzugsrichtung. Entnommen aus [17].

erweitert werden.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Ultrahochvakuumkammer

Um Adsorbate auf der Probenoberfläche zu vermeiden, werden die Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt. Das Vakuum in der Kammer wird durch ein mehrstufiges Pumpensystem erzeugt. Den Vordruck von ca. 10^{-2} mbar der Turbopumpe, liefert eine Drehschieberpumpe. Die Schleuse wird mit der Turbopumpe evakuiert, die einen Druck von ca. 10^{-8} mbar erreicht. Diese ist auch an die Hauptkammer angeschlossen, bei der zusätzlich noch eine Ionengetterpumpe (ca. 10^{-10} mbar) und eine Titansublimationspumpe zum Erzeugen des Ultrahochvakuums (ca. 10^{-12} mbar) beitragen. Während der Messung betrug der Basisdruck in der Hauptkammer (ca. 10^{-10} mbar).

3.2 Plasmakammer

Da die Proben vor dem Einschleusen in die Vakuumkammer unter Normalbedingungen transportiert wurden, werden sie einem Sauerstoffplasma ausgesetzt um Adsorbate zu entfernen und Sauerstoffstellen zu reduzieren. Eine schematische Darstellung der Plasmakammer ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Um Plasma zu erzeugen, wird Sauerstoff in die Kammer eingelassen und unter Einstrahlung von Mikrowellen ionisiert. Die bei dem Ionisationsvorgang freigesetzten Elektronen ionisieren in einer Kettenreaktion weitere Sauerstoffatome. Die durch diesen Vorgang ionisierten Sauerstoffatome schließen Fehlstellen auf der Oberfläche und entfernen Verunreinigungen. Die Mikrowellenversorgung der Plasmaquelle erfolgt über einen 2.45 GHz Mikrowellengenerator mit variabler Ausgangsleistung. Während dieses Vorgangs müssen die Plasmaparameter wie Druck, Sauerstofffluss in die Kammer und Leistung der eingestrahnten Mikrowellen kontrolliert werden. Es wurde ein Druck von 0,266 mbar, ein Sauerstofffluss von 80 sccm und eine Mikrowellenleistung von 360 Watt verwendet.

3.3 Das SPA-LEED

Die Messungen dieser Arbeit wurden mit einer SPA-LEED Apparatur durchgeführt. Niederenergetische Elektronen werden unter einem bestimmten Winkel auf die Oberfläche der Probe eingestrahlt und gebeugt. Das gebeugte Bild wird mit einem Channeltron (Signalverstärker) detektiert.

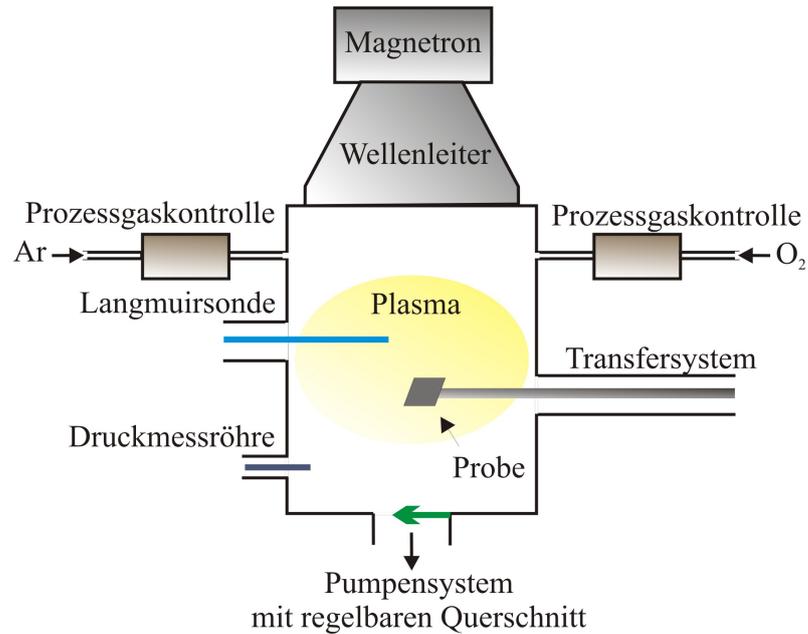


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Plasmakammer zur Reinigung und Verringerung der Sauerstofffehlstellen der Probenoberfläche. Die Mikrowellenstrahlung wird von einem Magnetron erzeugt und von einem Wellenleiter in die Kammer eingekoppelt. Zur Kontrolle der inneren Plasmaparameter kann eine LANGMUIR-Sonde verwendet werden. Der Sauerstofffluss wird mithilfe der Prozessgaskontrolle reguliert. Entnommen aus [16].

Im Gegensatz zum konventionellen LEED werden beim SPA-LEED der Einfallswinkel und der Ausfallswinkel durch Oktopolplatten, die ein elektrisches Feld erzeugen, variiert. Dies ermöglicht es, Beugungsbilder ohne den Schatten der Elektronenkanone oder des Manipulators aufzunehmen und den \vec{k} -Raum lateral abzutasten. Außerdem kann im Gegensatz zum konventionellen LEED der (00)-Reflex aufgenommen werden, ohne dabei die Probe kippen zu müssen und somit das Beugungsbild zu verzerren.

Das SPA-LEED besteht aus einer Elektronenkanone welche sich aus Filament, Anode und einem WEHNELTZylinder zusammensetzt. Die durch Glühemission aus dem Filament freigesetzten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und anschließend mit einer Anode und einem WEHNELTZylinder gebündelt und fokussiert. Hinter der Elektronenkanone sind Oktopolplatten angeordnet, mit deren Hilfe der Strahl um einen Winkel ε abgelenkt werden kann. Somit beschreibt ε den Winkel des einfallenden

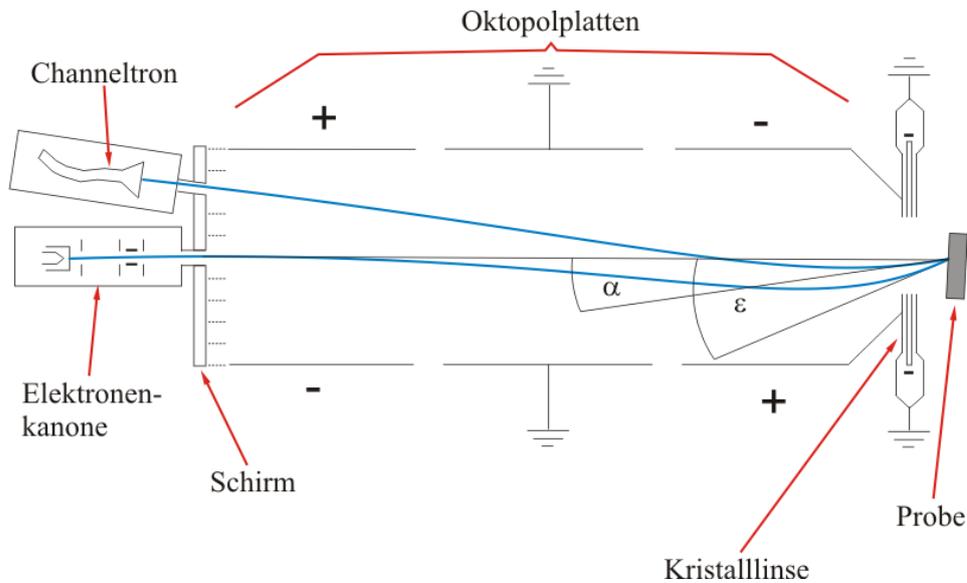


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur. Elektronen werden durch eine Elektronenkanone auf die Probe eingestrahlt und an der Oberfläche gebeugt. Die gebeugten Elektronen werden von einem Channeltron detektiert. Dabei beschreibt ε den Einfallswinkel und α den Ausfallswinkel des gebeugten Elektronenstrahls. Diese Winkel können durch ein von den Oktopolplatten erzeugtes elektrisches Feld variiert werden. Entnommen aus [15].

den Strahls. Durch eine Kristalllinse kann der einfallende Strahl auf die Probe fokussiert werden. Nachdem der Elektronenstrahl gebeugt wurde, können mit dem Channeltron die gestreuten Elektronen detektiert werden. Dabei beschreibt α den Ausfallswinkel des gestreuten Strahls. Die Variation der Ablenkspannung erfolgt über das Computerprogramm SPA5.6, welches automatisierte Messungen in einer Dimension oder in zwei Dimensionen bei verschiedenen Energien ermöglicht.

4 Materialsystem

Die in dieser Arbeit untersuchten $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ - und CeO_2 - Schichten werden vom IHP-Microelectronics in Frankfurt hergestellt. Als Substrat dienen einkristalline, schwach Bor-dotierte Si-Wafer mit einer (111)-Oberflächenorientierung. Zur besseren Epitaxie der CeO_2 Filme wird zusätzlich eine $(1,5 \pm 0,3)$ nm dicke Pr_2O_3 -Zwischenschicht mit einer (0001)-Orientierung mittels MBE (Molekularstrahlepitaxie) aufgedampft.

Probe	Schichtdicke
$\text{CeO}_2(111)$	$(64,6 \pm 0,3)$ nm
$\text{Pr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}(111)$	$(19 \pm 0,3)$ nm
$\text{Pr}_{0.36}\text{Ce}_{0.64}\text{O}_{2-\delta}(111)$	$(23 \pm 0,3)$ nm
$\text{Pr}_{0.18}\text{Ce}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}(111)$	$(24 \pm 0,3)$ nm

Tabelle 1: Die in dieser Arbeit gemessenen Proben mit dazugehörigen Schichtdicken.

Zur Schichtdickenbestimmung und Phasenidentifizierung der hergestellten Schichten wurden vor Ort Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Schichtwachstums ist in Referenz [28, 29] zu finden. Eine Übersicht der untersuchten Proben ist in Tabelle 1 gezeigt. In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften des verwendeten Materialsystems näher erläutert.

4.1 Silizium

Silizium steht mit der Ordnungszahl $Z = 14$ in der 4. Hauptgruppe und gehört somit zu den Halbmetallen. Wie aus Abbildung 4.1 ersichtlich ist, besteht die Einheitszelle von Silizium aus acht Atomen und besitzt Diamantstruktur. Silizium besteht also aus zwei auf der Raumdiagonalen um $1/4$ verschobenen kubisch flächenzentrierten Gittern mit jeweils vier Atomen in der Einheitszelle. Somit besteht die zusammengesetzte Einheitszelle aus acht Atomen und hat eine Gitterkonstante $a \approx 3,57 \text{ \AA}$.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Substrat handelt es sich um einen Siliziumwafer mit einer (111)-Orientierung. Je nachdem, wie die Si(111)-Oberfläche präpariert wird, bildet sich entweder eine (2×1) - oder eine (7×7) -Überstruktur aus [20]. Durch Spalten bei Raumtemperatur im UHV kommt es zu einer Rekonstruktion der (2×1) -Struktur, wohingegen bei einer thermischen Behandlung bei 950°C eine (7×7) -Struktur erzeugt

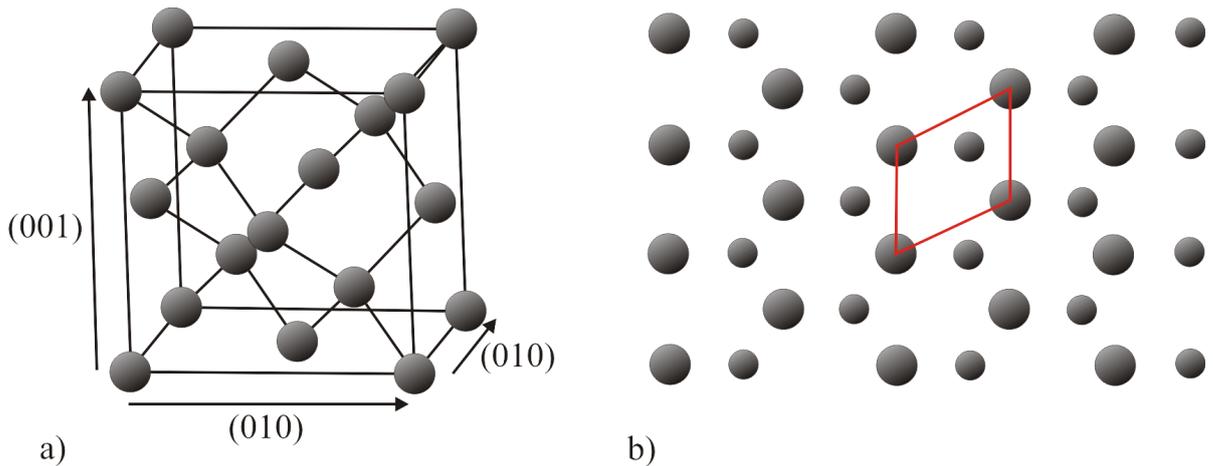


Abbildung 4.1: a) Einheitszelle des Siliziums mit entsprechenden Raumrichtungen nach den MILLERSCHEN Indizes. b) Unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche mit rot eingezeichnete Einheitszelle. Die kleineren Atome befinden sich in der zweiten, die größeren in der ersten Atomlage. Entnommen aus [19].

wird. Die Oberflächenstruktur ist in Abbildung 4.2 zu sehen und wird allgemein über das DAS¹-Modell beschrieben. Dieses theoretische Modell zeigt verschiedene Stapelfolgen in zwei Hälften derselben (7x7)-Einheitszelle ((ABC) und (ABD)). Es besteht aus 9 Atompaaaren oder 9 Dimeren und 12 Adatomen.

4.2 Praseodymoxid

Praseodym gehört mit der Ordnungszahl $Z = 59$ in die Gruppe der seltenen Erden. Bei dem in dieser Arbeit als Zwischenschicht verwendetes Praseodymoxid handelt es sich um hexagonales $\text{Pr}_2\text{O}_3(0001)$. Diese Zwischenschicht wird eingesetzt, da so $\text{CeO}_2(111)$ Schichten mit höherer kristalliner Qualität gewachsen werden können [22].

Die Einheitszelle des hexagonalen Praseodymesquioxid (Pr_2O_3) besteht aus 3 Sauerstoff- und 2 Praseodymatomen und besitzt 5 Atome in der Einheitszelle. Kubisches Pr_2O_3 hingegen kristallisiert in der Bixbyitstruktur bestehend aus 32 Praseodymatomen und aus 48 Sauerstoffatomen pro Einheitszelle (vgl. Abbildung 4.3)[22]. Zusätzlich zu den bereits genannten Phasen gibt es noch weitere Praseodymoxidphasen, die durch die homologe Serie $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ mit $n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, 16, \infty$ beschrieben werden. An Luft stellt

¹Dimer-atom-stacking fault.

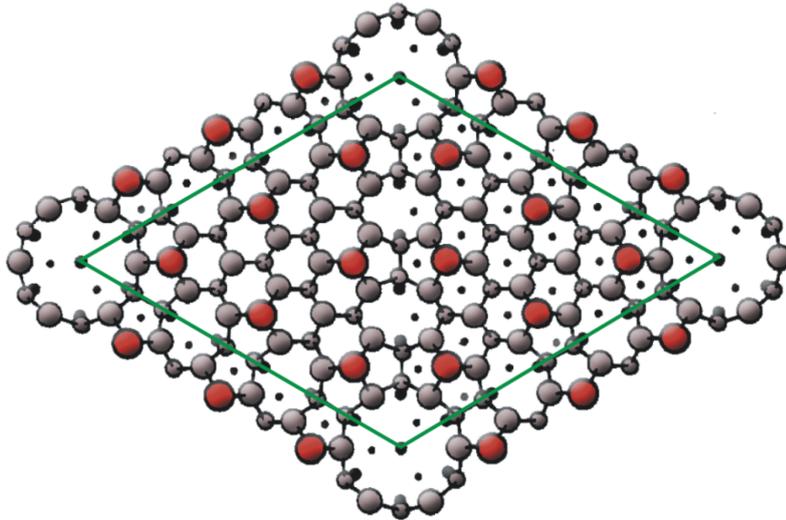


Abbildung 4.2: Rekonstruierte Si(7x7)-Überstruktur mit grün eingezeichneter Einheitszelle und rot gekennzeichneten Adatomen. Entnommen aus [19].

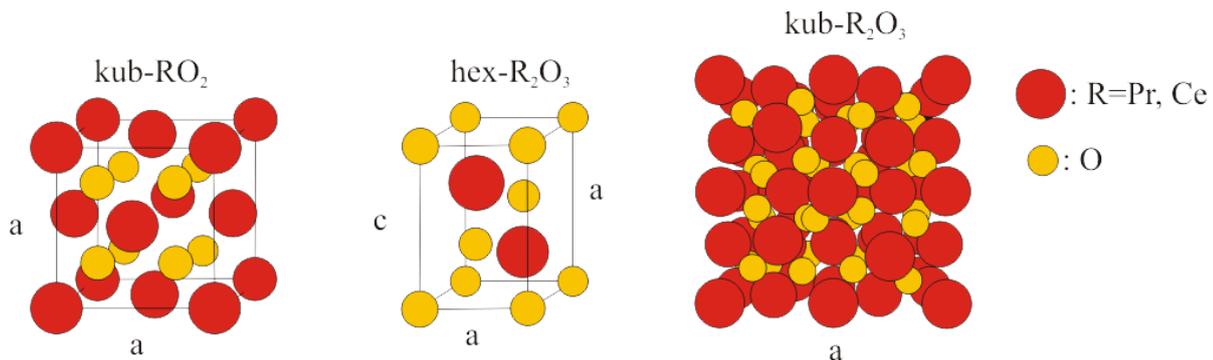


Abbildung 4.3: Einheitszelle des kubischen $\text{PrO}_2/\text{CeO}_2$, hexagonalen $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ und des kubischen $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$. Entnommen und verändert aus [19].

Pr_6O_{11} die stabilste Phase dar. Sie kann, ebenso wie auch Pr_5O_9 , nicht mit der homologen Serie beschrieben werden und ist somit eine intermediäre Phase. Die Phase mit dem höchsten O_2 Anteil ist PrO_2 . Alle Zwischenphasen basieren auf der Fluoritstruktur des PrO_2 mit periodischen Sauerstofffehlstellen.

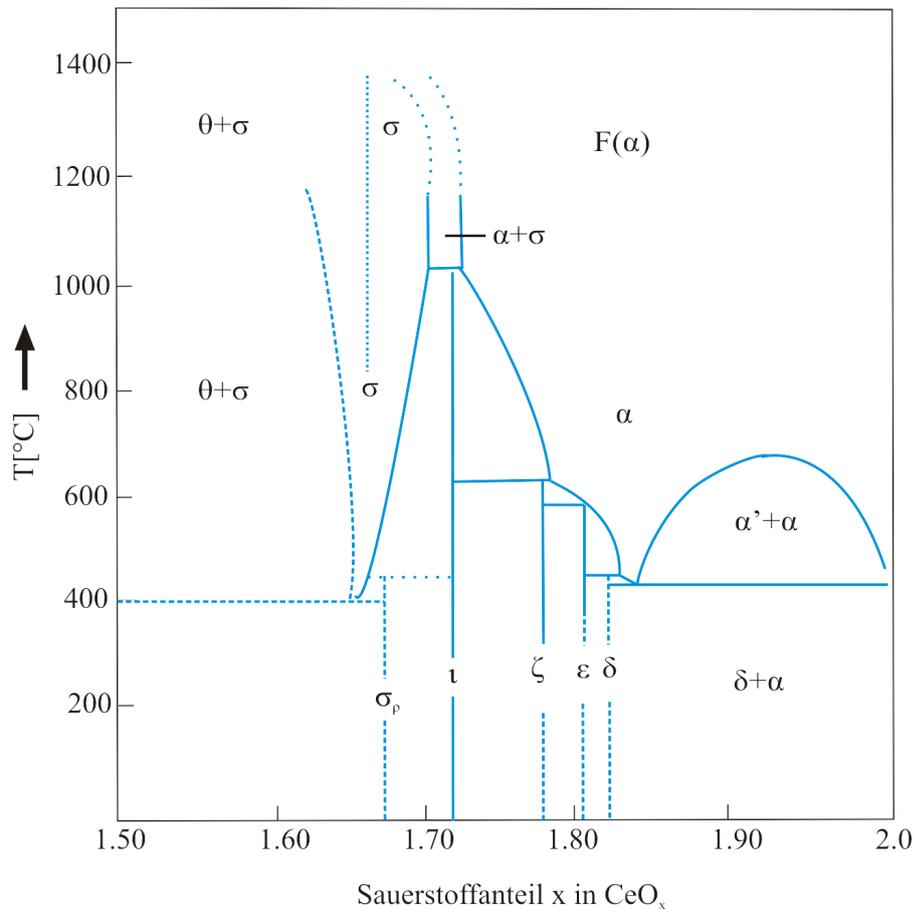


Abbildung 4.4: Phasendiagramm des Ceroxids. Dabei kann ι der Ce_7O_{12} Phase mit $n = 7$, ζ der Ce_9O_{16} Phase mit $n = 9$, δ der $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ Phase mit $n = 11$ und ε der $\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}$ Phase mit $n = 40$ zugeordnet werden. Entnommen aus [23].

4.3 Ceroxid

Cer kann aus zwei Mineralien gewonnen werden: Zum einen aus Rosa Monazit (Cerphosphat) und zum anderen aus Cerit oder Ceriterde. Wie auch Praseodym gehört Cer mit der Ordnungszahl $Z = 58$ zu der Gruppe der seltenen Erden. Wie dem Phasendiagramm aus Abbildung 4.4 zu entnehmen ist, hängt die strukturelle Zusammensetzung von der Temperatur ab. Dabei erstreckt sich der Sauerstoffanteil über einen Bereich von $1.5 < x < 2$ wobei CeO_2 und Ce_2O_3 die Grenzen bilden. Ceroxid kann, analog zu den Praseodymstrukturen, sowohl kubisch in den Phasen CeO_2 und Ce_2O_3 , als auch hexagonal in der Phase Ce_2O_3 kristallisieren. Weiterhin kann es in dem Bereich zwischen CeO_2 und Ce_2O_3 zu verschiedenen Zwischenphasen kommen, wie sie in Abbildung 4.4

gekennzeichnet sind. Diese beruhen, analog zu den PrO_x Phasen, auf der Fluoritstruktur mit periodischen Sauerstofffehlstellen. Das in dieser Arbeit verwendete Ceroxid liegt in der CeO_2 Phase vor. CeO_2 ist die Phase mit dem höchsten Sauerstoffanteil und ist deshalb die stabilste Phase an Luft. Alle Cerionen weisen die Oxidationsstufe Ce^{4+} auf, wohingegen bei Ce_2O_3 alle Cerionen in der Oxidationsstufe Ce^{3+} vorliegen. Wie auch kub- PrO_2 kristallisiert CeO_2 in einer Fluoritstruktur (vgl. Abbildung 4.3). Analog zu Praseodymoxid können nach [24] die stöchiometrischen Phasen durch die homologe Serie $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ mit $n = 4, 7, 11$ beschrieben werden. Die bislang bekannten intermediären Phasen, die nicht zu der homologen Serie gehören, sind $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$ und $\text{Ce}_{19}\text{O}_{34}$ [24].

CeO_x auf Si(111)

Um ein zwillingsfreies Wachstum beim Aufdampfen von CeO_2 auf Si(111) zu ermöglichen, wird eine dünne hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3(0001)$ Zwischenschicht zwischen Substrat und Film aufgedampft, die ein besseres Wachstum ermöglicht. Erste Erfolge zeigten, dass beim reaktiven Aufdampfen von Ceroxid auf Chlor passiviertes Si(111) kubisches Ce_2O_3 entsteht, welches bei Kontakt mit Luft in CeO_2 übergeht [4]. In der hier verwendeten Probe wurde eine hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3(0001)$ -Zwischenschicht verwendet [28]. Eine Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme des untersuchten Schichtsystems ist in Abbildung 4.5 abgebildet [28].

4.4 Mischoxide auf Si(111)

Nach [29] weisen Mischoxidfilme mit einem hohen Anteil an Cer eine für CeO_2 typische Fluoritstrukturen oder Bixbyitstrukturen mit einer statistischen Verteilung von Pr^{3+} -Ionen auf. Dies führt zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten und einem daraus folgenden Sauerstoffmangel. Liegt jedoch ein hoher Anteil an Praseodym in dem Mischoxid vor, so weist das Gitter eine hexagonale Struktur auf mit statistisch besetzten Ce^{3+} -Ionen auf.

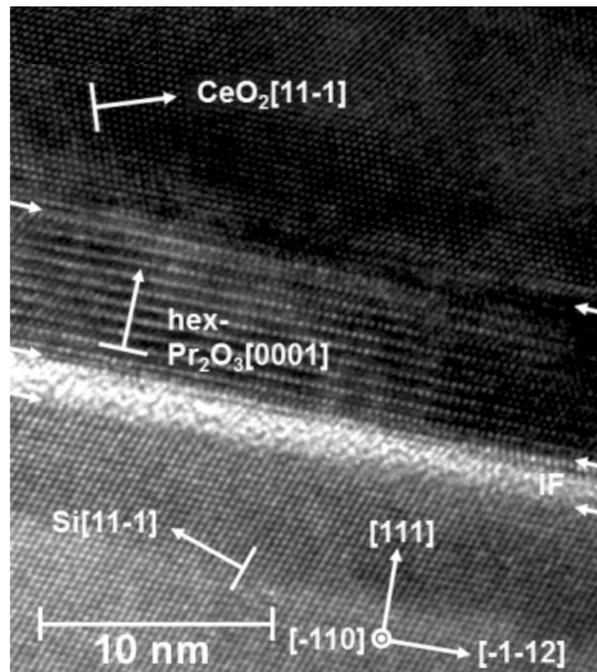


Abbildung 4.5: Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme des untersuchten Schichtsystems. Hex- $\text{Pr}_2\text{O}_3(0001)$ als Zwischenschicht zwischen $\text{CeO}_2(111)$ und $\text{Si}(111)$. Entnommen aus [28].

5 Messergebnisse und Auswertung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden vier verschiedene Proben gemessen. Bei diesen handelt es sich um eine reine Ceroxidprobe mit 64,6 nm Dicke und drei Mischoxide mit anteilmäßig Cer und Praseodym und einer Dicke von (21 ± 3) nm. Zu Beginn der Messung wurden die Proben einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, um die Oberfläche zu reinigen und anschließend jeweils 30 Minuten sukzessiv geheizt. Nach jedem Heizvorgang sind sowohl eindimensionale als auch zweidimensionale SPA-LEED Aufnahmen gemacht worden. Weiterhin wurde eine energieabhängige Reflexprofilanalyse des zentralen (00)-Reflex durchgeführt.

5.1 Einfluss der Plasmierung auf die Probenoberfläche

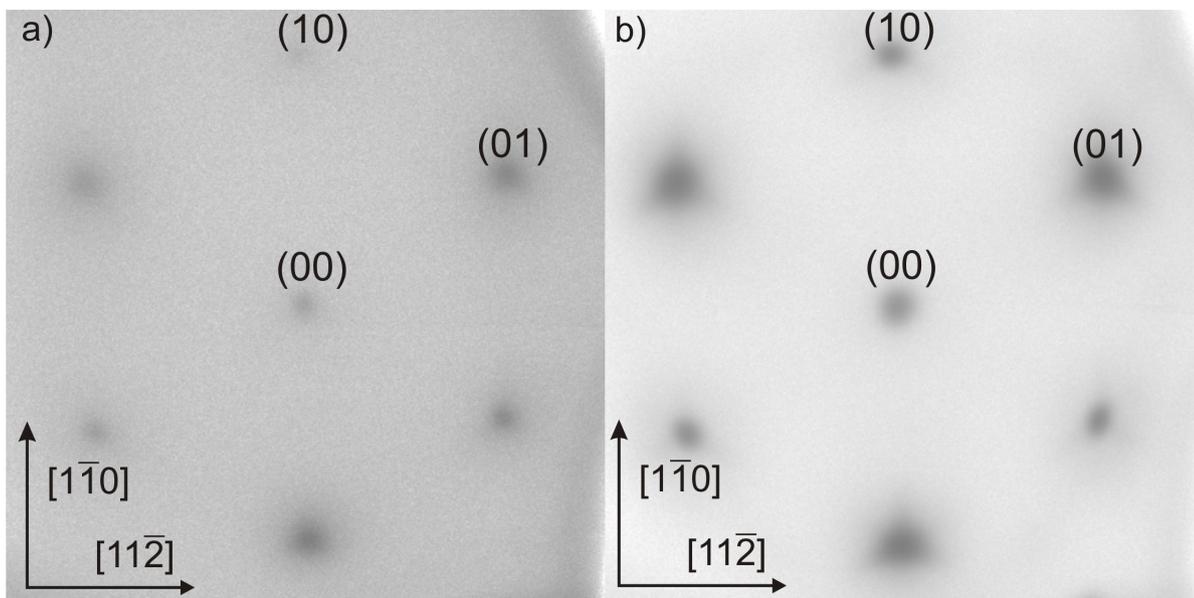


Abbildung 5.1: SPA-LEED Aufnahmen einer kub. $\text{CeO}_2(111)$ - Schicht bei 61,6 eV ($S \approx 4$) (nahe In-Phase) und Raumtemperatur vor dem Plasmieren a) und nach dem Plasmieren b). Es liegt eine (1×1) - Struktur vor. Nach dem Plasmieren ist der diffuse Untergrund deutlich reduziert und die LEED-Reflexe sind wesentlich stärker ausgeprägt. Weiterhin ist nach der Plasmabehandlung eine deutlichere Dreizähligkeit der Reflexe zu erkennen, die charakteristisch für eine facettierte Oberfläche ist.

Abbildung 5.1 a) zeigt die 2D Aufnahme einer unbehandelten Probe. Es ist ein hexa-

gonales Beugungsbild mit einer (1×1) - Struktur und einer deutlichen Dreizähligkeit der Reflexintensität zu erkennen. Die Dreizähligkeit des Beugungsmusters wird durch die ABC Stapelfolge des kubischen CeO₂ mit (111)-Orientierung hervorgerufen. Dies wird durch einen Wechsel der Reflexintensitäten bei unterschiedlichen Energien, wie in Abbildung 5.2 zu beobachten ist, bestätigt.

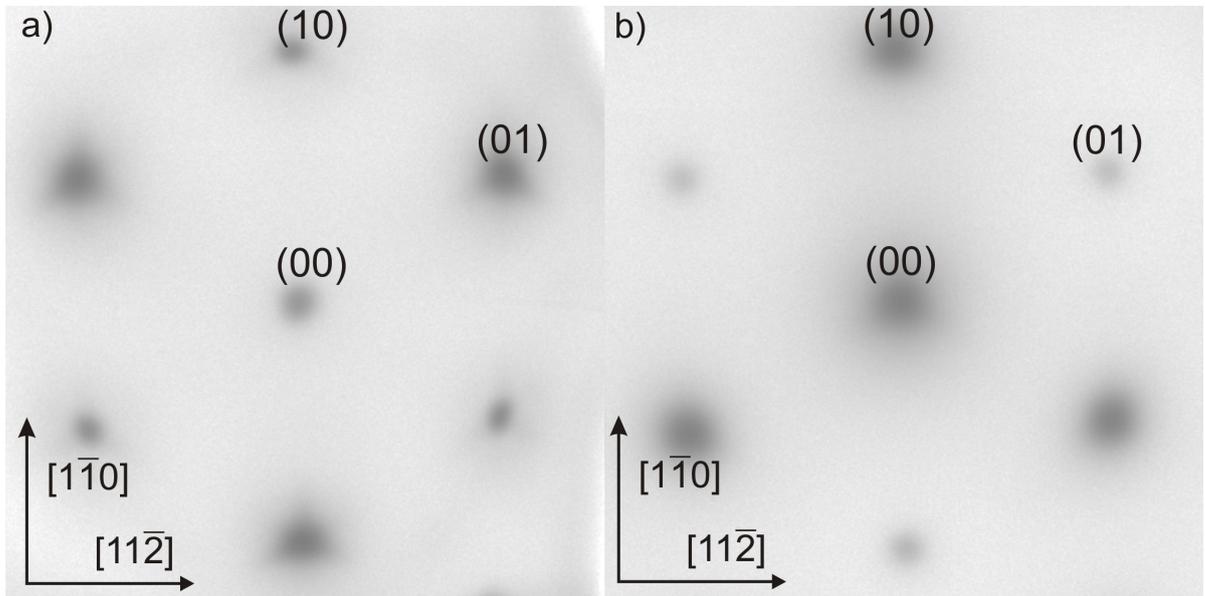


Abbildung 5.2: SPA-LEED Aufnahme nach 15-minütigem Plasmieren, a) nahe einer In-Phase ($E = 61,6$ eV, $S \approx 4$) und b) nahe einer Out-Phase ($E = 116,6$ eV, $S \approx 5,5$). Ein deutlicher Wechsel der Intensitäten ist zu erkennen.

Nach dem Plasmieren nimmt der diffuse Untergrund ab, was auf eine Verringerung der Defektdichte zurückzuführen ist. Zusätzlich ist eine Dreizähligkeit der Reflexform zu erkennen, welche charakteristisch für eine Oberfläche mit Facetten ist (vgl. Abbildung 5.1).

5.2 Probe M2006 mit 64,4 nm CeO₂(111)

5.2.1 Sukzessives Heizen der Probe

Im Folgenden wird der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Struktur der Oberfläche untersucht. Die Probe wurde von 400° C bis 600° C in 100° C Schritten für jeweils 30 Minuten erhitzt. Von 600° C aus wurden die Temperaturintervalle auf 50° C verkleinert. Die Messung ist bei einer Temperatur von 1000° C abgebrochen worden, um

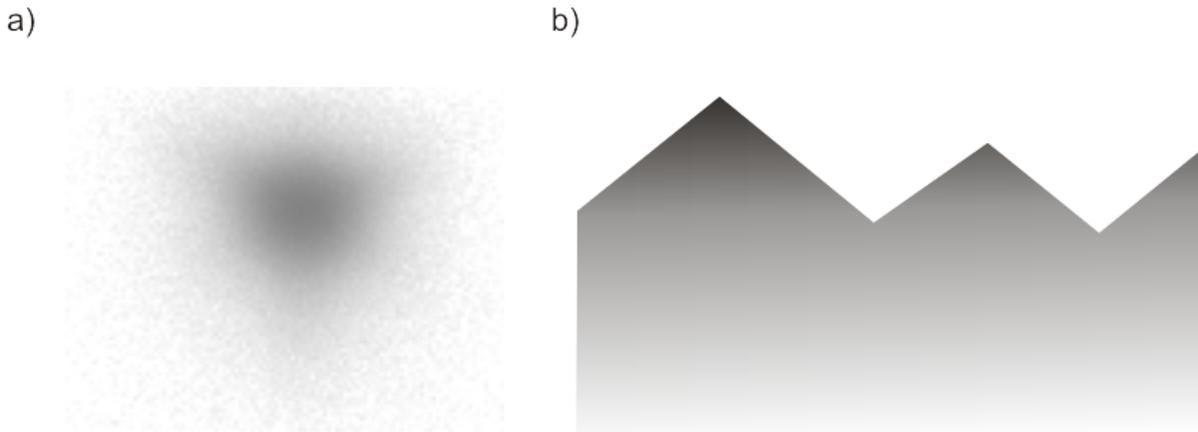


Abbildung 5.3: a) 64,6 nm dicker CeO_2 - Film. SPA-LEED Aufnahme des (10)-Reflex bei 400°C nach der Sauerstoffplasmabehandlung und einer Energie von 61,6 eV ($S \approx 4$). Der Reflex weist eine ausgeprägte Dreizähligkeit auf. b) Exemplarische Darstellung einer facettierten Oberfläche.

den Probenhalter nicht zu beschädigen.

Bis zu einer Temperatur von einschließlich 600°C bleibt die (1×1) - Struktur in den Beugungsbildern erhalten. Nach weiterem Heizen auf 650°C treten zusätzliche Reflexe auf, welche der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R_{19,1^\circ}$ - Struktur angehören und charakteristisch für die Ce_7O_{12} - Phase sind (vgl. Abbildung 5.4 a)). Diese zeigen nach weiterem Heizen bis zu einer Temperatur von 750°C immer deutlichere Ausprägungen und gehen anschließend nach dem Heizen auf 800°C in eine $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R_{30^\circ}$ - Struktur über (vgl. Abbildung 5.4 b), c)). Ab einer Temperatur von 850°C bildet sich eine (2×1) - Struktur überlagert mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R_{30^\circ}$ - Struktur aus. Zusätzlich ergibt sich eine neue, komplexere Struktur (vgl. Abbildung 5.4 d)), die eine ringförmiges Beugungsmuster (vgl. Abbildung 5.4 d)) aufweist, was auf eine polykristalline Struktur hindeutet. Da die Intensitätsverteilung der Ringstruktur Maxima und Minima aufweist, liegen Kristallite mit Vorzugsrichtungen vor. Der intensivste Ring lässt sich durch Drehen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R_{30^\circ}$ - Struktur um jeweils 15° konstruieren. Es ergibt sich eine 24- zählige Symmetrie. Über die anderen Ringstrukturen kann aufgrund der niedrigen Intensitäten keine genauere Aussage getroffen werden. Bei einer Temperatur von 900°C sind die Hauptreflexe der (2×1) - Struktur sehr intensiv ausgeprägt. Zusätzlich zu der komplexen, ringförmigen Struktur sind auf den Verbindungslinien zwischen den Hauptreflexen noch Nebenreflexe zu beobachten, bei denen es sich vermutlich um eine (10×1) - Struktur in drei Domänen

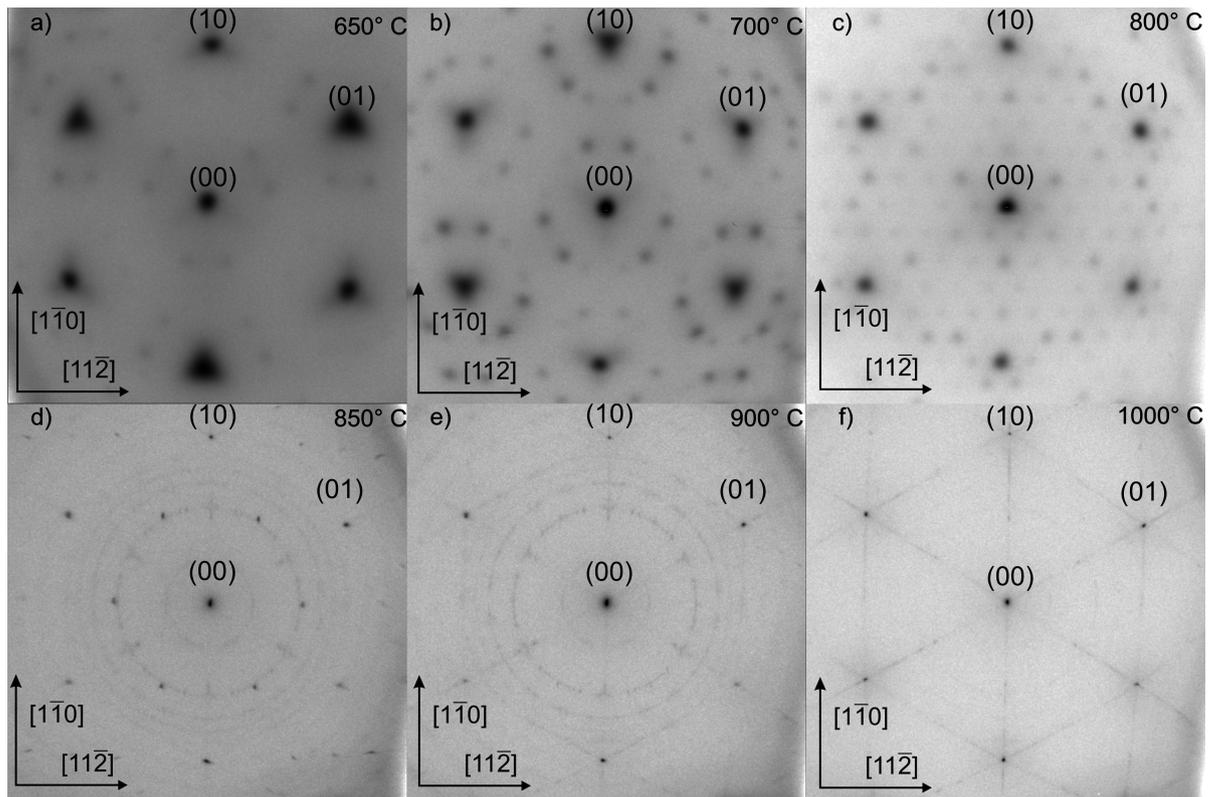


Abbildung 5.4: SPA-LEED Bilder bei 61,6 eV ($S \approx 4$) nach verschiedenen Heizschritten. Heizen auf 650° C führt zur Bildung einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur, welche der Iota-Phase zugeordnet werden kann und bei 700° C eine starke Ausprägung zeigt. Ab einer Heiztemperatur von 800° C ist eine $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ Überstruktur zu erkennen, die nach weiterem Heizen bei 850° C in ein komplexes Beugungsbild übergeht. Die kreisförmige Struktur deutet auf eine Kristallitbildung mit Vorzugsrichtung hin. Weiterhin kann eine (2×1) - und eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur beobachtet werden. Bei 900° C verliert die komplexe Ringstruktur an Intensität und es wird eine (10×1) - Struktur sichtbar, die für Heizen auf 1000° C an Intensität gewinnt. Bei einer Temperatur von 1000° C ist die Ringstruktur kaum noch zu beobachten.

handelt, welche bei weiterem Heizen auf 1000° C sehr deutlich zu erkennen ist. Die komplexe Ringstruktur zeigt bei dieser Temperatur eine sehr schwache Ausprägung (vgl. Abbildung 5.4 e), f)).

Zusätzlich zu den zweidimensionalen LEED-Bildern wurden eindimensionale Aufnahmen des zentralen Reflex entlang der $[1\bar{1}0]$ - Richtung durchgeführt (vgl. Abbildung 5.5). Die maximale Intensität bleibt bis ca. 800° C konstant und nimmt nach weiterem Heizen auf

850° C stark zu. Das Auftreten der scharfen Spitze bei 850° C deutet auf die Bildung einer kristallinen Struktur mit langreichweitiger lateraler Ordnung hin. Hierbei handelt es sich möglicherweise um eine Cersilikat oder Cersilizidbildung. Der Bereich zwischen 800° C und 850° C kann somit als koexistenter Übergangsbereich zwischen Ceroxid und einer Silizid- oder Silikatphase interpretiert werden. Ein Vergleich der eindimensionalen Aufnahmen bei 850° C zeigt, dass für einige Energien eine scharfe Spitze entsteht, welche nach weiterem Erhöhen der Energien von der Schulter überlagert wird und nicht mehr beobachtet werden kann.

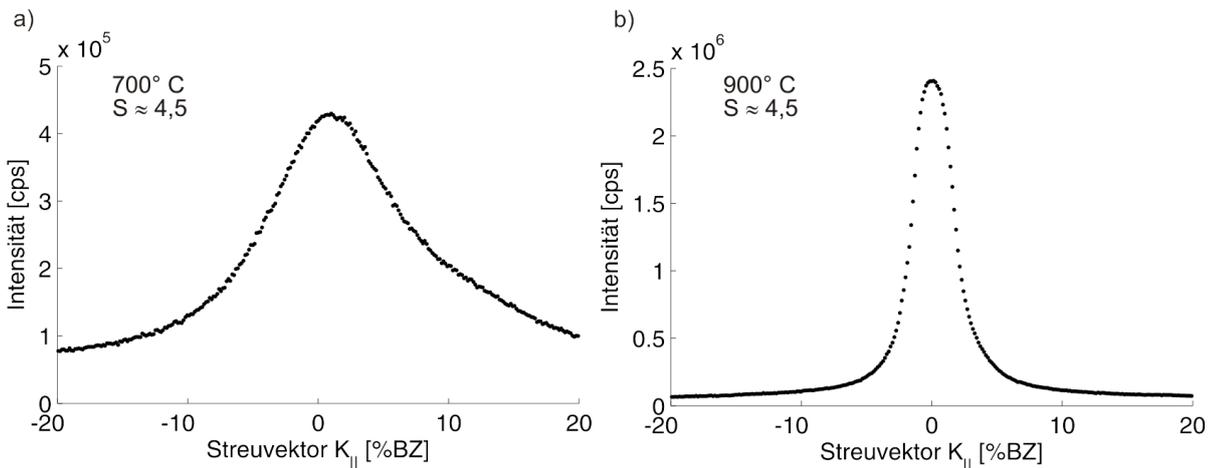


Abbildung 5.5: Reflexprofil des zentralen Reflex aufgenommen entlang der $[1\bar{1}0]$ - Richtung der 64,6 nm dicken $\text{CeO}_2(111)$ - Schicht bei der Energie $E \approx 92,5\text{ eV}$ ($S \approx 4,5$) bei a) 750° C und b) 900° C. Es ist ein deutlicher Anstieg der Intensität wie auch eine Abnahme der Halbwertsbreite zu beobachten.

5.2.2 Messung des Übergangsbereiches zwischen 750° C und 850° C

In dem Bereich zwischen 750° C und 850° C wurde eine zusätzliche Messreihe mit kleineren Temperaturintervallen durchgeführt. Das Ziel dieser Reihe war es den Übergang (vgl. Abbildung 5.4 b) und c)) zwischen der Ce_7O_{12} Phase und der $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})\text{R}30^\circ$ - Struktur genauer zu bestimmen. Hierzu wurde die Probe nach dem Plasmieren direkt auf 750° C erhitzt und anschließend in einer Schrittweite von 10° C jeweils 30 Minuten bis auf 850° C geheizt. Die Messungen wurden jeweils nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur durchgeführt. Eine Zusammenfassung der gemessenen zweidimensionalen SPA-LEED Bilder ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Nach Heizen auf 750° C ist die für Ce_7O_{12}

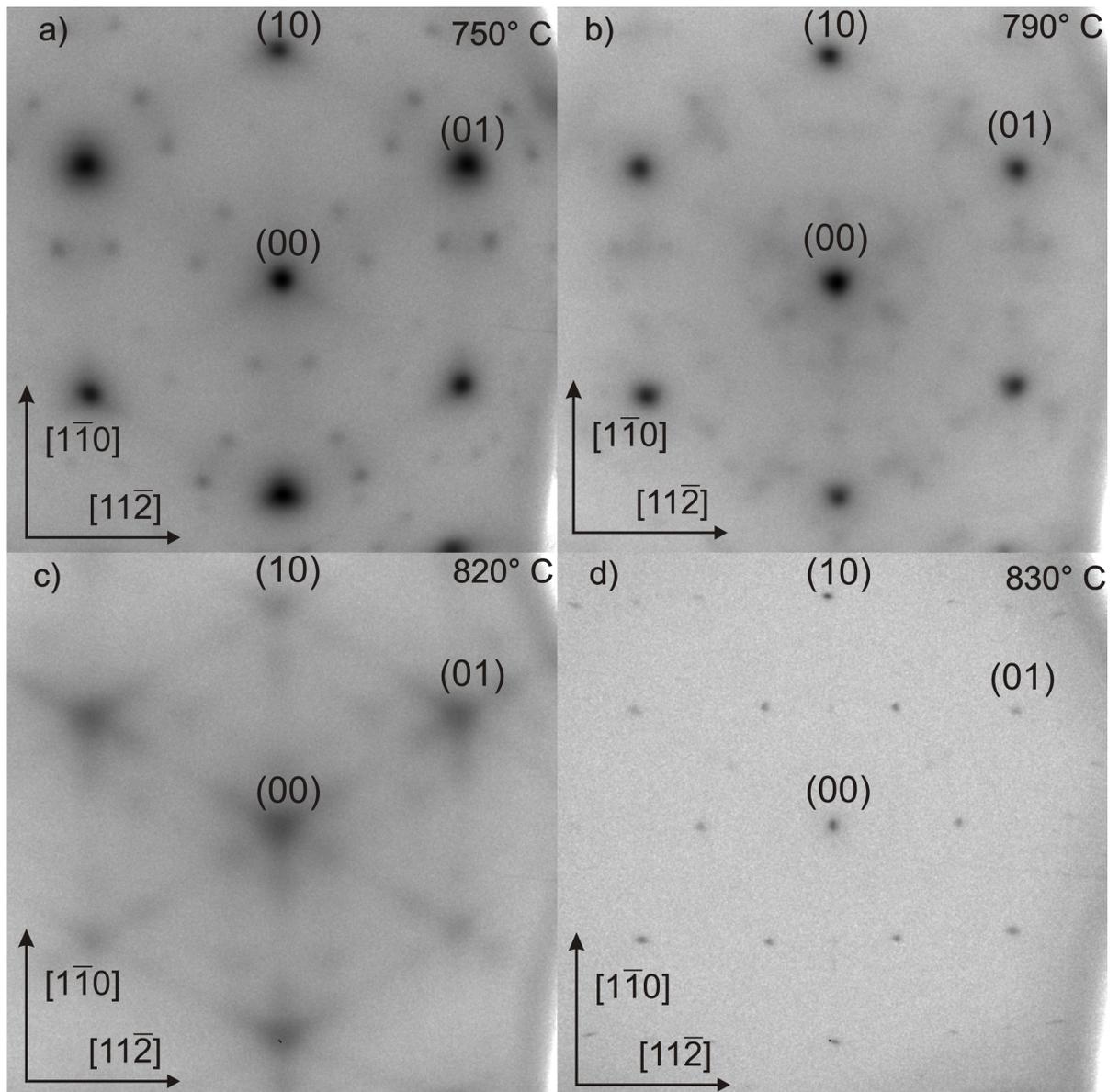


Abbildung 5.6: SPA-LEED Bilder bei 61,6 eV ($S \approx 4$) nach verschiedenen Heizschritten zwischen 750° C und 850° C. Bei einer Temperatur von 750° C ist die für die Ce₇O₁₂ Phase charakteristische $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur zu erkennen a). Ab 790° C besteht das Beugungsbild aus einer Überlagerung von einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - und einer (4×4) - Struktur b). Zwischen 820° C und 830° C findet ein Übergang von der (4×4) - Struktur in eine Cersilizid-/Cersilikatphase statt c), d).

charakteristische $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur zu erkennen. Das Beugungsbild bei 790° C zeigt eine Überlagerung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur mit einer (4×4) - Struktur (vgl.

Abbildung 5.6 d)), welche bei weiterem Heizen bis zu 820°C eine stärkere Ausprägung aufweist. Diese (4×4) - Struktur kann der Bixbyite Struktur des Ce_2O_3 zugeordnet werden. Im Kontrast zur ersten Messreihe ist die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur nicht beobachtet worden. Es ist zu vermuten, dass durch Heizen in unterschiedlichen Intervallen andere Strukturen stabilisiert werden, da nach [32] die Heizdauer einen unmittelbaren Einfluss auf die Entwicklung der Probenoberfläche hat. Eine weitere Erkenntnis, die aus dieser Messung gewonnen werden kann ist, dass der Übergang von der (4×4) - Struktur in die Cersilizit- bzw. Cersilikatphase zwischen 820°C und 830°C stattfindet.

5.2.3 Ergebnisse der H(S)-Analyse

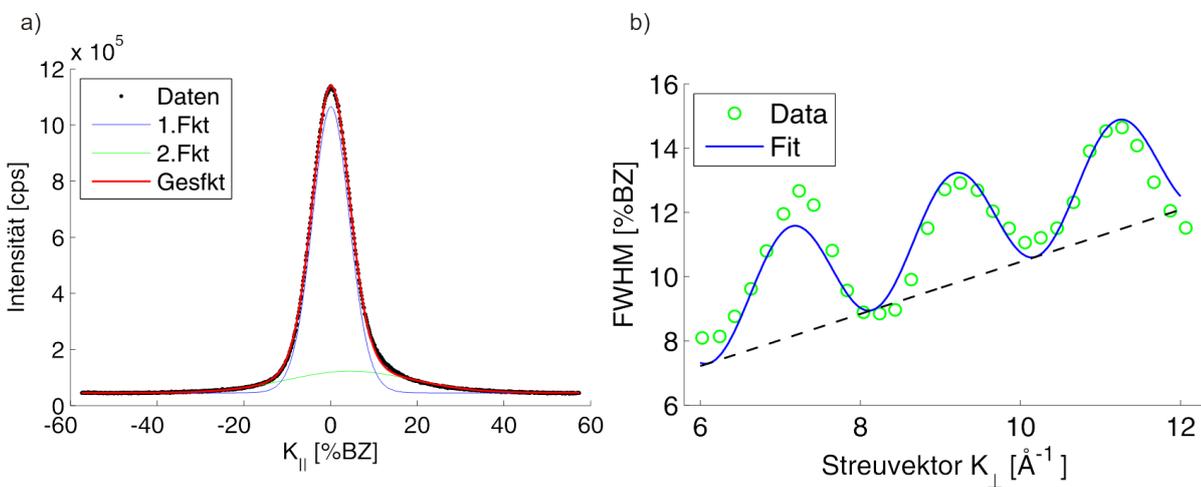


Abbildung 5.7: a) Fit des zentralen (00)-Reflexprofils mit einer LORENTSfunktion (rot) und einer GAUSSfunktion (grün) bei einer Elektronenenergie von $E = 41,9\text{ eV}$ ($S \approx 3,5$). b) H(S)-Analyse bei einer Temperatur von 400°C . Die Fitfunktion ist blau gekennzeichnet. Es wurde die Halbwertsbreite (FWHM) gegen den Streuvektor K_{\perp} aufgetragen. Der lineare Anstieg wird durch Mosaike ohne Vorzugsrichtungen hervorgerufen.

Durch die Untersuchung der Halbwertsbreite ($\text{FWHM} = \text{Full Width at Half Maximum}$) des zentralen (00)-Reflexes in Abhängigkeit der Elektronenenergie, ist es möglich Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe zu treffen. Die Energie liegt bei den durchgeführten Messungen zwischen $34,5\text{ eV}$ und $138,7\text{ eV}$, was einer Streuphase $S \approx 3 - 6$ entspricht. Die gemessenen Reflexprofile wurden mit dem Programm „ReflexFit“ angefitet [15]. Ein Beispiel für den Fit eines Profils ist in Abbildung 5.7

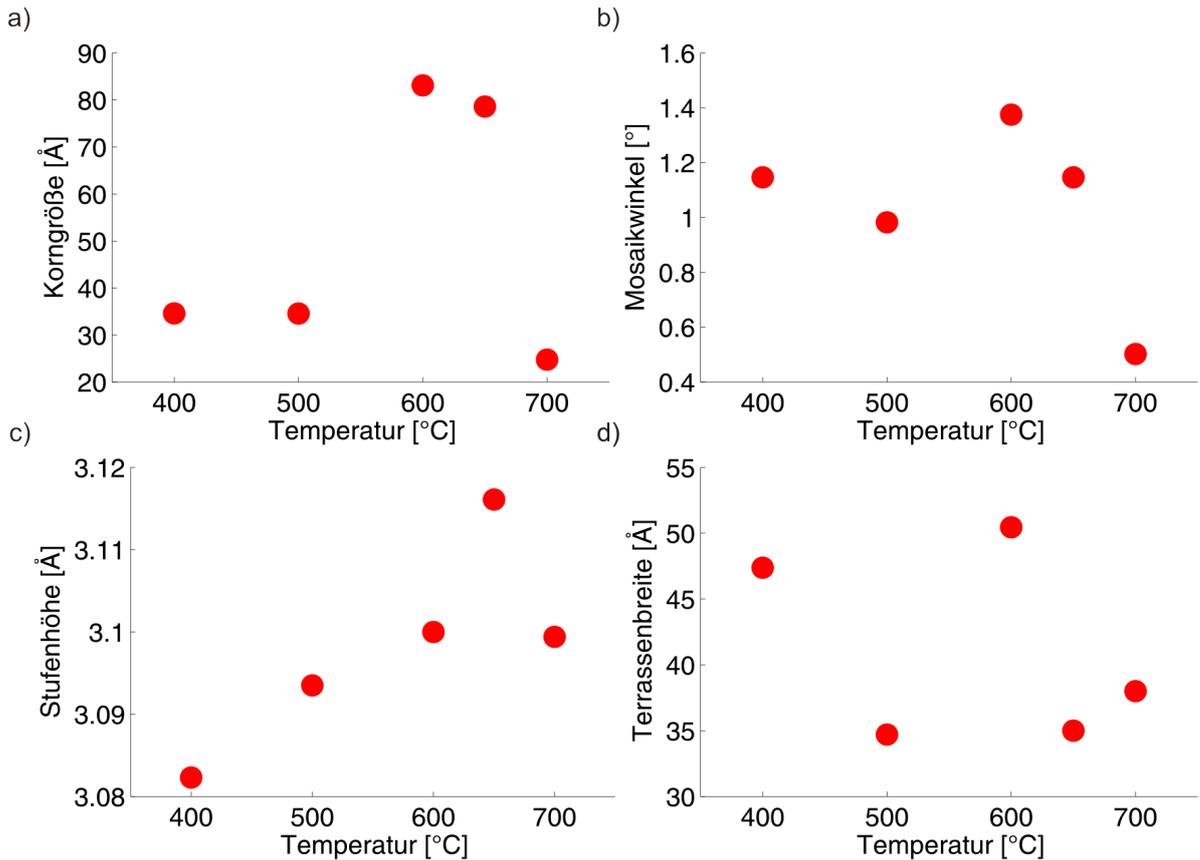


Abbildung 5.8: Ergebnisse der H(S)-Analyse für die 64,6 nm dicke Ceroxidschicht. Es werden Korngröße (a), Mosaikwinkel (b), Stufenhöhe (c) und Terrassenbreite (d) gegen die Temperatur aufgetragen.

a) dargestellt. Der Zentrale Reflex wird durch die LORETZfunktion beschrieben. Zusätzlich tritt eine schwach ausgeprägte Schulter auf, welche durch eine Gaussfunktion beschrieben wird. Das Auftreten der Schulter kann zum Beispiel durch Facettenbildung bedingt sein. Die Halbwertsbreite des zentralen Reflexprofils beträgt $\text{FWHM} = 10,1 \%$ BZ. Durch Auftragen der Halbwertsbreite gegen die Streuphase (vgl. Abbildung 5.7) b) kann nach Gleichung 2.17 der Mosaikwinkel, die mittlere Terrassenbreite, die Stufenhöhe und die Korngröße bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Korngrößen bei 400° C und 500° C sind mit etwa 34,5 Å konstant. Heizen auf 600° C führt zu einer Vergrößerung der Korngröße auf 83,1 Å und nimmt anschließend bis zu einer Temperatur von 700° C ab bis auf etwa 24,7 Å (vgl. Abbildung 5.8 a)). Der Mosaikwinkel (vgl. Abbildung 5.8 b)) ist bis zu einer Temperatur von 650° C in einem Bereich von $(1,2 \pm 0,2)^\circ$ konstant und sinkt bei einer Temperatur

von 700°C auf $0,5^\circ$ ab. Ähnlich wie der Mosaikwinkel nimmt auch die Stufenhöhe bis zu einer Temperatur von 650°C konstant zu. Nach weiterem Heizen auf 700°C fällt die Stufenhöhe auf $3,099\text{ \AA}$ ab (vgl. Abbildung 5.8 c)). Für die Terrassenbreite lassen sich keine eindeutigen Tendenzen erkennen.

5.2.4 Diskussion

Im Vergleich zu den Untersuchungen an ultradünnen Schichten ($8,42\text{ nm}$) [34] und dicken Schichten (250 nm) [32] konnten bei den Messungen der hier untersuchten Ceroxid-schicht einige für Ceroxidfilme typische Strukturen gemessen und beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den ultradünnen und den dicken Schichten konnte eine dreizählige Intensitätsverteilung der Reflexe beobachtet werden, was auf eine kubische Kristallstruktur schlussfolgern lässt. Weiterhin konnte eine dreieckige Reflexform festgestellt werden, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Diese dreieckige Reflexform ist charakteristisch für Facetten, welche auch durch AFM Messungen bestätigt wurden [31].

Ein Vergleich mit der ultradünnen Probe zeigt, dass die kristalline Qualität der $64,6\text{ nm}$ dicken Schicht wesentlich besser ist, da die Reflexe eine kleinere Halbwertsbreite und eine höhere Intensität bei niedrigerem diffusen Untergrund aufweisen. Ab einer Temperatur von 650°C wird eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur sichtbar, die charakteristisch für die Ce_7O_{12} - Phase ist. Diese $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur kann ausgehend von der Fluoritstruktur durch regelmäßig angeordnete Sauerstoffvakanz abgeleitet werden [30]. Die Temperatur, die zur Stabilisierung dieser Phase notwendig ist, stimmt mit der 250 nm Probe überein. In [16] wurde mittels XPS-Messungen gezeigt, dass es sich hierbei um die stöchiometrische Phase von $\text{CeO}_{1,71}$ (Ce_7O_{12}) handelt, welche als Iota-Phase bezeichnet wird (vgl. Abbildung 4.4). In der ersten Messreihe konnte bei einer Temperatur von 800°C (vgl. Abbildung 5.4) eine $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur beobachtet werden. In der zweiten Messreihe führt Heizen auf 750°C und anschließendes Heizen in einer Schrittweite von 10°C bei 790°C zu Ansätzen einer (4×4) - Struktur, welche nach weiterem Heizen an Intensität zunimmt. Hierbei ist anzunehmen, dass es sich wie auch in [32] um die Bixbyite-Struktur von Ce_2O_3 handelt. Dies steht im Kontrast zur ersten Messreihe, die bei 800°C eine $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur aufweist. In [32] wurde bereits die Auswirkung der Heizdauer auf die Entwicklung der Oberflächenstruktur untersucht. Es ist deshalb zu vermuten, dass die unterschiedlichen Heizintervalle Einfluss auf die Entwicklung der Oberflächenstruktur haben. Ebenfalls wäre es möglich, dass die Probe nicht homogen geheizt wurde und die $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur an einer anderen, nicht gemessenen Stelle auf der Probe dennoch existiert. Nach [32] konnte der Bereich, in dem

die $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur gemessen wurde zwischen 860° C und 880° C eingegrenzt werden. Daher wäre es denkbar, dass die Struktur überheizt wurde. Weiterhin konnte der Bereich in dem das Beugungsbild einer (4×4) - Struktur zu einer ringförmigen Struktur übergeht auf eine Temperatur zwischen 820° C und 830° C eingeschränkt werden. Diese bei 830° C auftretende Ringstruktur kann möglicherweise eine Verbindung von Silizium und Ceroxid sein, welche eine polykristalline Struktur verschiedene Vorzugsrichtungen annimmt. Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Ringstruktur und geht in eine (10×1) - Struktur über. Wir vermuten daher, dass die Silizid-/Silikatbildung sich über einen Unordnung/Ordnung Übergang stabilisiert. Ein Vergleich mit den Messdaten von [32] zeigt, dass es keine Anzeichen von ringförmigen Überstrukturen bei dicken Ceroxidfilmen (250 nm) gibt, wohingegen die Überstrukturen für ultradünne Filme (8 nm) besonders intensiv waren. Folglich darf der Einfluss der Segregation des Siliziums in der Schicht auf die Messergebnisse nicht vernachlässigt werden, da anzunehmen ist, dass die ringförmige Überstruktur durch eine Verbindung des Cers mit Silizium hervorgerufen wurde. Dieselbe Annahme gilt auch für die ab 900° C auftretende (10×1) - Struktur, die in drei Domänen vorliegt. Diese konnte in [32] ebenfalls nicht beobachtet werden. Die ab einer Temperatur von 850° C auftretenden (2×1) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Strukturen konnten mittels XPS-Messung [16] einer Segregation von Silizium an der Oberfläche zugeordnet werden. Dies stimmt ebenfalls mit der Literatur [27] überein. Weiterhin deutet die Halbwertsbreitenanalyse bis 700° C auf monoatomare Stufen mit einer leicht ansteigenden Tendenz hin. Der Mosaikwinkel ist bis 650° C nahezu konstant und sinkt für 700° C stark ab, was ein Anzeichen für eine Abflachung der Oberfläche ist.

5.3 Mischoxide

Im Folgenden wird der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Oberflächenstruktur der Mischoxidfilme untersucht. Es wurden drei Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen an Praseodym und Cer untersucht (vgl. Tabelle 1). Hierbei werden die Proben in den gleichen Temperaturintervallen, wie auch schon zuvor bei dem 64,6 nm dicken Ceroxidfilm, jeweils 30 Minuten geheizt. Die hier diskutierten Beugungsbilder wurden alle bei einer Energie $E = 61,6 \text{ eV}$ ($S \approx 4$) aufgenommen. Alle Messungen wurden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur durchgeführt.

5.3.1 Sukzessives Heizen der Mischoxide im Vergleich

Unbehandelt weisen alle drei Mischoxide eine Dreizähligkeit der Reflexintensität auf sowie eine Dreizähligkeit der Reflexe auf. Durch das Plasmieren sinkt der diffuse Untergrund vergleichbar mit den CeO_x Proben. Die Dreizähligkeit der Reflexe ist insbesondere bei der Probe mit hohem Anteil an Cer äußerst intensiv ausgeprägt, was ein Anzeichen für eine facettierte Oberfläche ist. Bei allen Proben ändert sich bis zu einer Temperatur von 500° C die (1×1) - Struktur des Beugungsbildes nicht. Ab 500° C beziehungsweise 600° C treten bei den Proben $\text{Pr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}(111)$ und $\text{Pr}_{0,18}\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{2-\delta}(111)$ sehr schwach ausgeprägte Reflexe einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ - Struktur auf (vgl. Abbildung 5.9 a) und Abbildung 5.10 b)). Diese Struktur kann bei der Probe $\text{Pr}_{0,36}\text{Ce}_{0,64}\text{O}_{2-\delta}(111)$ nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.11). Ursache hierfür ist ein schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis, was auf eine geringe kristalline Qualität hindeutet.

Heizen bei höheren Temperaturen führt zu einem Übergang in eine (4×4) - Struktur, wobei dieser Übergang mit steigender Ce-Konzentration später einsetzt. Die (4×4) - Struktur, die der Bixbyitestructur des $\text{Ce}_{2-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ zugeordnet werden kann, nimmt bei allen Proben bis zu einer Temperatur von 800° C an Intensität zu.

Vergleichbar mit der 64,6 nm dicken CeO_2 Probe (vgl. Kapitel 5.2.1) tritt bei 850° C eine (2×1) - mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - Struktur überlagert mit einer ringförmigen Struktur auf. Die Dreizähligkeit der Reflexform und des Beugungsmusters ist vollständig verschwunden und die Halbwertsbreite des (00) - Reflex ist deutlich geringer als bei den vorherigen Temperaturen. Zusätzlich tritt eine $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})\text{R}30^\circ$ - Struktur auf, welche bei dem CeO_x nicht beobachtet wurde. Die Ringstruktur deutet auf polykristalline Bereiche auf der Probe hin. Heizen bei höheren Temperaturen führt zu einem Auflösen der Ringstruktur und einer stärkeren Ausprägung der $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})\text{R}30^\circ$ - Struktur.

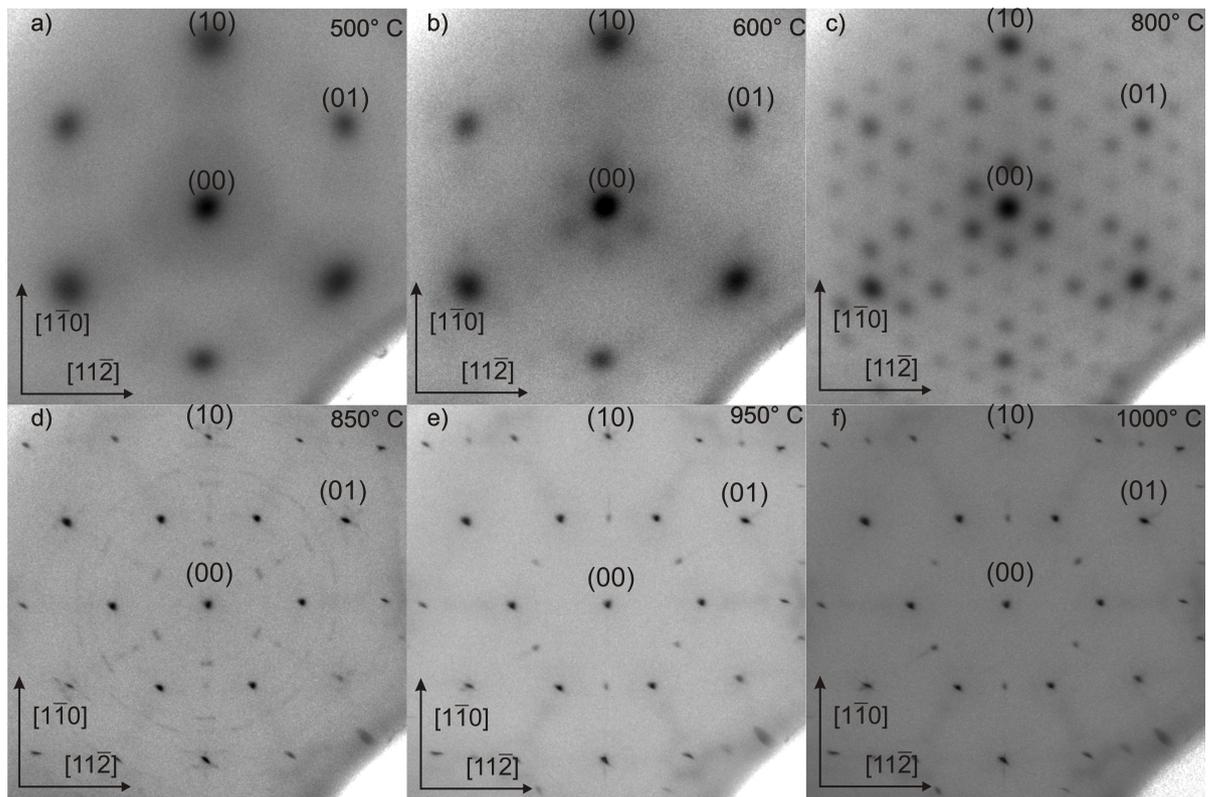


Abbildung 5.9: SPA-LEED Bilder der Probe $\text{Pr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}(111)$ bei 61,6 eV ($S \approx 4$) nach verschiedenen Heizschritten. Beim Heizen auf 500° C sind erste Ansätze einer Struktur zu erkennen, die charakteristisch für $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur ist a). Diese Struktur geht nach weiterem Heizen jedoch bei einer Temperatur von 600° C in eine (4×4) Überstruktur über, welche bis zu einer Temperatur von 800° C an Intensität gewinnt b), c). Ab einer Temperatur von 850° C entsteht eine (2×1) - mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur überlagert mit einem ringförmigen, komplexes Beugungsbild, das auf Kristallitbildung mit Vorzugsrichtung hinweist d). Nach weiterem Heizen bis 1000° C wird eine zusätzliche Überstruktur um einige der Reflexe sichtbar bei der es sich um eine $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})R30^\circ$ -Struktur handelt e), f).

Des Weiteren wurden eindimensionale Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.12) des (00)- Reflex entlang der $[1\bar{1}0]$ - Richtung durchgeführt. Dabei ist bei der Probe $\text{Pr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}(111)$ bereits ab einer Temperatur von 700° C, in einem kleinen Energieintervall von 41,8 eV bis 55,5 eV, eine zusätzliche Spitze mit geringer Halbwertsbreite bei dem (00)- Reflex zu erkennen. Diese ist ab einer Energie 55,5 eV nicht mehr zu sehen. Dasselbe Verhalten ist ebenfalls bei einer Temperatur von 750° C und 800° C zu beobachten. Bei 750° C

geht das Intervall von 52,7 eV bis 61,6 eV. Bei einer Temperatur von 800° C ist der zusätzliche Reflex von 58,6 eV bis 85,2 eV auszumachen. Dieses Verhalten deutet eine mögliche Silizidbildung schon bei niedrigeren Temperaturen an, als in den zweidimensionalen Beugungsbildern zu erkennen ist.

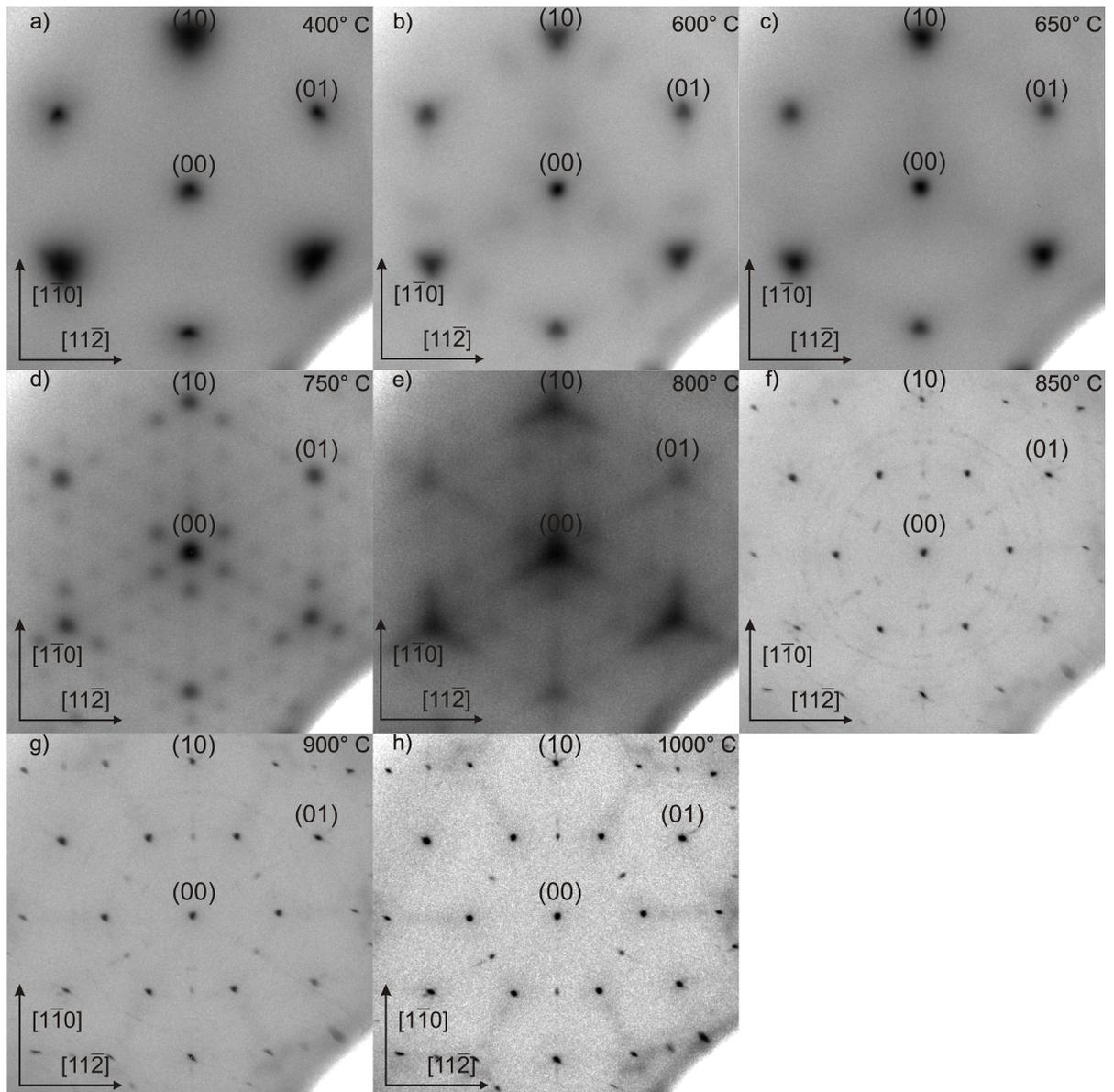


Abbildung 5.10: SPA-LEED Bilder der Probe $\text{Pr}_{0.18}\text{Ce}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}(111)$ bei 61,6 eV ($S \approx 4$) nach verschiedenen Heizschritten. Bis einschließlich 500°C sind an den Hauptreflexen stark ausgeprägte Facetten zu erkennen a). Heizen auf 600°C führt zur Bildung einer Überstruktur, die für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur charakteristisch ist b). Diese geht nach weiterem Heizen auf 650°C in eine (4×4) - Struktur über, welche nach weiterem Heizen bis auf einschließlich 800°C einen Anstieg der Intensität aufweist c), d), e). Des Weiteren ist bei 800°C eine Dreizähligkeit der Reflexe zu beobachten. Weiteres Heizen auf 850°C führt zu einer (2×1) - mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur überlagert mit einem ringförmigen, komplexes Beugungsbild, das auf Kristallitbildung mit Vorzugsrichtung hinweist. Nach weiterem Heizen bis 1000°C wird eine zusätzliche Überstruktur um einige der Reflexe sichtbar, bei der es sich um eine $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})R30^\circ$ - Struktur handelt f) g) h).

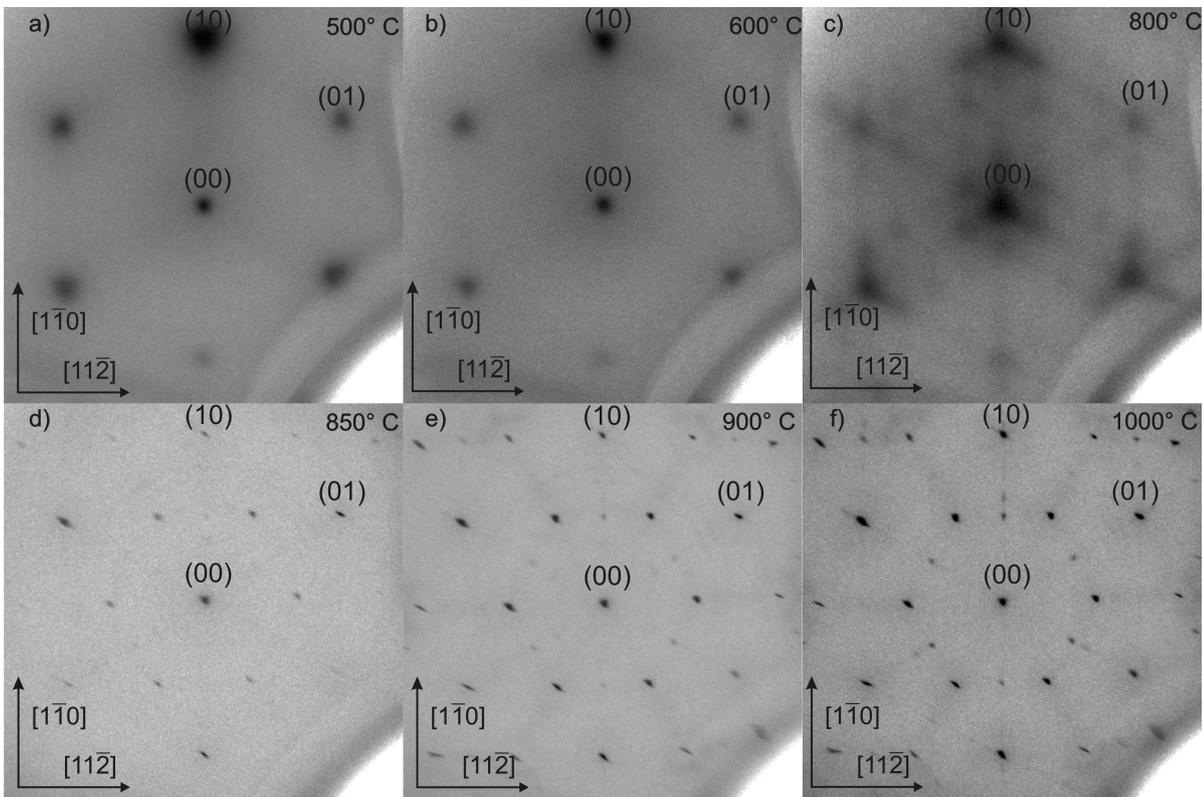


Abbildung 5.11: SPA-LEED Bilder der Probe $\text{Pr}_{0.36}\text{Ce}_{0.64}\text{O}_{2-\delta}(111)$ bei 61,6 eV ($S \approx 4$) nach verschiedenen Heizschritten. Bis zu einer Temperatur von 500°C ändert sich das Beugungsbild nicht a). Heizen auf 600°C führt zur Bildung einer zusätzlichen Struktur neben den fundamentalen Reflexen, welche jedoch nicht genau zugeordnet werden kann b). Bis zu einer Heiztemperatur von 800°C ist eine (4×4) - Struktur zu erkennen, die mit steigender Temperatur an Intensität zunimmt c). Ab 850°C ist ein deutlich anderes Beugungsbild zu sehen d). Es ist eine (2×1) - und eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur zu erkennen. Weiterhin ist eine komplexe, kristalline Überstruktur sichtbar, die für 900°C intensiver wird und ab 1000°C verschwunden ist. Außerdem ist ab 900°C um die Hauptreflexe eine $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})R30^\circ$ - Struktur zu beobachten, welche für 1000°C an Intensität gewinnt e), f).

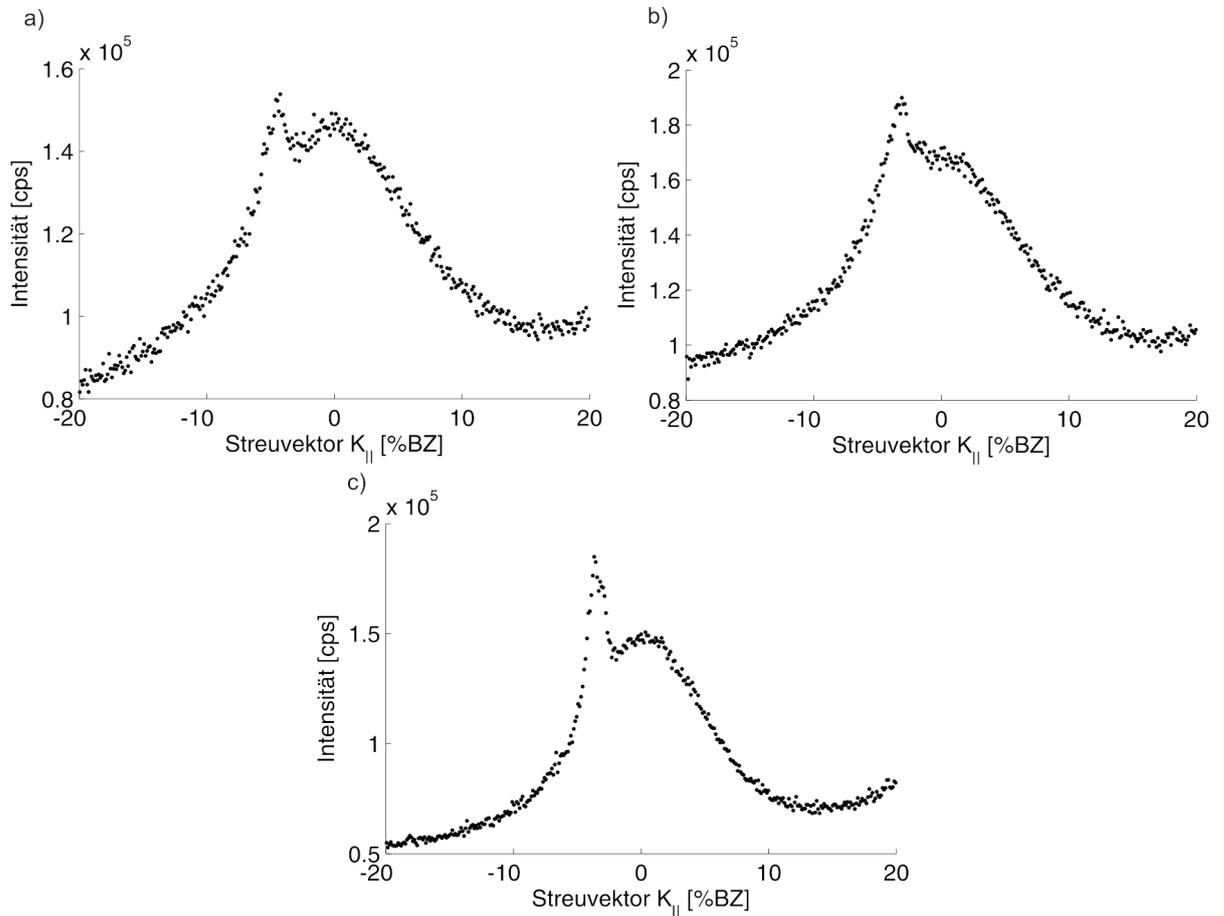


Abbildung 5.12: Eindimensionale SPA-LEED Aufnahmen des (00)- Reflex der Probe $\text{Pr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}(111)$ bei den Energien a) $E \approx 48,2 \text{ eV}$ ($S \approx 3,5$) bei 700° C , b) $E \approx 55,5 \text{ eV}$ ($S \approx 3,8$) bei 750° C und c) $E \approx 74,6 \text{ eV}$ ($S \approx 4,4$) bei 800° C . Es ist eine Spitze zu beobachten, die im Bereich um die hier angegebenen Energien kurzzeitig auftritt. Das Auftreten der scharfen Spitze deutet auf eine Silizidbildung bei niedrigeren Temperaturen hin.

5.3.2 Ergebnisse der H(S)-Analyse

Es wurden für die drei zuvor beschriebenen Mischoxidproben H(S)-Analysen für den zentralen (00)- Reflex durchgeführt. Die Auswertung geschah analog zu dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Verfahren (vgl. Abbildung 5.13).

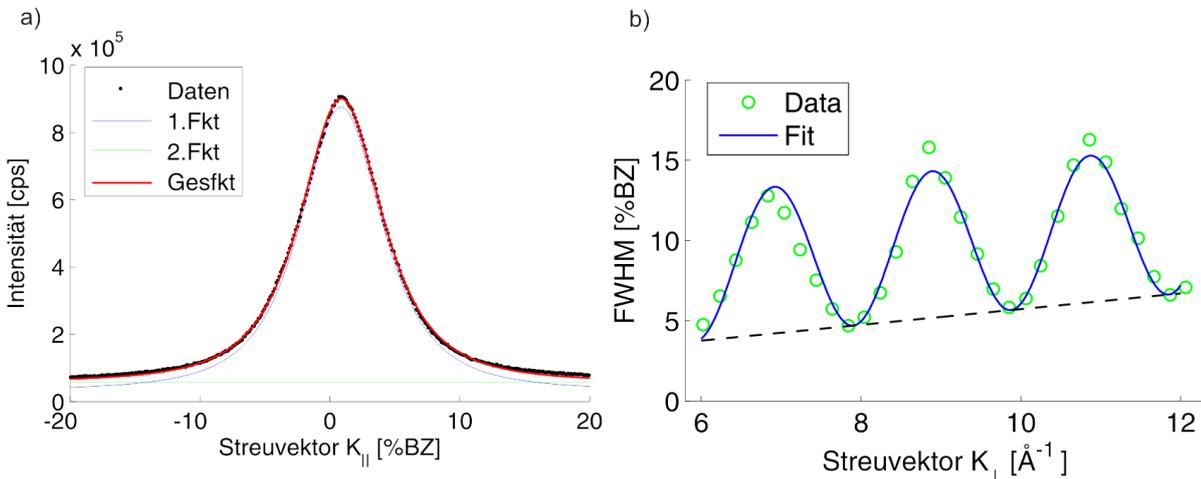


Abbildung 5.13: a) Fit des zentralen (00)-Reflexprofils mit einer LORENTSfunktion (rot) und einer GAUSSfunktion (grün) bei einer Elektronenenergie von $E = 88,7$ eV ($S \approx 5$). b) H(S)-Analyse bei einer Temperatur von 600° C. Die Gesamtfunktion ist rot gekennzeichnet. Es wurde die Halbwertsbreite (FWHM) gegen den Streuvektor K_{\perp} aufgetragen. Der lineare Anstieg wird durch Mosaik ohne Vorzugsrichtungen hervorgerufen.

Zwischen 400° C und 700° C konnte eine Oszillation der Halbwertsbreite festgestellt werden, was eine Auswertung nach Formel 2.17 ermöglicht. Ab einer Temperatur von 750° C ist es jedoch wie auch bei der 64,6 nm dicken CeO_2 Probe nicht mehr möglich, einen direkten Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Streuphase zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass atomare Stufen ab einer Temperatur von 750° C nicht mehr existieren. In Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse der H(S)- Analysen graphisch dargestellt. In Abbildung 5.14 a) ist der Mosaikwinkel gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Mosaikwinkel bei der Mischoxidprobe mit einem Anteil von 75% Praseodym für steigende Temperaturen abnimmt. Das bedeutet, dass ein Erhitzen der Probe zu einer glatteren Oberfläche führt. Wohingegen das Erhitzen der Proben mit einem höheren Anteil Cer eine rauere Oberfläche hervorruft, da der Mosaikwinkel für die

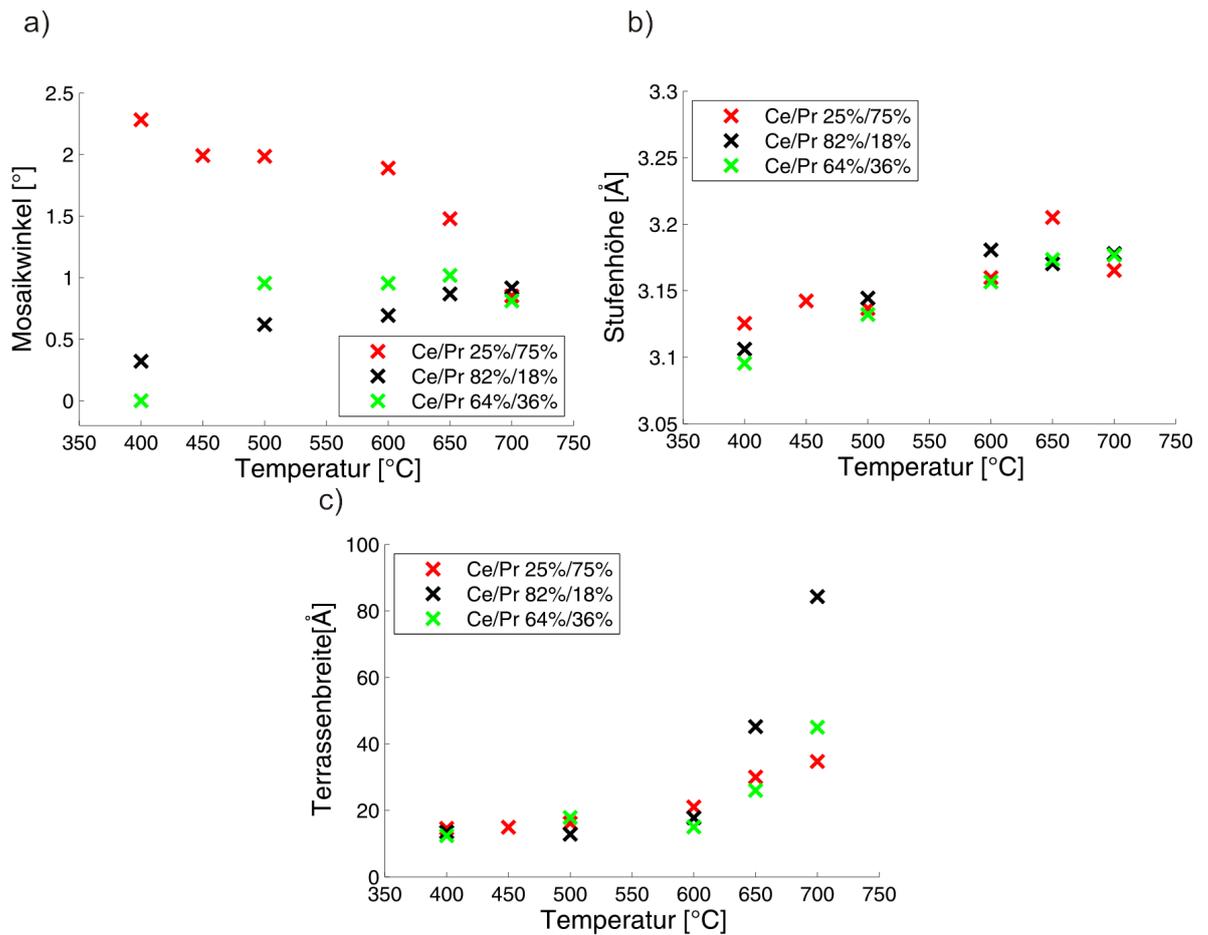


Abbildung 5.14: Ergebnisse der H(S)-Analyse der Mischoxidproben. Der Mosaikwinkel a), die Stufenhöhe b) und die Terrassenbreite c) sind gegen die Temperatur aufgetragen.

Probe mit 82% Cer von ca. $0,3^\circ$ auf $0,9^\circ$ zunimmt. Die Probe mit 64% Cer weist zunächst bei einer Temperatur von 400°C noch keinen Mosaikwinkel auf. Heizen auf 500°C führt hingegen zur Bildung eines Mosaikwinkels, welcher nach weiterem Heizen bis 700°C nahezu konstant bei $(0,8 \pm 0,1)^\circ$ bleibt. Bei einer Temperatur von 700°C weisen alle drei Proben in etwa denselben Mosaikwinkel auf. Die Stufenhöhe (vgl. Abbildung 5.14 b)) nimmt bei den drei Mischoxidproben nahezu konstant in einem Bereich von $3,1\text{ \AA}$ bis $3,2\text{ \AA}$ zu. Ebenso wie die Stufenhöhe weisen auch die Terrassenbreiten der einzelnen Proben (vgl. Abbildung 5.14 c)) ein ähnliches Verhalten zwischen 400°C und 700°C auf. Bis zu einer Temperatur von 500°C ist die Terrassenbreite mit einer Abweichung von $\pm 3\text{ \AA}$ konstant. Heizen auf 600°C führt bei allen Proben zu einem Anstieg der Terrassenbreite. Ein Vergleich der drei Proben zeigt auf, dass die Probe mit dem höchsten Anteil an Cer die größte Terrassenbreite und die Probe mit dem höchsten Anteil an Praseodym die

niedrigste Terrassenbreite nach Heizen auf 700° C besitzt. Die Korngröße ist hier nicht angegeben. Eine physikalisch sinnvolle Bestimmung ist nicht möglich, da die Körner größer sind als mit einem SPA-LEED aufgelöst werden kann.

5.3.3 Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die Proben in Bezug auf die Struktur und das Verhalten im Zuge des Heizvorgangs verglichen werden. Wie auch die 64,6 nm dicke Ceroxidschicht weisen alle drei Mischoxide eine deutliche Dreizähligkeit in der Intensitätsverteilung auf, was auf eine kubische Kristallstruktur folgern lässt. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den von [29] gewonnenen Erkenntnissen. Nach [29] weisen Mischoxide mit hohem Anteil von Praseodym eine hexagonale Struktur auf. Somit sollte keine Dreizähligkeit der Intensitätsverteilung zu beobachten sein. Weiterhin konnten bei der Probe mit hohem Ceranteil (82 %) eine stark ausgeprägte dreieckige Struktur der Hauptreflexe beobachtet werden, die auf Facetten zurückzuführen ist. Die Probe mit 64% Cer weist für Temperaturen unter 800° C nur eine schwache Dreizähligkeit der Reflexe auf. Es ist daher zu vermuten, dass die Stärke der Ausprägung der Dreizähligkeit der Reflexform mit dem Anteil des Cer zusammenhängt, da für hohen Anteil Praseodym die Dreizähligkeit eine sehr geringe Intensität aufweist. Weiterhin lassen sich bei den Proben mit 75 % Praseodym bei 500° C und 82 % Cer bei 600° C Reflexe erkennen, die für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur charakteristisch sind. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde bereits die Iota-Phase (Ce_7O_{12}) bei einer Temperatur von 650° C für einen 64,6 nm dicke Ceroxidfilm gemessen. Für Praseodym konnte diese Phase aus dem Phasendiagramm [16] als Pr_7O_{12} entnommen werden. Somit ist zu vermuten, dass die, für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ charakteristische Struktur, durch eine Verbindung von Cer und Praseodym der Form $\text{Pr}_{7-x}\text{Ce}_x\text{O}_{12}$ hervorgerufen wird. Weiterhin entwickelt sich bei allen drei Proben eine (4×4) - Struktur, die der Bixbyite-Phase $\text{Ce}_{2-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ zugeordnet werden kann. Bei der Probe mit einem hohen Anteil an Praseodym tritt die Struktur bereits ab 600° C auf, wohingegen bei der Probe mit hohem Anteil an Cer die Struktur nach Heizen auf 650° C stabilisiert. Dies steht in Übereinstimmung mit den erwarteten Ergebnissen, da Praseodym eine höhere Sauerstoffmobilität aufweist als Cer und somit bereits bei niedrigeren Temperaturen ein höherer Anteil an Sauerstoff abgegeben wird [36].

Weiterhin deutet die Halbwertsbreitenanalyse bis 700° C auf monoatomare Stufen hin. Die Probe mit hohem Praseodymanteil weist eine hohe Mosaikwinkelvarianz auf, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Zum Kontrast dazu, zeigen die beiden Proben mit höherem Ceranteil sehr kleine Mosaikwinkelvarianz, welche mit steigender Temperatur

zunimmt. Bei allen Stufen nimmt die Stufenhöhe mit steigender Temperatur zu. Dies ist zu erwarten, da die Reduktion der Schichten zur Bildung von Kationen der Valenz 3+ führen, welche einen großen Radius aufweist. Jedoch ist die Mosaikwinkelvarianz für eine Temperatur von 700° C bei allen Proben nahezu gleich, was unter Berücksichtigung der Terrassenbreite auf eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit hindeutet.

Unter Berücksichtigung der ab 850° C auftretenden polykristallinen Struktur und der Tatsache, dass ab 700° C keine H(S)-Analysen mehr möglich sind, lässt vermuten, dass bereits ab einer Temperatur von 750° C Silizium durch die dünnen ((20 ± 2) nm) Mischoxidschichten segregiert. Wie bereits bei der 64,6 nm dicken Ceroxidschicht vermutet, kommt es möglicherweise beim Heizen zu einer Verbindung von Silizium, Cer und Praseodym, welche verschiedene Oberflächenorientierungen aufweist. Die bei Temperaturen über 850° C beobachtete $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})R30^\circ$ -, (2×1) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Strukturen wurden bereits in [27] beobachtet und lassen daher die Vermutung aufkommen, dass diese Strukturen auf einer hexagonalen Silizid- oder Silikatbildung, ähnlich wie bei den Ceroxid Proben, beruht, da das Beugungsbild keine Dreizähligkeit der Reflexintensitäten aufweist. Die Zunahme der Intensität dieser Strukturen lässt auf eine Verbesserung der lateralen Ordnung schließen, ebenso wie die geringe Halbwertsbreite und die hohe Intensität der (2×1) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Strukturen. Abschließend kann festgehalten werden, dass der Mosaikwinkel für alle drei Proben bei 700° C gleich ist und die Terrassenbreite sowie die Stufenhöhe für alle Proben ein ähnliches Verhalten aufweisen. Es konnte ebenfalls bei allen Mischoxiden eine (4×4) - Struktur beobachtet werden. Weiterhin findet bei einer Temperatur zwischen 800° C und 850° C eine Umwandlung in eine polykristalline Phase statt, bei der eine gut ausgeprägte (2×1) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur festzustellen ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Entwicklung und Änderung der Oberflächenmorphologie eines dünnen $\text{CeO}_2(111)$ - Films auf $\text{Si}(111)$ und drei verschiedenen Mischoxidfilmen (25%, 64%, 82% Ce) mit unterschiedlichen Verhältnissen von Cer und Praseodym auf $\text{Si}(111)$ nach sukzessivem Heizen auf Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C zu untersuchen. Hierzu wurden die Proben im Ultrahochvakuum jeweils 30 Minuten geheizt und anschließend bei Raumtemperatur mittels SPA-LEED Messungen untersucht. Vor Beginn der Untersuchung wurden alle Proben im Sauerstoffplasma behandelt. Es kann bei allen Proben eine Verringerung der Defektdichte festgestellt werden, was eine Absenkung der Untergrundintensität, sowie eine Intensitätszunahme der Reflexe mit sich bringt. Weiteres Heizen führt zur Bildung diverser Überstrukturen. Die Ceroxidschicht weist nach Heizen auf 650°C eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur auf, welche der Iota-Phase (Ce_7O_{12}) entspricht. Heizen auf 800°C führt zur Bildung einer $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur, die bisher keiner Volumenphase zugeordnet werden konnte. Ab einer Temperatur von 850°C entsteht ein ringförmiges Beugungsbild. Zusätzlich bilden sich aus der Literatur bekannte Silizidstrukturen bestehend aus Überlagerungen einer (2×1) - und einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur, die nach [27] auf Cersilizidbildungen beruhen. Ab 900°C wird eine (10×1) - Struktur in drei Domänen sichtbar. Eine Messung mit kleineren Temperaturschritten ergibt eine Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von den Heizintervallen beziehungsweise von der Heizdauer. Weiterhin kann bei dieser Messung eine (4×4) -Struktur identifiziert werden, die der Bixbyite-Struktur von Ce_2O_3 entspricht. Die Untersuchung der Mischoxide zeigt, dass die Bildung einer facettenreichen Oberfläche abhängig von dem prozentualen Anteil an Cer ist. Je mehr Cer in der Probe enthalten ist, desto ausgeprägter ist die Dreizähligkeit der Reflexe. Weiterhin kann bei der Proben mit 75% Praseodym und der Probe mit 82% Cer Ansätze einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ - Struktur beobachtet werden. Die Auswertung der H(S)-Analyse ergibt, dass alle drei Mischoxide eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit für hohe Temperaturen aufweisen. So nimmt die Terrassenbreite für alle Proben mit steigende Temperatur zu. Die Probe mit hohem Anteil an Cer weist für hohe Temperaturen eine Abnahme des Mosaikwinkels auf, wohingegen der Mosaikwinkel der beiden anderen Proben zunimmt. Jedoch ist er für alle Proben bei 700°C in etwa gleich. Wie bereits bei der 64,6 nm dicken Ceroxidschicht beobachtet wurde, entsteht auch bei den Mischoxiden eine aus der Literatur [35] bekannte Überlagerung einer (2×1) - und einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur [27]. Da eine genauere Zuordnung der Stöchiometrie der (4×4) - Struktur der Mischoxide

und der $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ - Struktur des Ceroxidfilms nicht möglich ist, wäre eine Analyse mittels XPS interessant. Außerdem wäre eine genauere Untersuchung durch XRD und XPS aller Proben ab einer Temperatur von 850°C sinnvoll, um Aufschluss über die polykristalline Struktur und die Stöchiometrie der Phase zu erhalten.

Literatur- und Internetadressenverzeichnis

- [1] TROVARELLI, Catal. Rev. -Sci. Eng. 38, 439 (1996).
- [2] A. G. FRANGOUL, K. B. SUNDARAM, and P.F. WAHID, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 181 (1991).
- [3] RODEWALD, Jari: Thermische Stabilität von ultradünnen Ge-Schichten auf $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, (2011).
- [4] FLEGE, J.I., B. KAEMENA, S. GEVERS, F. BERTRAM, T. WILKENS, D. BRUNS, J. BÄTJER, T. SCHMIDT, J. WOLLSCHLÄGER und J. FALTA. Physical Review B, 84:235418, (2011).
- [5] T. INOUE, Y. YAMAMOTO, S. KOYAMA, S. SUZUKI, and Y. UEDA, Appl. Phys. Lett. 56, 1332 (1990).
- [6] J. ZARRAGA-COLINA, R. M. NIX, and H. WEISS, Surf. Sci. 563, L251 (2004).
- [7] S.TORBRUEGGE, M.REICHLING, A.ISHIYAMA, S.MORITA, O.CUSTANCE. Phys. Rev. Lett. 99, 056101 (2007).
- [8] T.CAMPBELL. Surf. Sci. Rep. 27, 1 (1997).
- [9] R.HENRY. Surf. Sci. Rep. 31, 231 (1998).
- [10] M.BÄUMER, H.-J.FREUD. Prog. Surf. Sci. 61, 127 (1999)
- [11] A.TROVARELLI. Catal. Rev. Sci. Eng. 38, 439 (1996)
- [12] K. M. KANT, V. ESPOSITO, and N. PRYDS, Appl. Phys. Lett. 100, 033105 (2012).
- [13] Z. -P. LI, T. MORI, G.J. AUCHTERLONIE, J. ZOU, and J. DRENNAN, Appl. Phys. Lett. 98, 093104 (2011).
- [14] V. F. SOLOVYOV, M. GIBERT, T. PUIG, and X. OBRADORS, Appl. Phys. Lett. 97, 231904 (2010).
- [15] GEVERS, Sebastian: SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, (2007).
- [16] SCHUCKMANN, Olga: Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten, Universität Osnabrück, Masterarbeit, (2012).
- [17] BRUNS, D.: SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Prasodymoxidschichten auf Si(111). Diplomarbeit, Universität Osnabrück, (2008).
- [18] LINDEMANN, Sören: Charakterisierung dünner Eisenoxidschichten auf Ag(111), Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, (2012).

- [19] GEVERS, Sebastian: Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces, Universität Osnabrück, Dissertation, (2010).
- [20] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI und S. TAKAHASHI, Journal of Vacuum Science & Technology A, 3;1502, (1985).
- [21] HANEMAN, D.: Surfaces of silicon. Reports on Progress in Physics 50;1045, (1987).
- [22] T.SCHROEDER, P.ZAUMSEIL, G.WEIDNER, Ch.WENGER, J.DABROWSKI, H.-J.MÜSSING, P.STORCK: J. Appl. Phys. 99, 014101 (2006)
- [23] ADACHI, G. und N. IMANAKA. Chemical Reviews 98;1479, (1998).
- [24] GSCHNEIDNER, K.A., G.R. CHOPPIN L. EYRING und G.H. LANDER: Handbook , Band 18. North-Holland, (1994).
- [25] 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.: Journal of Crystal Growth 251 645-650,(2003).
- [26] ASAMI, K. ; KUSAKABE, K. ; ASHI, N. ; OHTSUKA, Y. . In: Applied Catalysis 156 S. 43-56 (1997).
- [27] MANKE, I., h. j. WEN, A. BAUER und M. DÄHNEPRIETSCH. Journal of Vacuum Science and Technology B, (1995).
- [28] M. H. ZOELLNER, J. DABROWSKI, P. ZAUMSEIL, A. GIUSSANI, M. A. SCHUBERT, G. LUPINA, H. WILKENS, J. WOLLSCHLÄGER, M. REICHLING, M. BÄUMER, T. SCHROEDER. Physical Review B 85, 035302, (2012).
- [29] M.H. ZOELLNER, P.ZAUMSEIL, H.WILKENS, S.GEVERS, J.WOLLSCHLÄGER, M.BÄUMER, Y.XIE, G.NIU, T.SCHROEDER: J. Crystal Growth 355, 164 (2012).
- [30] H.WILKENS, O.SCHUCKMANN, S.GEVERS, A.SCHAEFER, M.BAUMER, M.H.ZOELLNER, T.SCHROEDER, J.WOLLSCHLAEGER. Applied Physics Letters 102, (2013).
- [31] OLBRICH Reinhard: Morphologie und elektrostatisches Potential von reinen und Gold-bedampften Ceroxid-Oberflächen, Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2012.
- [32] OELKE Robert: SPA-LEED Untersuchungen an dünnen Ceroxidfilmen auf Si(111), Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, 2013.
- [33] WOLLSCHLÄGER, J.: Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochinduzierten Metallflächen. Dissertation, Universität Hannover, 1990.

- [34] SPIESS, W.: SPA-LEED Untersuchungen an ultradünnen Ceroxidfilmen auf Si(111). Studienprojekt, Universität Osnabrück, 2013.
- [35] L.GRILL, M.G.RAMSEY, J.A.D.MATTHEW, F.P.NETZER: Surface Science 380, 325-331 (1997).
- [36] G.V.ANTOSHIN, K.M.MINACHEV, D.R.DIMITRIEV. Russ. Chem. Bull., 16;1793, 1967.

„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 18. September 2013
