

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

Diplomarbeit

Autor: Daniel Bruns

Betreuer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitprüfer: Prof. Dr. Manfred Neumann

Abgabe am 18. September 2008

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

Osnabrück, den 18. September 2008

(Daniel Bruns)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	SPA-LEED	4
2.2	Streuphase	5
2.3	Kinematische Näherung	6
2.4	Phasen- und Paarkorrelation	8
2.5	Instrumentelle Verbreiterung	9
2.6	Kristallvolumen und Überstrukturen	10
2.7	Laterale Rauigkeit	11
2.7.1	Projektion auf ein Zwei-Schicht-System	12
2.7.2	H(S)-Analyse	13
2.8	EWALD-Konstruktion für das Volumen	14
2.9	EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche	15
2.10	Oberflächenmorphologie	16
2.10.1	Atomare Stufen	16
2.10.2	Vicinale Oberflächen	17
2.10.3	Mosaik	19
2.10.4	Facetten	22
2.11	Wachstum und Keimbildung	22
2.11.1	Keimbildung	23
2.11.2	Wachstumsarten	24
2.12	Wachstumsbetrachtungen mit SPA-LEED	26
2.13	AUGER-Elektronen-Spektroskopie	27
3	Verwendete Materialien	32
3.1	Die Substrate	32
3.1.1	Schwach Bor dotiertes Silizium(111)	32
3.1.2	Hoch Bor dotiertes Silizium(111)	33
3.2	Das Adsorbat: Praseodymoxid	34
4	Experimentelle Grundlagen	38
4.1	Die UHV-Apparatur	38
4.2	Die SPA-LEED Apparatur	39
4.3	Der Verdampfer	40

4.3.1	Verdampfen von Praseodymoxid	41
5	Messergebnisse	44
5.1	Charakterisierung des Substrates Si(111)	44
5.1.1	Präparation des Substrates Si(111)	44
5.1.2	Diskussion der Messergebnisse	48
5.2	Praseodymoxid auf Si(111)	48
5.2.1	Diskussion der Messergebnisse	50
5.3	Charakterisierung des Substrates Si:B(111)	51
5.3.1	Präparation des Substrates	51
5.3.2	Analyse der Oberflächenmorphologie von Si:B	57
5.3.3	Diskussion der Messergebnisse	60
5.4	Praseodymoxid auf Si:B(111)	63
5.4.1	Bestimmung der Substrattemperatur	63
5.4.2	Analyse der Oberflächenmorphologie von Pr ₂ O ₃ auf Si:B	67
5.4.3	Diskussion der Messergebnisse	70
5.5	Bildung von Silikatinseln	71
6	Zusammenfassung und Ausblick	76
A	Abhängigkeit Leistung-Probentemperatur	78
B	Umbau des Manipulators	80
C	Fehlerbetrachtung	82
	Literatur	85
	Abbildungsverzeichnis	88
D	Danksagung	89

1 Einleitung und Motivation

Seltene Erden stehen zur Zeit aus verschiedenen Gründen im Fokus der Wissenschaft. Zum einen eignen sie sich durch ihre hohe Sauerstoffmobilität und ihre Selektivität für C₂-Verbindungen sehr gut zur Katalyse von beispielsweise Ethen. Diese Verbindung findet viele Anwendungen in der Kunststoffindustrie und wurde früher lediglich aus Erdöl erzeugt. Die Katalyse von Ethen aus Methan könnte diese knappe Ressource ersetzen. Ein Schema der katalytischen Redoxreaktion zur Spaltung von Methan an einer Natrium dotierten Praseodymoxid Oberfläche ist in Abbildung 1.1 zu sehen [2].

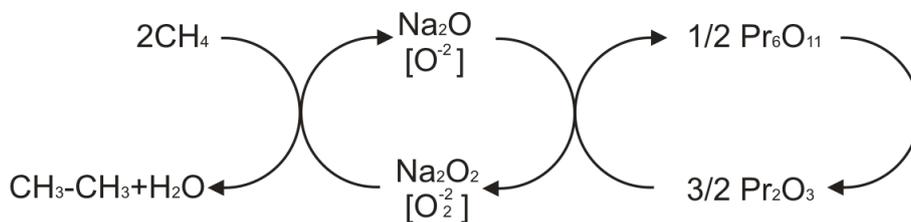


Abbildung 1.1: Schema der katalytischen Redoxreaktion zur Spaltung von Methan an einer Natrium dotierten Praseodymoxid Oberfläche.

Es ist bekannt, dass die Sauerstoff-Atome in Kristallen der Seltenen Erdoxide durch ihre Mobilität einen großen Beitrag zur Katalyse liefern, auch wenn der genaue Ablauf der chemischen Reaktion mit einem Oxid der Seltenen Erden als Katalysator noch nicht ganz nachvollzogen worden ist. Ein vereinfachtes Modellsystem könnte dabei helfen die katalytische Reaktion besser zu verstehen und die Erträge zu maximieren. Ein Augenmerk liegt daher auf der Erstellung eines 2D-Modellsystems von Praseodymoxid-Schichten auf Si(111) Oberflächen, weil das Praseodymoxid aufgrund der geringen Gitterfehlpassung zum Substrat besonders gut aufwachsen sollte. Zusätzlich ist die Bildung von Interface-Schichten zwischen Oxid und Si(111) Substraten für Industrie und Wissenschaft von großem Interesse, da sie das Wachstum der Oxide signifikant beeinflussen können [1].

In dieser Arbeit soll die Epitaxie von Praseodymoxid auf hoch Bor dotierten Si(111) Substraten untersucht werden. Die Oberfläche dieser Substrate kann nach [3] passiviert werden. Es besteht daher die Möglichkeit die Bildung von Interface-Schichten während des Bedampfens bei niedrigen Aufdampfpraten zu vermeiden. Schwerpunkt der Betrachtungen ist die Oberflächenbeschaffenheit des hoch Bor dotierten Silizium Substrates und der darauf hergestellten Praseodymoxid Schichten mittels SPA-LEED. Zusätzlich wird die Epitaxie von Praseodymoxid auf schwach Bor dotierten Si(111) Substraten untersucht um einen Vergleich ziehen zu können. Die chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen wird mit AUGER-Elektronen-Spektroskopie und XPS näher analysiert.

Die den Messungen zu Grunde liegende Theorie wird in Kapitel 2 näher erläutert, in Kapitel 3 werden die Eigenschaften der Substrate Si(111) und Si:B(111) sowie das Adsorbat Praseodymoxid näher beleuchtet und Kapitel 4 beschreibt den experimentellen Aufbau und die verwendeten Messapparaturen. Die Ergebnisse werden am Ende jedes Abschnittes aus Kapitel 5 diskutiert, mögliche Ursachen für die Oberflächeneigenschaften erörtert und ein erstes Modell der Oberflächenstrukturen gezeigt.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen behandelt werden, die den theoretischen Hintergrund zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bilden.

2.1 SPA-LEED

Die SPA-LEED Apparatur (**S**pot **P**rofile **A**nalysis - **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) ist eine Weiterentwicklung der LEED Apparatur, mit der niederenergetische Elektronen an einer Kristalloberfläche gebeugt werden. Das gesamte Beugungsbild wird bei LEED auf einen Leuchtschirm abgebildet, während bei SPA-LEED immer nur Elektronen eines bestimmten Beugungswinkels mit dem Detektor erfasst werden. Der Vorteil besteht zum einen in der Auflösung, zum Anderen aber auch darin einen wesentlich größeren Bereich des reziproken Raumes als bei LEED scannen zu können. Dieser Vorteil wird in Abschnitt 4.2 näher erläutert. Die niedrige Elektronenenergie zwischen 10 und 200 eV garantiert, dass eine Beugung nur an den obersten Atomlagen des Kristalls stattfindet, da die Eindringtiefe von Elektronen für diesen Energiebereich bei 1 – 4 Å liegt. Unter den Einfallswinkeln, bei denen nach Kapitel 2.8 konstruktive Interferenz auftritt, kann am Detektor ein Intensitätsanstieg gemessen werden. Variiert man nun den Einfallswinkel des Elektronenstrahls, kann man ein 2-dimensionales Bild des reziproken Raumes erstellen. Da in dieser Arbeit stets Silizium als Substrat verwendet wird, ist in Abbildung 2.1 ein typisches 2D-Bild einer SPA-LEED Messung von Silizium dargestellt.

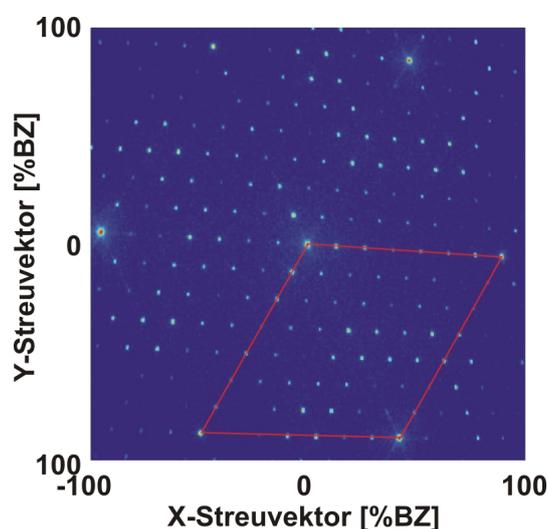


Abbildung 2.1: 2D-Bild einer Si-Oberfläche, aufgenommen mit SPA-LEED. Die (7×7) Einheitszelle ist rot markiert.

Beugungsmethoden wie SPA-LEED liefern Bilder der Kristalloberfläche im reziproken Raum, welcher über FOURIER-Transformation mit dem Realraum verknüpft ist. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass bei einer Messung stets über weite Bereiche der Probe gemittelt wird. Bei Realraummessungen wird hingegen nur ein kleiner Ausschnitt der Oberfläche abgebildet. Dadurch fallen statistisch verteilte Störstellen nicht ins Gewicht. So sind gute Aussagen über die Beschaffenheit einer Kristalloberfläche möglich. Um ein Beugungsbild einer Oberfläche exakt beschreiben zu können, ist die dynamische Beugungstheorie notwendig. Da dies für nicht ideale Oberflächen aber sehr kompliziert werden kann, ist es möglich Näherungen anzunehmen um die Oberfläche zu beschreiben.

2.2 Streuphase

Die Streuphase S beschreibt das Interferenzverhalten von Elektronenwellen, die an benachbarten Terrassen gestreut werden. Sie ist eine systemunabhängige, dimensionslose Größe, die den Gangunterschied zweier gestreuter Wellen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie wiedergibt und so Aussagen über eine konstruktive bzw. destruktive Interferenz zulässt. Dargestellt wird dies in Abbildung 2.2.

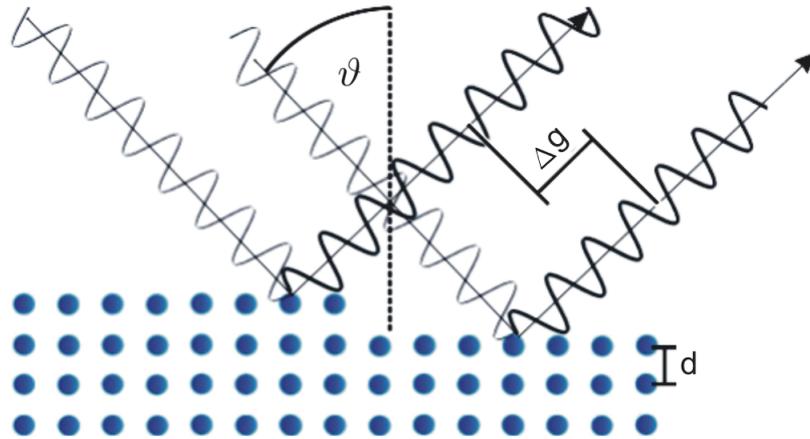


Abbildung 2.2: Gangunterschied Δg von zwei gestreuten Elektronenwellen an einer Stufenkante mit d als Lagenabstand und ϑ als Einfallswinkel.

Die Streuphase ist definiert als

$$S = \frac{d \cdot |\vec{k}_\perp|}{2\pi} . \quad (2.1)$$

Mit $|\vec{k}_\perp| = \frac{4\pi \cos \vartheta}{\lambda_{el}}$ folgt

$$S = \frac{2d \cos \vartheta}{\lambda_{el}} . \quad (2.2)$$

Hierbei ist $\lambda_{el} = \sqrt{h^2/2m_e E}$ die Elektronenwellenlänge. Aus der BRAGG-Bedingung folgt für den Gangunterschied und damit für die Streuphase

$$\Delta g = 2d \cos \vartheta = S \cdot \lambda_{el} \quad . \quad (2.3)$$

Halbzahlige Streuphasen, bei denen der Gangunterschied $\Delta g = (2n + 1)\pi, n \in \mathbb{N}$ beträgt, werden *Out-Phasen* genannt, da hier nur destruktive Interferenz auftritt. Streuphasen mit einem Gangunterschied $\Delta g = 2n\pi, n \in \mathbb{N}$ nennt man *In-Phasen*. Hier tritt konstruktive Interferenz auf.

Während einer *Out-Phase* verbreitern sich die Beugungsreflexe und ihre Intensität nimmt ab. Scharfe, starke Reflexe sind in den *In-Phasen* zu finden (Abbildung 2.3).

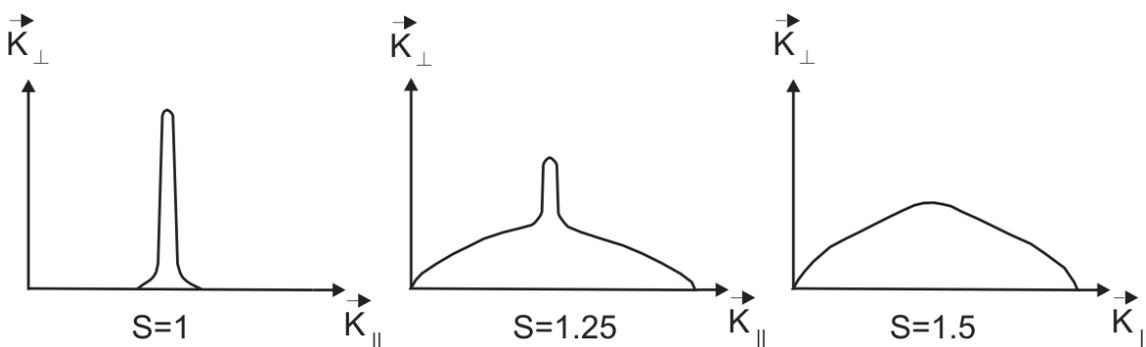


Abbildung 2.3: Abhängigkeit des Reflexprofils von der Streuphase bei einer gestuften Oberfläche.

2.3 Kinematische Näherung

Die kinematische Beugungstheorie unterteilt eine Kristalloberfläche in säulenförmige Einheitszellen, die ein identisches Streuverhalten zeigen (Abbildung 2.4). Zudem soll Mehrfachstreuung vernachlässigt werden. Mit dieser Näherung können die Morphologie der Oberfläche, die Lage der Einheitszellen und damit das Beugungsbild ausreichend genau beschrieben werden.

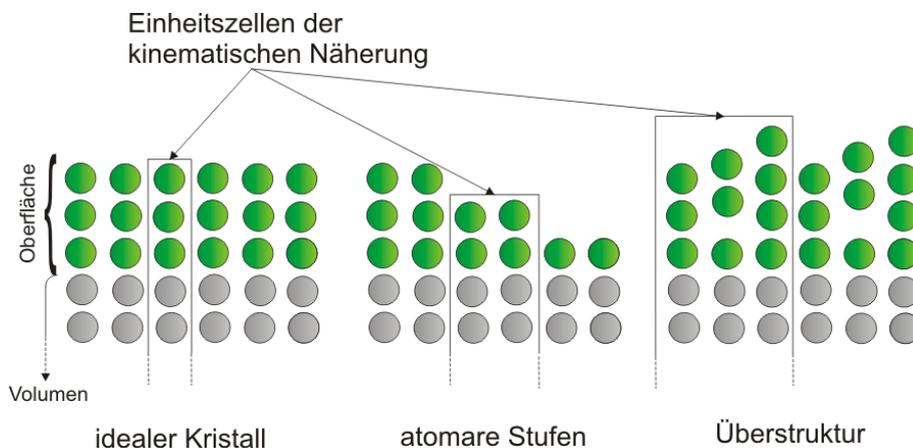


Abbildung 2.4: Oberflächeneinheitszellen in der kinematischen Beugungstheorie.

Da die Abstände Elektronenkanone/Probe und Probe/Channeltron sehr groß sind gegenüber der Wellenlänge der Elektronen, können die am Detektor einfallenden, gestreuten Wellen als eben betrachtet werden. Man spricht in diesem Fall von FRAUNHOFER-Näherung.

Ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der der gestreuten Welle, ergibt sich für eine vom 0-ten Atom ausgehende, gestreute Welle

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

Hierbei ist f_0 der atomare Formfaktor des 0-ten Atoms. Eine vom n-ten Atom an der Position \vec{r}_n gestreute Welle ist um den Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ gegen ψ_0 phasenverschoben. Für die am n-ten Atom gestreute Welle folgt dann

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

Am Detektor wird die Gesamtintensität der gestreuten Welle gemessen. Diese ergibt sich aus dem Absolutquadrat der Summe der Streuamplituden und lautet somit

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

wobei n bis N läuft. Da der Kristall als periodische Anordnung von Einheitszellen anzusehen ist, kann man den Ortsvektor \vec{r}_n des n-ten Atoms in zwei Anteile

$$\vec{r}_n = \vec{R}_l + \vec{u}_m \quad (2.7)$$

aufspalten. Hier ist \vec{R}_l die Position der Einheitszelle im Kristall und \vec{u}_m die Position des Atoms in dieser Einheitszelle. Damit ergibt sich Gleichung 2.6 zu

$$I = \frac{I_0}{N} \left| \sum_{l,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_l + \vec{u}_m)} \right|^2 \quad . \quad (2.8)$$

Da nach der kinematischen Näherung die Struktur der Einheitszellen überall identisch ist ($f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$), kann man für den atomaren Formfaktor des m-ten Atoms in der l-ten Einheitszelle den des Atoms an der entsprechenden Position in der 0-ten Einheitszelle einsetzen. Es gilt also $f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f_m(\vec{u}_m)$ und damit kann man Gleichung 2.8 zu

$$I = \frac{I_0}{N} \underbrace{\left| \sum_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} \right|^2}_G \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{u}_m) e^{i\vec{K} \cdot \vec{u}_m} \right|^2}_F \quad (2.9)$$

umformen. G wird Gitterfaktor und F wird Strukturfaktor genannt. G beschreibt die Art des Gitters und die Periodizität des Beugungsbildes, während F Informationen über die Positionen der Atome in den Einheitszellen enthält und die Intensität der Beugungsreflexe bestimmt.

Mehrfachstreuungen werden auf Einfachstreuungen mit verändertem Formfaktor f_i reduziert. Auch die thermischen Atombewegungen, beschrieben durch den DEBYE-WALLER-Faktor, fließen in diesen Formfaktor mit ein. Das Beugungsbild eines perfekten Kristalls sollte also aus punktförmigen Reflexen bestehen. Tatsächlich führen aber Faktoren wie die thermische Bewegung der Gitteratome, Störstellen an der Oberfläche oder Stufen zu einer Erhöhung des Untergrundrauschens und einer Verbreiterung der Reflexe.

2.4 Phasen- und Paarkorrelation

Da die Phaseninformation während der Betragsbildung der Amplitude (Gleichungen 2.6- 2.9) verloren geht, erhält man aus den gemessenen Beugungsprofilen hauptsächlich Informationen über die Abstände von Streuzentren. Ausgehend von Gleichung 2.9 kann der Gitterfaktor zu

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{l,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \quad (2.10)$$

umgeschrieben werden. Damit der Laufindex m nur noch über Abstände des gleichen Betrages summiert, kann eine Indexverschiebung vorgenommen werden, die den Wert der Doppelsummen nicht ändert. Nimmt man zusätzlich noch eine Mittelung der Abstände bezüglich m vor, ergibt sich

$$G(\vec{K}) = \sum_n \left\langle e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{n+m} - \vec{R}_m)} \right\rangle_m, \quad (2.11)$$

mit $n = l - m$. Unter der Annahme, dass sich alle Atome auf Gitterplätzen befinden, können die Ortsvektoren \vec{R}_i als Linearkombinationen der Basisvektoren \vec{a}_x , \vec{a}_y und \vec{a}_z mit den ganzzahligen Koeffizienten n_x , n_y , h_n geschrieben werden. Wird nun noch der Streuvektor in die beiden Anteile \vec{K}_\perp und \vec{K}_\parallel aufgespalten, folgt für den Gitterfaktor nun

$$G(\vec{K}_\parallel, \vec{K}_\perp) = \sum_n \left\langle e^{i(\vec{K}_\parallel + \vec{K}_\perp) \cdot (\vec{a}_x(n_x + m_x) + \vec{a}_y(n_y + m_y) + \vec{a}_z(h_{n+m} - h_m) - \vec{a}_y m_y - \vec{a}_x m_x)} \right\rangle_m. \quad (2.12)$$

Diese Gleichung kann mit $\vec{K}_\perp \cdot \vec{a}_x = \vec{K}_\perp \cdot \vec{a}_y = \vec{K}_\parallel \cdot \vec{a}_z = 0$ sofort zu

$$G(\vec{K}_{\parallel}, \vec{K}_{\perp}) = \underbrace{\sum_n \left\langle e^{i\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_z (h_{n+m} - h_n)} \right\rangle_m}_{\phi(n, \vec{K}_{\perp})} e^{i\vec{K}_{\parallel} \cdot (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.13)$$

vereinfacht werden. Wobei $\phi(n, \vec{K}_{\perp})$ die FOURIER-Transformierte des Beugungsbildes ist und Phasenkorrelation genannt wird. Die Phasenkorrelation hängt wiederum von der Paarkorrelation $C(\vec{a}_{(n,\parallel)}, h)$ ab, welche die Wahrscheinlichkeit angibt zwei Streuer im Abstand $\vec{a}_n = \underbrace{\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y}_{\vec{a}_{(n,\parallel)}} + \vec{a}_z h_n$ voneinander zu finden. Hierbei ist $\vec{a}_{(n,\parallel)}$

der Abstand der Streuer in lateraler Richtung. Dadurch kann die Phasenkorrelation als

$$\phi(n, \vec{K}_{\perp}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{a}_{(n,\parallel)}, h) \cdot e^{i\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_z h} \quad (2.14)$$

geschrieben werden. Für eine ideal glatte Oberfläche wird die Paarkorrelationsfunktion zu einer Deltadistribution und man erhält für 2.13

$$G(\vec{K}_{\perp}) = \sum_n e^{i\vec{K}_{\parallel} \cdot (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (2.15)$$

$$= \sum_{\vec{G}_{\parallel}} \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \quad . \quad (2.16)$$

Für eine ideale Oberfläche erwartet man also in zwei Dimensionen des reziproken Raumes unendlich scharfe Reflexe im LEED-Bild.

2.5 Instrumentelle Verbreiterung

Selbst bei einer, wie in Abschnitt (2.4) angenommenen, ideal glatten Oberfläche bewirkt das endliche Auflösungsvermögen der LEED-Optik eine Verbreiterung der Deltadistribution. Darum muss die instrumentelle Verbreiterung für eine möglichst exakte Analyse stets mit in die Auswertung der Reflexprofile einbezogen werden. Das maximale Auflösungsvermögen der LEED-Optik kann in guter Näherung aus den Halbwertsbreiten der Reflexe einer ideal glatten Oberfläche bestimmt werden [23]. Diese Halbwertsbreite gibt Aufschluss über die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls, welche den maximalen Strukturabstand im reziproken Raum angibt, den die LEED-Optik auflösen kann. Die Kohärenzlänge t ergibt sich dann zu

$$t = a_0 \frac{\Delta k_x}{k_{10}} \quad , \quad (2.17)$$

wobei a_0 den Atomabstand, Δk_x die Halbwertsbreite der Reflexe und k_{10} der Abstand zweier Reflexe ist. Näherungsweise kann die Kohärenzlänge für eine LEED-

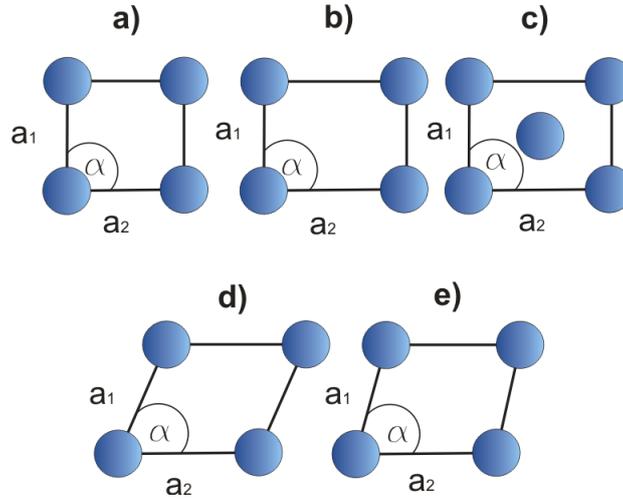


Abbildung 2.5: Die Fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter. **a)** quadratisch ($a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$), **b)** rechteckig-primitiv ($a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$), **c)** rechteckig-zentriert ($a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$), **d)** hexagonal ($a_1 = a_2, \alpha = 120^\circ$), **e)** schiefwinklig ($a_1 \neq a_2, \alpha \neq 90^\circ$).

Apparatur aus der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes einer sehr glatten Si(111) Oberfläche während einer *In-Phase* bestimmt werden, denn in einer *In-Phase* liefert lediglich das endliche Auflösungsvermögen der LEED-Optik einen Beitrag zur Verbreiterung der Reflexe.

2.6 Kristallvolumen und Überstrukturen

Ein unendlich ausgedehnter Kristall besteht nur aus dem Kristallvolumen. Das bedeutet, er besteht aus einer 3-dimensionalen, periodischen Anordnung von Einheitszellen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind dabei überall im Kristall identisch. Bei der Verwendung oberflächensensitiver Beugungsmethoden reicht dieses Modell allerdings nicht mehr aus. Hier wird zumeist von einem halb-unendlichen Kristall gesprochen, der aus einer Oberfläche und einem unendlich ausgedehnten Kristallvolumen unter der Oberfläche besteht. Die Eigenschaften des Kristalls ändern sich an der Oberfläche, da hier aufgrund von ungesättigten Bindungen eine Rekonstruktion stattfinden kann, wenn dies energetisch günstiger ist. Die Oberfläche reicht einige Atomlagen in den Kristall hinein. Die Ebene, ab der die physikalischen Eigenschaften denen des unendlich ausgedehnten Kristalls entsprechen, gibt die Grenzfläche zum Volumen an. Man kann sowohl das Oberflächengitter, als auch die Grenzfläche zum Volumen, hier Substratgitter genannt, mit Hilfe der fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter beschreiben (Abbildung 2.5).

Mathematisch wird die Basis des Überstrukturgitters als Linearkombination der Basisvektoren des Substratgitters dargestellt. Dazu seien \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Basisvektoren des Substratgitters. Es gilt dann für die Basisvektoren der Überstruktur

$$\vec{b}_1 = j\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 \quad , \quad (2.18)$$

$$\vec{b}_2 = l\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad , \quad (2.19)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & k \\ l & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.20)$$

Wird eine bestimmte Überstruktur angenommen, sind auch die Koeffizienten j, k, l und m aus den Gleichungen 2.18 und 2.19 bekannt. Im Folgenden sollen beispielhaft die Basisvektoren der $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{R}30^\circ\text{-B}$ Überstruktur bestimmt werden. Die Basisvektoren des hexagonalen Substratgitters lauten

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.21)$$

Mit der Koeffizientenmatrix

$$S = \begin{pmatrix} j & k \\ l & m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

für eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{R}30^\circ$ Überstruktur ergeben sich die Basisvektoren der Überstruktur somit zu

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 3/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.23)$$

Um vom Realraum in den k -Raum zu wechseln, muss die Basis des reziproken Gitters der Überstruktur bestimmt werden. Dies ist insbesondere wichtig, da das vom SPA-LEED erzeugte Beugungsbild nur direkte Aussagen über die Beschaffenheit des reziproken Überstrukturgitters zulässt, die indirekten Aussagen über die Realraumgitter folgen durch Zurückrechnen. Die reziproken Gittervektoren \vec{b}_1^* und \vec{b}_2^* ergeben sich durch Skalierung und Drehung um $+90^\circ$ von \vec{b}_1 bzw. Skalierung und Drehung um -90° von \vec{b}_2 und lauten daher

$$\vec{b}_1^* = \frac{2\pi}{\det \mathbf{A}} \begin{pmatrix} b_{22} \\ -b_{21} \end{pmatrix} \quad , \quad (2.24)$$

$$\vec{b}_2^* = \frac{2\pi}{\det \mathbf{A}} \begin{pmatrix} -b_{12} \\ b_{11} \end{pmatrix} \quad , \quad (2.25)$$

$$\text{mit } \mathbf{A} = (b_{ij}) = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} \\ b_{12} & b_{22} \end{bmatrix} .$$

2.7 Laterale Rauigkeit

Die laterale Rauigkeit einer Oberfläche kann aus dem Verhalten der Halbwertsbreite der Schulter des (00)-Reflexes bestimmt werden. Dazu ist es notwendig die Oberflä-

che auf ein System aus nur zwei Niveaus zu projizieren, ausgehend von der Annahme, dass die Oberfläche nur monoatomare Stufen aufweist.

2.7.1 Projektion auf ein Zwei-Schicht-System

Bei Gegenphase findet zwischen zwei an einer monoatomaren Stufenkante interferierenden Elektronenwellen destruktive Interferenz statt. Nach den Gleichungen 2.2 und 2.3 kann der Gangunterschied an monoatomaren Stufenkanten durch ein $(m + 1/2)$ -faches der Elektronenwellenlänge beschrieben werden, wobei m eine natürliche Zahl ist. Dadurch können alle Schichten einer Oberfläche während einer *Out-Phase* auf ein Zwei-Schicht-System projiziert werden. Die Verbreiterung der Schulter kann nach [24] dann durch

$$\phi_{schulter}(K_{\parallel}) = \frac{1}{(1 - \cos(K_{\parallel}a))} \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle \langle \Gamma_B \rangle} \left(\frac{(1 - \alpha)(1 - \beta)}{(1 - \alpha\beta)} + \text{Rest} \right) \quad (2.26)$$

beschrieben werden. Die Koeffizienten α und β ergeben sich aus den Terrassenbreitenverteilungen $P_A(\Gamma_A)$ und $P_B(\Gamma_B)$ für Substrat und Adsorbat. Es gilt

$$\alpha = \sum_{\Gamma_A} P_A(\Gamma_A) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_A} \quad (2.27)$$

$$\text{und } \beta = \sum_{\Gamma_B} P_B(\Gamma_B) e^{iaK_{\parallel}\Gamma_B} \quad (2.28)$$

Diese Terrassenbreitenverteilungen müssen nun genauer definiert werden. Die zwei grundlegendsten Typen von Verteilungen sind dabei die geometrische und die Gammaverteilung.

Die Gammaverteilung wird verwendet, wenn die Terrassenbreiten um einen bestimmten Wert variieren und hat die Form

$$P_{Gamma}(\Gamma) \approx \Gamma^{\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma^2} - 1} \cdot e^{-\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma} \Gamma} \quad (2.29)$$

mit $\sigma^2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$. Die Schulter im Reflexprofil kann bei einer solchen Verteilung durch zwei LORENTZ-Funktionen beschrieben werden, die gleich weit vom Zentrum verschoben sind [25]. Im zweidimensionalen Beugungsbild ist eine Ringstruktur um den zentralen Peak sichtbar, die HENZLER-Ring genannt wird.

Die geometrische Verteilung beschreibt Terrassenbreitenverteilungen, bei denen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Terrasse exponentiell mit ihrer Länge abnimmt. Sie kann durch

$$P_{Geometrisch}(\Gamma) = \langle \Gamma \rangle^{-1} e^{-\frac{\Gamma}{\langle \Gamma \rangle}} \quad (2.30)$$

beschrieben werden. Setzt man diese Verteilung in Gleichung 2.26 ein, so erhält man die LORENTZ-Funktion

$$\phi_{schulter}(K_{\parallel}) \propto \frac{1}{(aK_{\parallel})^2 + \kappa^2} \quad , \quad (2.31)$$

wobei $\kappa = \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle} + \frac{1}{\langle \Gamma_B \rangle}$ gilt. Sie besitzt die Halbwertsbreite

$$a\Delta K_{\parallel} = \frac{2}{\langle \Gamma_A \rangle} + \frac{2}{\langle \Gamma_B \rangle} = 2\kappa \quad . \quad (2.32)$$

Wie man erkennen kann, bewirken Oberflächen mit kleineren, mittleren Terrassenbreiten eine stärkere Aufweitung der Schulter. Geht man nun zu zwei Dimensionen über, so ergibt sich für die Halbwertsbreite

$$a\Delta K_{\parallel} = \sqrt{2^{2/3} - 1} \left[\frac{2}{\langle \Gamma_A \rangle} + \frac{2}{\langle \Gamma_B \rangle} \right] = 2\sqrt{2^{2/3} - 1} \cdot \kappa \quad . \quad (2.33)$$

Der hinzugekommene Faktor folgt aus der höheren Ordnung der LORENTZ-Funktion in Gleichung 2.31. Nimmt man nun an, dass die mittleren Terrassenbreiten von Substrat und Adsorbat identisch sind, so gilt $\langle \bar{\Gamma} \rangle = \langle \Gamma_A \rangle = \langle \Gamma_B \rangle$ und es folgt

$$a\Delta K_{\parallel} = \frac{4\sqrt{2^{2/3} - 1}}{\langle \bar{\Gamma} \rangle} \quad (2.34)$$

für die Halbwertsbreite. Da Abstände im reziproken Raum auch häufig in der Einheit [% BRILLOUIN-Zone] angegeben werden, ist eine Umrechnung vernünftig. Für den Streuvektor ergibt sich

$$\Delta K_{Brillouin,\parallel} = \frac{a\Delta K_{parallel}}{2\pi} \cdot 100\% \quad (2.35)$$

und damit folgt in letzter Konsequenz aus Gleichung 2.34 für die mittlere Terrassenbreite

$$\langle \bar{\Gamma} \rangle = \frac{2\sqrt{2^{2/3} - 1}}{\pi K_{Brillouin,\parallel}} \cdot 100\% \quad . \quad (2.36)$$

2.7.2 H(S)-Analyse

Aus Gleichung 2.26 wird ersichtlich, dass die Halbwertsbreite der Reflexe für ein Zwei-Schicht-System nicht von der Streuphase abhängt und somit konstant ist für alle Elektronenenergien. Tritt aber auf einer Oberfläche auch eine Stufenhöhenverteilung auf, so entsteht ein Zusammenhang zwischen dem Schulterprofil und der Streuphase. Um dies besser zu verstehen, wollen wir kurz das Verhalten der Halbwertsbreite in solch einem Fall betrachten. Dazu sei

$$\beta_S = \sum_h P_S(h) e^{i2\pi S h} \quad (2.37)$$

die FOURIER-Transformierte der Stufenhöhenverteilung $P_S(h)$ und

$$\beta_T = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) e^{iaK_{\parallel}\Gamma} \quad (2.38)$$

die der Terrassenbreitenverteilung $P_T(\Gamma)$. Damit ergibt sich für die Verbreiterung des Reflexprofils nach [25] im Grenzfall $\Delta h \rightarrow \infty$

$$\phi_{schulter}(K_{\parallel}) = \frac{1}{2(1 - \cos(K_{\parallel}a))} \left(\frac{(1 - \beta_S)(1 - \beta_T)}{(1 - \beta_S\beta_T)} + \text{Rest} \right) \quad (2.39)$$

Wird nun eine symmetrische Stufenhöhenverteilung und eine geometrische Terrassenbreitenverteilung angenommen, folgt analog zu Gleichung 2.31

$$\phi_{schulter}(K_{\parallel}) \propto \frac{1}{(aK_{\parallel})^2 + \kappa^2} \quad (2.40)$$

mit $\kappa = \frac{1 - \beta_S(K_{\perp})}{\langle \Gamma \rangle}$.

Setzt man voraus, dass lediglich Streuung an monoatomaren Stufenkanten stattfindet, so kann die Stufenhöhenverteilung nach [24] durch eine Cosinusfunktion angenähert werden und für die Halbwertsbreite in % der BRILLOUIN-Zone folgt

$$a\Delta K_{\parallel, Brillouin} = \frac{100\%(1 - \cos(2\pi S))}{\pi \langle \Gamma \rangle} \quad (2.41)$$

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Streuphase bei einer sehr rauen Oberfläche ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Im Experiment ist ein solches Verhalten allerdings schon bei weniger rauen Oberflächen zu sehen.

2.8 EWALD-Konstruktion für das Volumen

Die EWALD-Konstruktion wird genutzt um die LAUE-Bedingung $\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{G}$ für konstruktive Interferenz bei der Streuung am Kristallgitter zu veranschaulichen. Dabei ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden, \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle und \vec{G} der Gittervektor. Es gilt $\vec{G} = u\vec{a}' + v\vec{b}' + w\vec{c}'$, wobei $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ die Basisvektoren des reziproken Kristallgitters und u, v, w ganze Zahlen sind. Für die elastische Streuung am Kristallgitter gilt $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$. Man kann nun durch Einfügen des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i unter dem Einfallswinkel ϑ eine Kugelschale

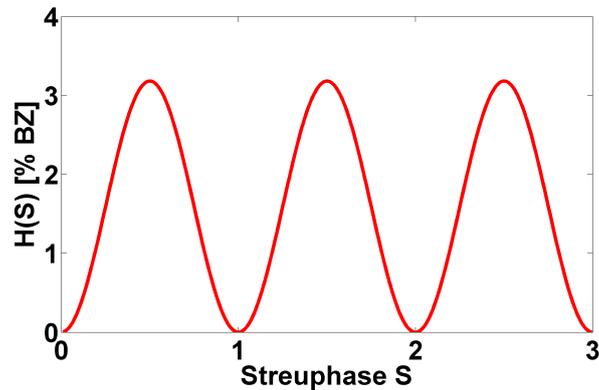


Abbildung 2.6: Qualitatives Verhalten der Halbwertsbreite der Schulter bei einer sehr rauen Oberfläche.

darstellen. Die Schnitte dieser Kugelschale mit den reziproken Gittervektoren lassen einen Rückschluss auf die erlaubten Reflexe zu. Hier tritt konstruktive Interferenz auf. Ein Beispiel für eine solche Konstruktion in zwei Dimensionen ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

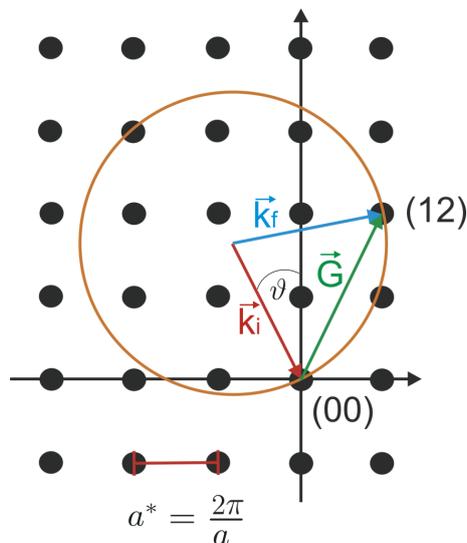


Abbildung 2.7: EWALD-Konstruktion für ein kubisch-primitives Kristallgitter, wobei \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle ist. \vec{G} ist ein reziproker Gittervektor, a^* ist die reziproke Gitterkonstante und ϑ kennzeichnet den Einfallswinkel der Elektronenwelle.

2.9 EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche

Wie im Abschnitt 2.8 erläutert, geben die Abstände der Reflexe im Beugungsbild den reziproken Abstand der Streuzentren im Realraum wieder. Begibt man sich nun vom Kristallvolumen zur Oberfläche, so muss man seine EWALD-Konstruktion anpassen. An einer Oberfläche haben die Atome lediglich Bindungspartner in Rich-

tung Volumen und nicht oberhalb der Oberfläche. Da also der Abstand zum nächsten Streuzentrum sehr viel größer als die Transferweite der Elektronen ist, rücken die Reflexe im Beugungsbild unendlich nah zusammen. Es entstehen Beugungsstangen (Abbildung 2.8).

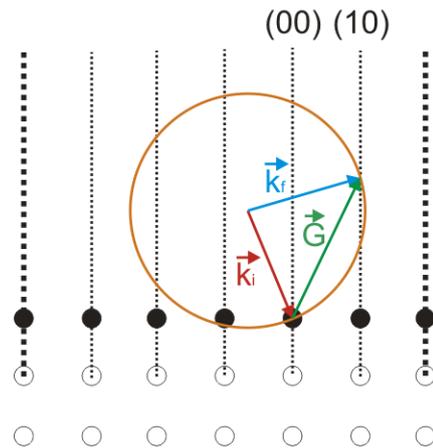


Abbildung 2.8: Reziproke Beugungsstangen in der EWALD-Konstruktion an einer Oberfläche, wobei \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden, \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle und \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist

Zeichnet man nun eine EWALD-Kugel in diesen ‘Stangenwald’, so wird ersichtlich, dass jeder Reflex ab einer bestimmten Elektronenenergie im Beugungsbild auftaucht. Dies geschieht, wenn die EWALD-Kugel aufgrund der Elektronenenergie groß genug ist um die entsprechende Beugungsstange zu schneiden. Die Reflexe verbleiben bei steigender Elektronenenergie im Beugungsbild, entfernen sich allerdings mit dieser vom Zentrum der BRILLOUIN-Zone. Anschaulich bläst man die EWALD-Kugel mit steigender Elektronenenergie auf und die Schnittpunkte mit den Beugungsstangen verschieben sich.

2.10 Oberflächenmorphologie

Bislang wurde bei den theoretischen Betrachtungen stets von einer ideal glatten Oberfläche ausgegangen. Da es aber de Facto keine solchen Oberflächen gibt, sollen nun einige wichtige Defekte erläutert werden, die an einer Kristalloberfläche auftreten können.

2.10.1 Atomare Stufen

Der elementarste Defekt einer nicht idealen Oberfläche ist die atomare Stufe. Eine Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen entsteht durch das Verschieben von Einheitszellen in vertikaler Richtung um ein ganzzahliges, Vielfaches des Lagenabstandes ($\vec{d}_z \cdot \vec{n}$). Ein Modell für eine solche Oberfläche ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

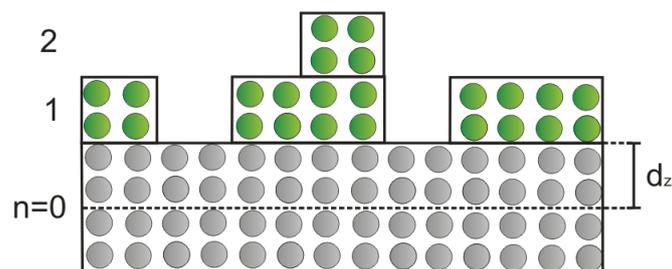


Abbildung 2.9: Schnitt durch eine Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen. Die grauen Atome bilden das Substrat. Der Lagenabstand ist mit d_z , die Ordnung der Stufenhöhe mit n gekennzeichnet.

Unregelmäßige Stufen sind, wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, der Grund für die Verbreiterung der Reflexe im Beugungsbild während der *Out-Phasen* [10]. Eine EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

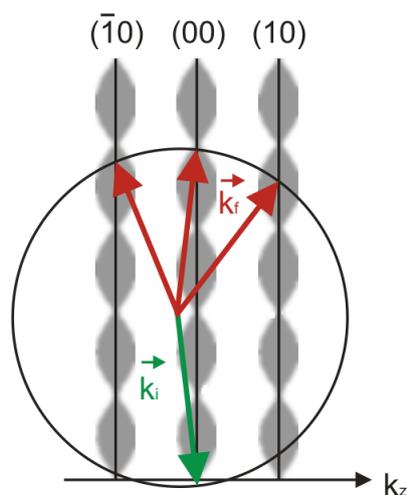


Abbildung 2.10: EWALD-Konstruktion einer Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle.

Eine zweite Erscheinungsform atomarer Stufen sind die regelmäßigen, atomaren Stufen. Auf diese Art von Stufen soll im nächsten Unterabschnitt eingegangen werden.

2.10.2 Vicinale Oberflächen

Vicinale Oberflächen weisen regelmäßige, atomare Stufen mit langer Reichweite auf. Diese Stufen verhalten sich wie ein Phasengitter für Elektronen. Daher spalten die Beugungsreflexe in eine Reihe von Satellitenreflexen auf. In einer *In-Phase* werden die Elektronen durch die Stufen nicht beeinflusst, wodurch es zu scharfen, nicht aufgespaltenen Reflexen, ähnlich denen einer perfekt glatten Oberfläche, kommt. In den

Out-Phasen spalten die Reflexe durch die atomaren Stufen in zwei gleichintensive Reflexe auf (Abbildung 2.11 und 2.12).

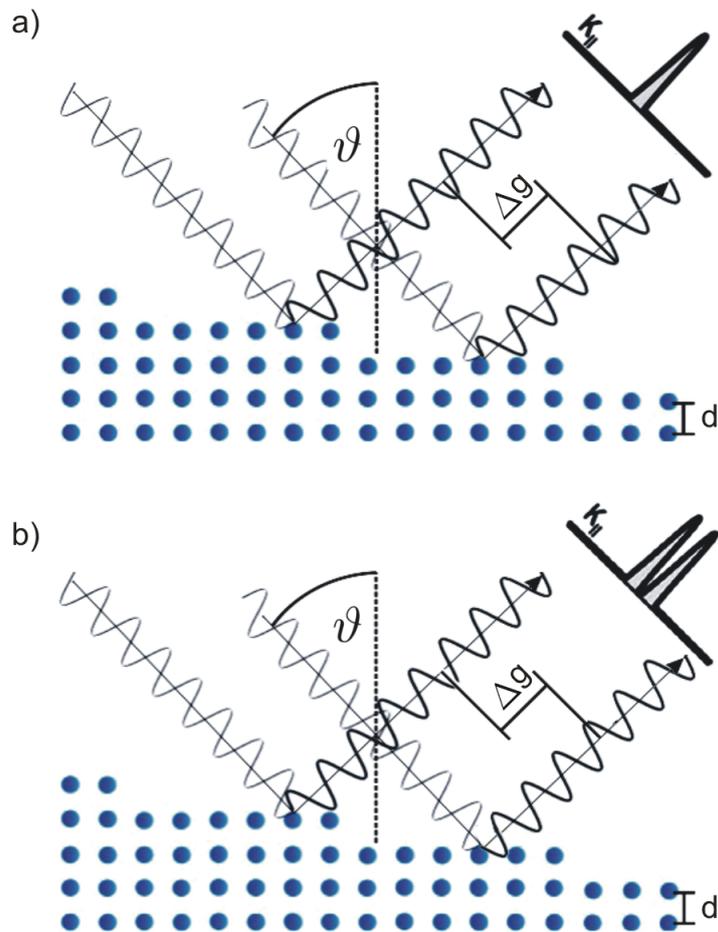


Abbildung 2.11: Reflexaufspaltung durch eine vicinale Oberfläche. **a)** Konstruktive Interferenz während einer *In-Phase*. **b)** Destruktive Interferenz während einer *Out-Phase*.

Diese Aufspaltung ΔK ist invers proportional zur Terrassenbreitenverteilung Γ [5]. Es gilt

$$\Delta K = \frac{2\pi}{\Gamma} \quad . \quad (2.42)$$

Die Analyse der Halbwertsbreiten der Reflexprofile gibt Aufschluss über die Varianz der Terrassenbreitenverteilung [9]. Im Normalfall einer nicht perfekt gestuften Oberfläche sind die Reflexprofile verbreitert und besitzen die Form einer LORENTZ-Funktion [14].

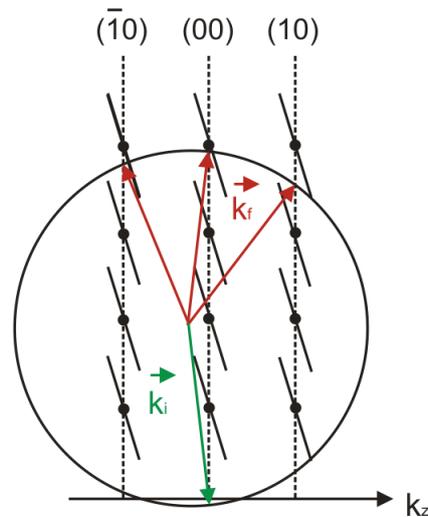


Abbildung 2.12: EWALD-Konstruktion einer Oberfläche mit regelmäßigen, atomaren Stufen. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle.

2.10.3 Mosaik

Weist eine Oberfläche kleine, gegeneinander verkippte Bereiche auf, so spricht man von Mosaiken. Die Beugungsstangen der EWALD-Konstruktion müssen in diesem Fall den Kippwinkeln der Mosaikdomänen folgen. Mosaiken können zum Einen durch eine schlechte Substratpräparation entstehen, denn die verkippten Bereiche setzen sich in den darauf aufgetragenen Adsorbaten fort. Zum Anderen können sie aber auch bei einem ideal glatten Substrat während des Aufbringens eines Adsorbates entstehen. Zweites ist dann der Fall, wenn Substrat und Adsorbat eine große Gitterfehlanpassung aufweisen, ihre Gitterkonstanten also stark voneinander abweichen. Dadurch kommt es zu Verspannungen im Adsorbat, welche durch die Bildung von Mosaiken abgebaut werden. Grundsätzlich kann zwischen Mosaiken mit und ohne Vorzugsrichtung unterschieden werden. Die beiden unterschiedlichen Formen von Mosaiken sollen nun genauer betrachtet werden:

Mosaik ohne Vorzugsrichtung

Die Beugungsstangen im reziproken Raum stehen stets senkrecht auf den Oberflächen der Mosaikdomänen. Durch die große Transferweite der Elektronen im Vergleich zur durchschnittlichen Größe von Mosaikdomänen wird über große Bereiche der Oberfläche gemittelt. Da im Falle der Mosaik ohne Vorzugsrichtung die Kippwinkel um 0° schwanken, führt dies zu einer isotropen Verbreiterung der Reflexe hin zu größeren Elektronenenergien (Abbildung 2.13).

Ein wichtiges Maß für die Charakterisierung von Mosaikoberflächen ist die Mosaikwinkelvarianz $\Delta\phi$. Sie gibt für Mosaik ohne Vorzugsrichtung anschaulich die Halbwertsbreite der GAUß-förmigen Mosaikwinkelverteilung wieder. Es gilt für kleine Mosaikwinkel

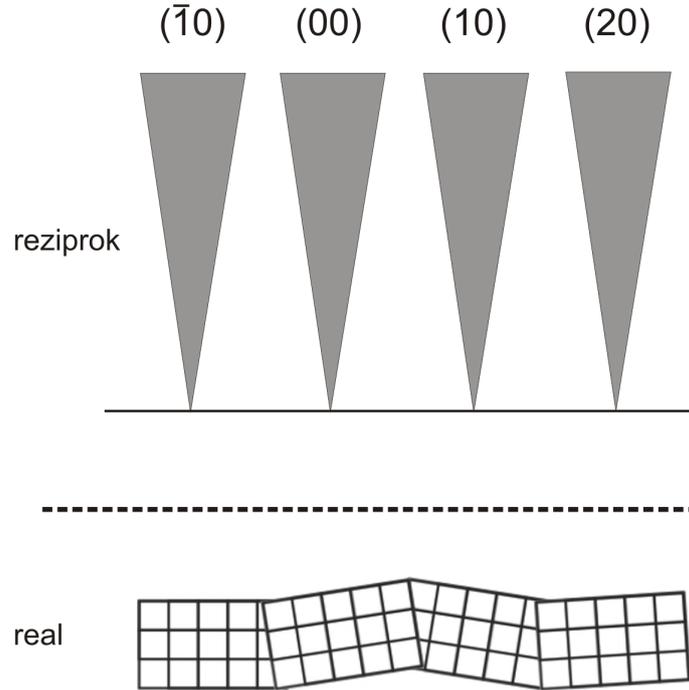


Abbildung 2.13: Mosaik ohne Vorzugsrichtung. **Oben:** Darstellung der kegelförmigen Beugungsstangen im k -Raum. **Unten:** Darstellung im Realraum).

$$\Delta\phi = \frac{\Delta\vec{K}_{\parallel} \cdot 180}{\vec{K}_{\perp} \pi} \quad . \quad (2.43)$$

Für den Streuvektor in der Einheit [% BRILLOUIN-Zone] folgt damit

$$\Delta K_{\parallel, Brillouin} = \frac{a \Delta K_{\parallel}}{2\pi} \cdot 100\% BZ \quad . \quad (2.44)$$

Zusammen mit Gleichung 2.1 ergibt sich dadurch für die Mosaikwinkelvarianz

$$\Delta\phi = \frac{180 \cdot \Delta K_{\parallel, Brillouin} \cdot d}{a \cdot 100\% BZ \cdot \pi \cdot S} \quad . \quad (2.45)$$

Mosaik mit Vorzugsrichtung

Im Falle von Mosaiken mit Vorzugsrichtung schwanken die Kippwinkel der Mosaik um einen festen Winkel ungleich 0° . Es gilt zwischen Mosaiken mit Vorzugsrichtung, deren Flächennormalen in klar definierte Kristallrichtungen zeigen, und solchen, deren Flächennormalen statistisch verteilt sind, zu unterscheiden. Zeigen die Flächennormalen in klar definierte Kristallrichtungen, so treten zusätzliche, scharfe Reflexe anstelle der isotropen Verbreiterung aus 2.10.3 auf. Diese Reflexe entfernen sich bei steigender Elektronenenergie vom Zentrum der BRILLOUIN-Zone in den vorgegebenen Kristallrichtungen (Abbildung 2.14).

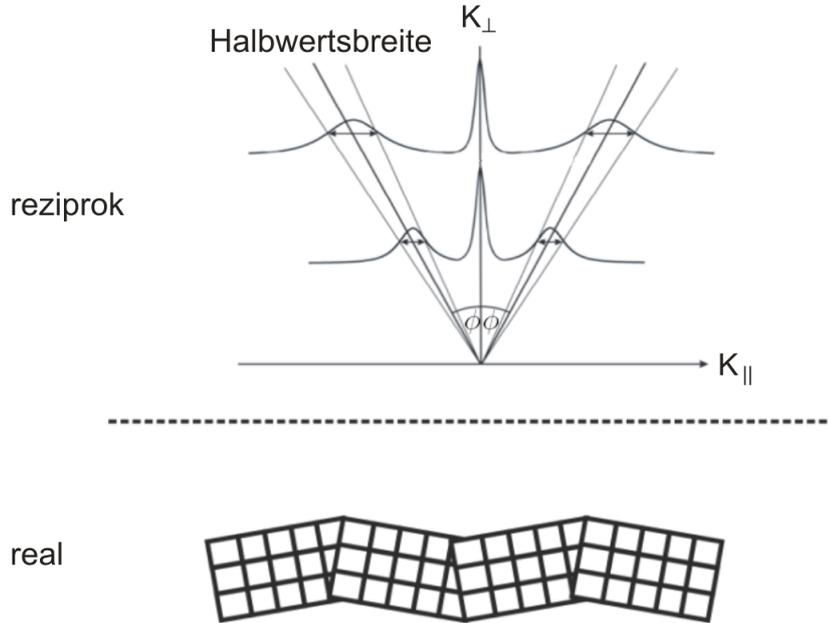


Abbildung 2.14: Mosaike mit Vorzugsrichtung. **Oben:** Satellitenreflexe wandern mit steigender Elektronenenergie vom Zentrum weg und unterliegen einer isotropen Verbreiterung. **Unten:** Mosaike mit Kippwinkel, welcher um einen Wert ungleich 0° schwankt, im Realraum.

Liegt eine isotrope Verteilung der Flächennormalen vor, so entsteht eine Ringstruktur um den Hauptreflex, deren Durchmesser bei steigender Elektronenenergie wächst. Diese Struktur wird HENZLER-Ring genannt. Der Durchmesser des Ringes lässt, wie zuvor die Position der Satellitenreflexe, einen Rückschluss auf den Mosaikwinkel und seine Halbwertsbreite auf die Mosaikwinkelvarianz zu.

Der Mosaikwinkel kann aus dem Verhalten der Reflexposition $P(S)$ bestimmt werden. Analog zu Gleichung 2.45 ergibt sich

$$\phi = \frac{180 \cdot P(S) \cdot d}{a \cdot 100\%BZ \cdot \pi \cdot S} \quad (2.46)$$

für den Mosaikwinkel. Auch hier lässt sich eine Mosaikwinkelvarianz $\Delta\phi$ angeben. Sie lässt sich aus dem Verhalten der Halbwertsbreite der Satellitenreflexe bestimmen. Aus der Verbreiterung der Satellitenreflexe mit steigender Streuphase folgt mit Gleichung 2.46

$$\tan\left(\phi + \frac{\Delta\phi}{2}\right) = \frac{180 \cdot \left(P(S) + \frac{\Delta K_{\parallel, Brillouin}}{2}\right) \cdot d}{a \cdot 100\%BZ \cdot \pi \cdot S} \quad (2.47)$$

für die Mosaikwinkelvarianz. Für kleine Winkel ϕ ergibt sich auch hier

$$\Delta\phi = \frac{180 \cdot \Delta K_{\parallel, Brillouin} \cdot d}{a \cdot 100\% BZ \cdot \pi \cdot S} \quad (2.48)$$

2.10.4 Facetten

Facetten sind gleichmäßig gestufte Bereiche auf der Oberfläche, deren Oberflächenorientierung stets durch MILLER-Indizes beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu vicinalen Oberflächen besteht eine Facette aus einer Reihe kurzer Terrassen (Abbildung 2.15).

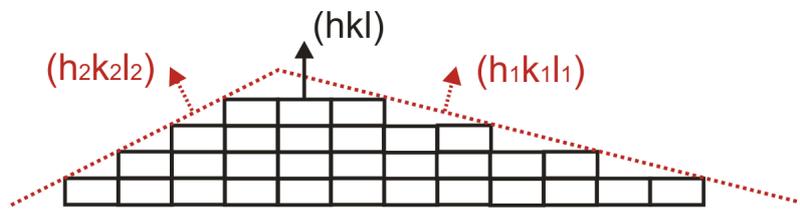


Abbildung 2.15: Darstellung einer Oberfläche mit Facetten. Die ursprüngliche Orientierung ist schwarz gekennzeichnet. Die beiden aus den Facetten entstehenden Orientierungen sind rot markiert.

Es können bei einer facettierten Oberfläche nur diskrete Kippwinkel auftreten, die Mosaikwinkelvarianz wäre in diesem Fall null. Die reziproken Stangen müssen, wie bei den Mosaiken, den Kippwinkeln der Facetten folgen. Bei korrekter Auftragung kann daher die Orientierung einer Facette mit Hilfe der 3-dimensionalen BRAGG-Bedingung bestimmt werden. Dazu müssen zwei BRAGG-Reflexe im Beugungsbild gefunden werden, durch die eine Stange verläuft. Die Differenz der MILLER-Indizes der beiden BRAGG-Reflexe gibt dann die Oberflächenorientierung der Facette an. Abbildung 2.16 zeigt das Beugungsbild einer facettierten (111)-Oberfläche.

Mathematisch gilt für eine Stange, die von einer Facette stammt, wenn sie die nicht verkippte (00)-Stange schneidet die BRAGG-Bedingung

$$n\lambda = 2d_F \sin \alpha \quad (2.49)$$

wobei d_F der Lagenabstand der Facettenoberfläche und α der Kippwinkel der Facette ist. Die Interferenzbedingung für eine Facette lautet daher

$$d_F(\sin \varphi - \sin \alpha) = n\lambda \quad (2.50)$$

mit φ als Einfallswinkel der Elektronen relativ zur Probenoberfläche.

2.11 Wachstum und Keimbildung

Im folgenden Abschnitt sollen die Prozesse zur Wachstumskinetik eines Isolators auf einer Metalloberfläche näher beschrieben werden. Dabei werden zunächst die

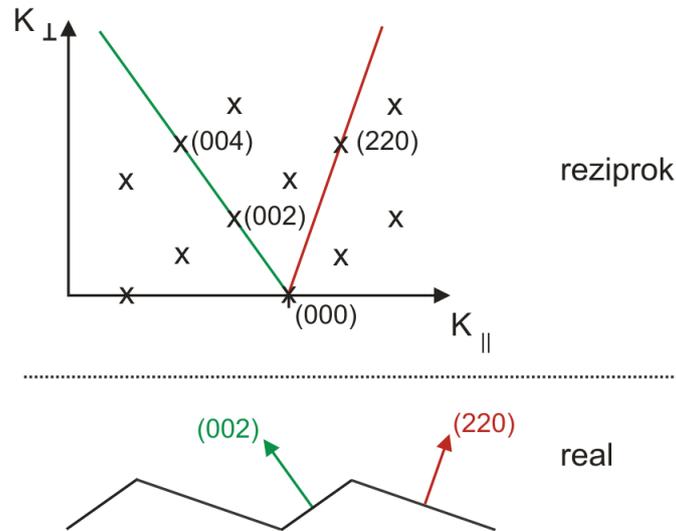


Abbildung 2.16: Darstellung einer facettierten Oberfläche. **Oben:** Beugungsbild der Oberfläche mit Stangen, die senkrecht auf den Facetten stehen müssen. Die Oberflächenorientierung kann aus der 3-dimensionalen BRAGG-Bedingung bestimmt werden. **Unten:** Realraumdarstellung der facettierten Oberfläche.

atomaren Prozesse an einer Oberfläche, wie Adsorption, Diffusion und Keimbildung erläutert und anschließend sollen verschiedene Wachstumsarten näher beschrieben werden.

2.11.1 Keimbildung

Wenn mehrere Atome an einer Oberfläche zusammentreffen und einen Cluster bilden, der nicht weiter über die Oberfläche diffundiert, spricht man von Keimbildung. Die Prozesse, die zu solch einer Keimbildung führen können, sind schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt.

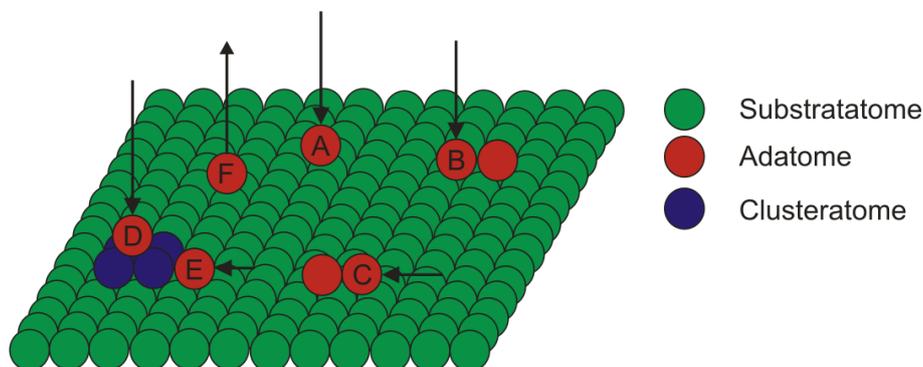


Abbildung 2.17: Adsorptions- und Diffusionsprozesse an einer Oberfläche. **A:** Adsorption, **B:** Anlagerung neben einem Atom, **C:** Diffusion und Bildung eines Dimers, **D:** Landung auf einem Cluster, **E:** Anlagerung an einem Cluster, **F:** Desorption.

Der wichtigste Prozess beim Aufdampfen ist die Adsorption, welche das Auftreffen und Verbleiben eines Fremdatoms auf der Oberfläche bezeichnet. Häufig folgt darauf der Prozess der Diffusion. Dabei bewegen sich Atome auf der Oberfläche umher. Wie frei diese Bewegung ist hängt dabei unter anderem von der Substrattemperatur und der Bindungsenergie ab. Die Diffusion endet dann, wenn das Atom an eine Barriere (Cluster, Stufe, Insel, etc.) stößt. An diesen Plätzen verbleiben die Atome bevorzugt, weil es hier mehr Partner gibt, mit denen Bindungen eingegangen werden können. Treffen so viele Atome durch Diffusionsprozesse an der Oberfläche zusammen, dass der gebildete Cluster stabil wird, d.h. seine Position nicht mehr ändern kann, so wird dies Keimbildung genannt. Besitzen Atome auf einer Oberfläche, zum Beispiel durch die Zufuhr von Wärme, genug Energie um die Bindungsenergie zu überwinden, kommt es zur Desorption. Dieser Vorgang stellt den Umkehrprozess der Adsorption dar.

2.11.2 Wachstumsarten

Da während des Aufdampfens für diese Arbeit stets heteroepitaktisches Wachstum stattfindet, soll diese Wachstumsart genauer erläutert werden. Dazu wird die Heteroepitaxie je nach Materialeigenschaften in zwei Klassen unterteilt. Materialsysteme bei denen sowohl Substrat als auch Adsorbat die gleiche Kristallstruktur aufweisen und solche mit ungleichen Kristallstrukturen.

Wenn beide Materialien die gleiche Kristallstruktur besitzen, so gibt es zwischen Substrat und Adsorbat eine starke Bindung. Liegen nun noch die Oberflächenenergien von Substrat und Adsorbat in der selben Größenordnung, so ist die Heteroepitaxie ähnlich der Homoepitaxie. Das für das Wachstum entscheidende Maß ist die Gitterfehlanpassung

$$\eta_0 = 2 \frac{a_0 - s_0}{a_0 + s_0} \quad , \quad (2.51)$$

wobei s_0 und a_0 die Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat sind. Bei geringer Gitterfehlanpassung wachsen sehr dünne Schichten meist pseudomorph, also mit einer kohärenten Anpassung durch elastische Schichtversetzung auf. Wird die Schicht dicker als eine kritische Schichtdicke d_{krit} , so gibt es eine semikohärente Anpassung und es entstehen inelastische Versetzungen. Wenn die Materialien eine große Gitterfehlanpassung aufweisen, kommt es zu inkohärentem Wachstum (Abbildung 2.18).

Haben Substrat und Adsorbat unterschiedliche Kristallstrukturen, aber eine geringe Gitterfehlanpassung, so spielen bei der Heteroepitaxie hauptsächlich die Oberflächenenergien der beiden Materialien eine Rolle. Das in dieser Arbeit untersuchte System gehört zu dieser Kategorie, da Si(111) eine kubische Struktur besitzt und das verwendete Adsorbat hexagonales Pr_2O_3 , im Folgenden auch als hex- Pr_2O_3 bezeichnet, ist. Die freie Oberflächenenergie des Heterosystems kann aus der Ratengleichung

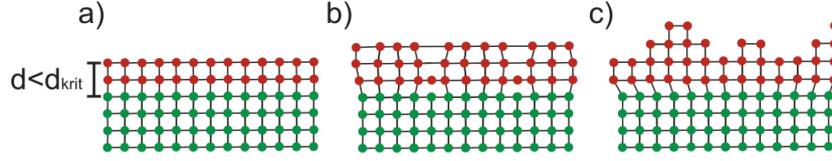


Abbildung 2.18: Aufwuchsverhalten in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung. **a)** Pseudomorphes Wachstum bei sehr geringer Gitterfehlanpassung und einer Schichtdicke $d < d_{\text{krit}}$, **b)** Semikohärentes Wachstum mit Verspannungen und Versetzungen bei einer Schichtdicke $d > d_{\text{krit}}$, **c)** Inkohärentes Wachstum bei großer Gitterfehlanpassung.

$$F \approx C_0 + C_1 d + f \alpha_i + (1 - f) \alpha_1 + f_2 \alpha_2 \quad (2.52)$$

näherungsweise bestimmt werden. Dabei ist C_0 die freie Energie des Substrates und C_1 die des Adsorbates mit der mittleren Schichtdicke d . $f \alpha_i$ ist die freie Energie der Grenzfläche, $(1 - f) \alpha_1$ die der unbedeckten Substratoberfläche und $f_2 \alpha_2$ die der Adsorbatoberfläche [16].

Da die Oberfläche des Adsorbates im allgemeinen größer ist als die des Substrates (Inselwachstum), gilt $f_2 \geq f$. Nach [16] kann f_2 zu

$$f_2 \approx f + G_1 \left(\frac{N_i}{f} \right)^{1/2} \quad (2.53)$$

angenähert werden, wobei N_i die Anzahl Inseln pro Flächeneinheit darstellt und G_1 ein Geometriefaktor ist, welcher die Inselform berücksichtigt. Nun kann der Bedeckungsparameter f so lange variiert werden, bis F minimal ist. So erhält man die freie Oberflächenenergie im thermodynamischen Gleichgewicht. Für den Bedeckungsparameter f folgt

$$f = \begin{cases} \left(\frac{G_1 \alpha_2 d \sqrt{N_i}}{2(\alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_i)} \right) & : \alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_i \leq 0 \\ 1 & : \alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_i < 0 \end{cases} \quad (2.54)$$

Mit $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_i$ folgt dann

$$\Delta\alpha \leq 0 \Rightarrow \text{Lage} - \text{für} - \text{Lage} - \text{Wachstum} \quad (2.55)$$

$$\Delta\alpha > 0 \Rightarrow \text{Insel} - \text{Wachstum} \quad (2.56)$$

für den Wachstumsmodus im Rahmen dieser Näherung.

Grundsätzlich gibt es drei Grundformen von Schichtwachstum. Diese sind für verschiedene Bedeckungen in Abbildung 2.19 dargestellt.

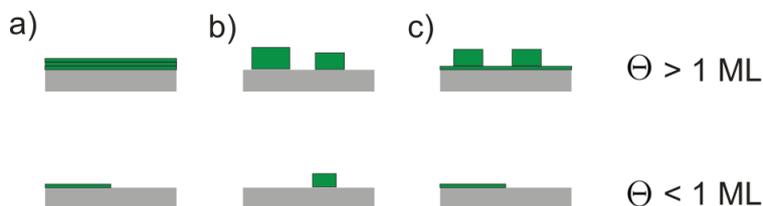


Abbildung 2.19: Grundformen des Schichtwachstums für verschiedene Bedeckungen. **a)** FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum, **b)** VOLMER-WEBER-Wachstum, **c)** STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum.

Das FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum ist ein Lage-für-Lage-Wachstum und tritt auf, wenn die Oberflächenenergien von Substrat und Adsorbat nahezu identisch sind. Es kommt zum VOLMER-WEBER-Wachstum wenn die Oberflächenenergie des Adsorbates deutlich höher ist als die des Substrates. Hierbei erfolgt das Wachstum in Form von hohen Inseln. Wenn das Adsorbat eine etwas höhere Oberflächenenergie hat als das Substrat, findet STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum statt. Dabei wird die Substratoberfläche zunächst mit einer Monolage des Adsorbates benetzt und danach bilden sich Inseln auf dem benetzten Substrat.

2.12 Wachstumsbetrachtungen mit SPA-LEED

Es ist möglich mit SPA-LEED das Aufwachsen einer Adsorbatschicht zu beobachten und eine Aussage über die Dicke der hergestellten Schicht zu machen. Dazu nutzt man anstelle der internen eine externe Elektronenkanone, die so an der UHV-Kammer angebracht ist, dass der Winkel zwischen ihr und dem Channeltron genau doppelt so groß ist, wie der zwischen Verdampfer und Channeltron (Abbildung 2.20).

So können Beugungsbilder der Probenoberfläche während des Aufdampfens aufgenommen werden. Aus dem Verhalten der Intensitäten der Beugungsreflexe bei steigender Aufdampfzeit kann dann nach [11] die Schichtdicke bestimmt werden. Die Intensitäten unterliegen demnach bei Gegenphase einer Änderung in Abhängigkeit von der Dicke der aufgedampften Schicht. Man muss dabei zwischen drei Arten von Wachstum unterscheiden. Die drei Wachstumsarten und das dazugehörige Intensitätsverhalten sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

Im Falle eines geordneten Lage-für-Lage Wachstums hängt die Intensität während einer *In-Phase* nicht vom Grad der Bedeckung Θ ab. Wird das Intensitätsverhalten während einer *Zwischen-Phase* gemessen, so hängt dieses zwar von Θ ab, geht aber bei $\Theta = 0.5$ nicht auf null zurück.

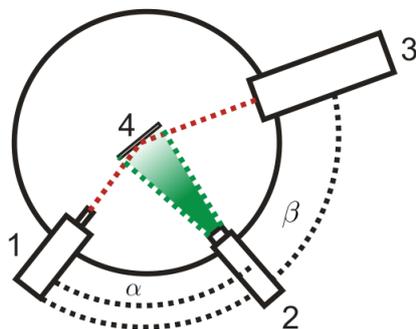


Abbildung 2.20: Schematischer Aufbau der SPA-LEED Apparatur unter Verwendung der externen Kanone. **1** ist dabei die Elektronenkanone, **2** der Verdampfer und **3** das SPA-LEED Gerät. Nummer **4** stellt die Probe dar. Der Winkel β ist in dieser Anordnung doppelt so groß wie der Winkel α .

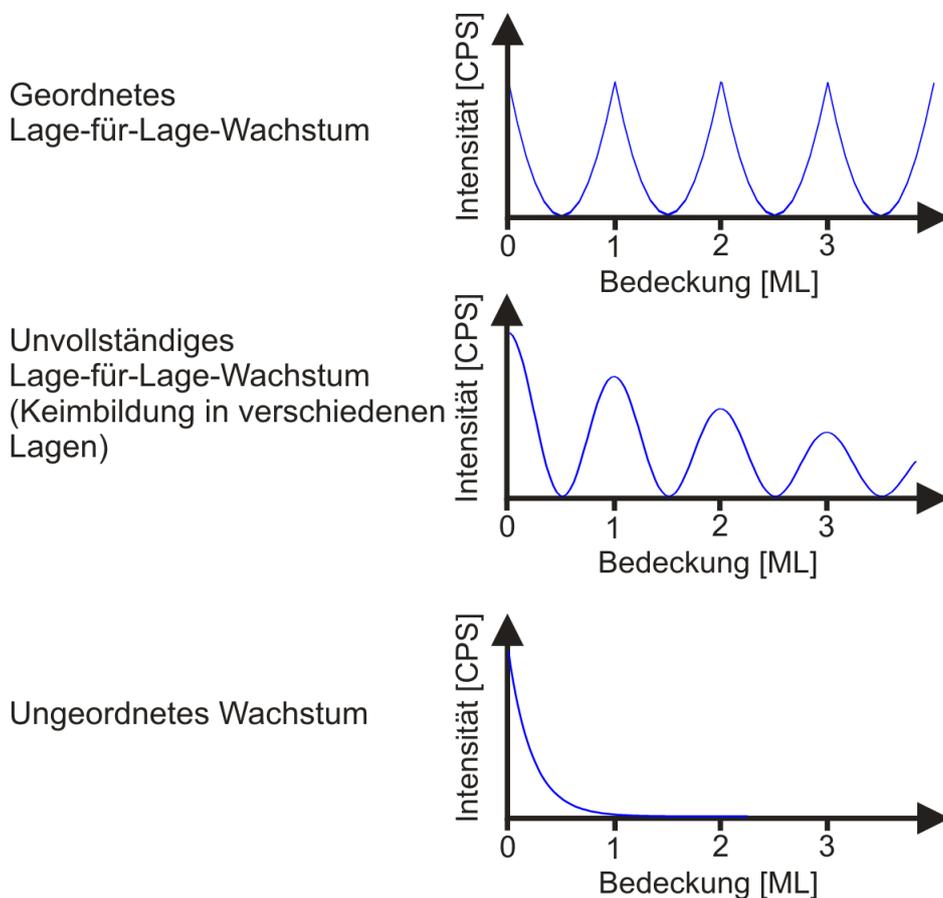


Abbildung 2.21: Darstellung des Intensitätsverhaltens in den drei grundsätzlichen Wachstumsmodi.

2.13 AUGER-Elektronen-Spektroskopie

Die Methode der AUGER-Elektronen-Spektroskopie ermöglicht eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche. Dabei wird die Probenoberfläche mit Elektronen einer Energie zwischen 2000 eV und 3000 eV beschossen. Diese Elektronen schlagen weitere Elektronen aus einem niedrigen Energieniveau aus.

veau der Atome heraus. Das so entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einem höheren Niveau wieder aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen höherem und niedrigerem Niveau muss aus Gründen der Energieerhaltung anschließend wieder abgegeben werden. Dies geschieht entweder durch Strahlung in Form eines RÖNTGEN-Quants oder strahlungsfrei durch die Emission eines Sekundärelektrons aus einem höheren Niveau [17] (Abbildung 2.22).

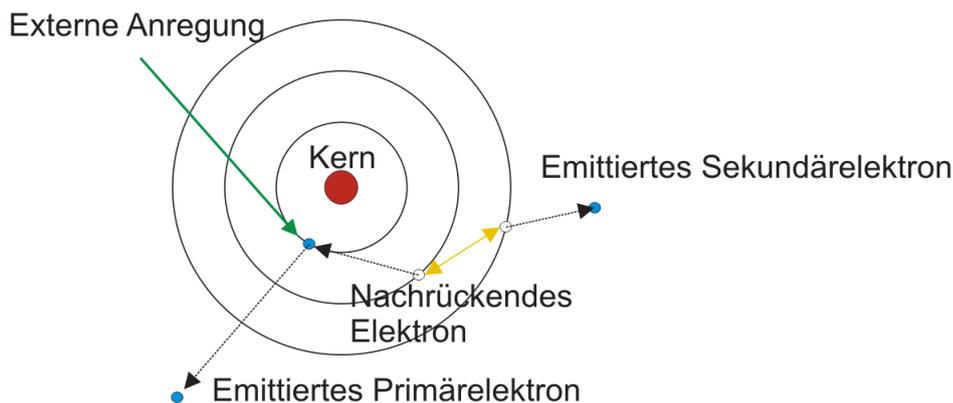


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.

Am AUGER-Effekt sind stets drei Elektronen beteiligt. Man bezeichnet AUGER-Peaks daher mit den Niveaus, aus denen die beteiligten Elektronen stammen. Beispielsweise wird der AUGER-Peak von Silizium bei 92 eV auch als LMM Übergang von Silizium bezeichnet. Hier wird ein Elektron aus der L-Schale herausgeschlagen, ein Elektron rückt aus der M-Schale nach und das emittierte AUGER-Elektron entstammt ebenfalls der M-Schale.

Dieses Elektron hat eine für den Übergang charakteristische kinetische Energie. Bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie wird die kinetische Energie dieser Sekundärelektronen gemessen und die daraus entstehenden AUGER-Spektren ausgewertet. Da jedes chemische Element mit einer Ordnungszahl größer als 2 solche charakteristischen Sekundärelektronen emittieren kann, ist es möglich anhand der Energien, bei denen ein Peak im AUGER-Spektrum auftritt, zu ermitteln, um welches Element es sich handelt. Dabei ist die Erzeugung von AUGER-Elektronen abhängig von der Ordnungszahl des angeregten Elements. Die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung von RÖNTGEN-Strahlung steigt mit der Ordnungszahl wohingegen die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines AUGER-Elektrons sinkt. Für eine quantitative Auswertung der Spektren, wie sie in Abschnitt 2.13 beschrieben wird, ist dies zu berücksichtigen. Von entscheidender Bedeutung ist dabei das Niveau, das durch die eingestrahelten Primärelektronen zur Ionisation führt. Anhand der beobachteten Übergänge können die Elemente so zu Gruppen zusammengefasst werden. Die Einteilung in diese Gruppen ist in Tabelle 1 zu sehen.

Die Verhältnisse der Peak-to-Peak Intensitäten geben Aufschluss über die Häufig-

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

Tabelle 1: Abhängigkeit des durch ein Primärelektron angeregten Niveaus von der Ordnungszahl des betrachteten Elements.

keit des Auftretens der einzelnen Elemente an der Oberfläche. Durch die niedrigen kinetischen Energien der Sekundärelektronen (0-2000 eV) und die damit verbundene geringe freie Weglänge der Elektronen im Material, ist die AUGER-Elektronen-Spektroskopie sehr oberflächensensitiv. Das AUGER-Spektrum für ein reines Silizium Substrat ist beispielhaft in Abbildung 2.23 dargestellt.

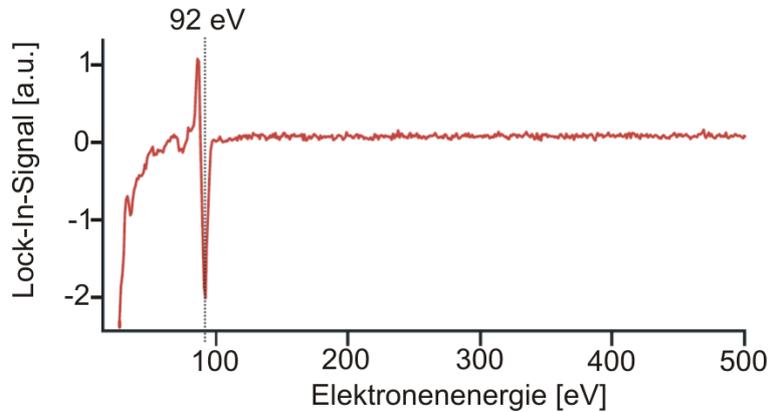


Abbildung 2.23: AUGER-Spektrum für ein reines Silizium Substrat. Der charakteristische Peak bei 92eV kennzeichnet den LMM Übergang von Silizium.

Wachstumsbetrachtungen mit AUGER-Elektronen-Spektroskopie

Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus den relativen Intensitäten eines AUGER-Spektrums die Schichtdicke einer Adsorbatschicht abschätzen. Dies kann von Vorteil sein, wenn die Schwingquarze an den Verdampfern noch nicht geeicht wurden. Möglich ist dies für ein Materialsystem bei dem mindestens die erste Adsorbatschicht geschlossen aufwächst (FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum oder STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum aus Abschnitt 2.11.2). Betrachtet man die Signalintensität des Adsorbates bei einer Submonolage Bedeckung des Substrates, so hängt diese linear von der Bedeckung Θ ab. Sei $I_{\text{Adsorbat}}^{\text{ML}}$ die Intensität des Signals bei Bedeckung von genau einer Monolage, so folgt

$$I_{\text{Adsorbat}} = I_{\text{Adsorbat}}^{\text{ML}} \cdot \Theta \quad . \quad (2.57)$$

Die Intensität der AUGER-Elektronen aus dem Substrat wird durch die Bedeckung um einen Faktor α abgeschwächt, welcher die Schichtdicke d des Adsorbates und die Ausdringtiefe λ der AUGER-Elektronen enthält. Es gilt

$$\alpha = e^{-d/\lambda} \quad . \quad (2.58)$$

Für die Intensität des Substratsignals folgt damit

$$I_{\text{Substrat}} = I_{\text{Substrat}}^0 \cdot ((1 - \Theta) + \alpha\Theta) \quad . \quad (2.59)$$

Aus Gleichung 2.57 und 2.59 folgt direkt

$$\frac{I_{\text{Adsorbat}}}{I_{\text{Substrat}}} = \frac{I_{\text{Adsorbat}}^{\text{ML}}}{I_{\text{Substrat}}^0} \frac{\Theta}{((1 - \Theta) + \alpha\Theta)} \quad (2.60)$$

für die relative Intensität. Diese Gleichung kann auch durch die Aufdampfzeit t und die Aufdampfrate R ausgedrückt werden, sollten α oder die relative Intensität unbekannt sein. Es folgt dann

$$\frac{I_{\text{Adsorbat}}}{I_{\text{Substrat}}} = \frac{I_{\text{Adsorbat}}^{\text{ML}}}{I_{\text{Substrat}}^0} \frac{Rt}{1 - (1 - \alpha)Rt} \quad , \quad (2.61)$$

oder in allgemeiner Form

$$f(t) = \frac{At}{1 - Bt} \quad . \quad (2.62)$$

Misst man also zu verschiedenen Zeiten t die Intensitäten der AUGER-Peaks von Substrat und Adsorbat, so kann durch Anfitten der Messdaten die Zeit bestimmt werden, die benötigt wird bis die erste Monolage geschlossen ist.

3 Verwendete Materialien

Im folgenden Abschnitt sollen die Materialien näher beschrieben werden, die in dieser Arbeit als Substrate bzw. als Adsorbate verwendet wurden.

3.1 Die Substrate

Nachfolgend werden die beiden Substrate Si(111) und Si:B(111) eingeführt. Zwar handelt es sich in beiden Fällen um ein Silizium-Substrat, da aber die starke Bor Dotierung des zweiten Substrates einen großen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften hat, ist es gut eine getrennte Betrachtung durchzuführen.

3.1.1 Schwach Bor dotiertes Silizium(111)

Als Substrat dient die (111)-Oberfläche von schwach Bor-dotiertem Silizium. Dafür sprechen unter anderem die geringe Gitterfehlانpassung der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Praseodymoxids und die Verwendbarkeit des Halbleiters Silizium als Basismaterial in der Halbleiterindustrie.

Silizium besitzt eine Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von 5.43 Å. Die (111)-Oberfläche besitzt im unrekonstruierten Zustand eine rhomboedrische Einheitszelle und weist eine Gitterkonstante von 3.84 Å auf (Abbildung 3.1).

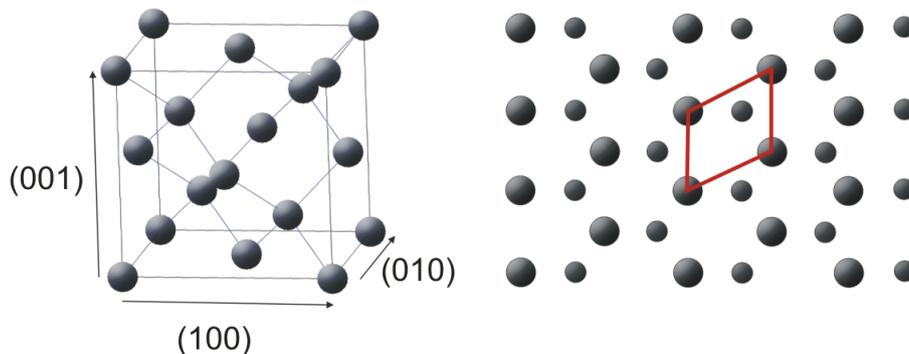


Abbildung 3.1: **links:** Dreidimensionale Einheitszelle von Silizium. **rechts:** Unrekonstruierte Si(111)-Oberflächeneinheitszelle. Die kleinen Atome befinden sich in der zweiten, die großen Atome in der ersten Atomlage. Die Oberflächeneinheitszelle ist rot gekennzeichnet.

Je nach Präparation rekonstruiert die (111)-Oberfläche daher entweder zu einer (2x1) oder zu einer (7x7) Überstruktur. Die (2x1) Struktur bildet sich nach Spalten bei Raumtemperatur im UHV und die (7x7) Struktur nach thermischer Behandlung des Substrates bei Temperaturen zwischen 380°C und 950°C aus [8]. Für diese Arbeit wird als Substratoberfläche die (7x7)-Überstruktur gewählt.

Die Einheitszelle dieser Struktur ist mit einer Gitterkonstante von 27.19 Å sieben mal größer als die der unrekonstruierten (111)-Oberfläche und besitzt ihr gegenüber auf der gleichen Fläche nur 18, statt 49 ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*).

Zur Beschreibung der (7×7)-Überstruktur wird häufig das **Dimer-Adatom-Stacking-fault-Modell** zur Hilfe gezogen. In diesem Modell besteht die (7 × 7) Oberflächeneinheitszelle aus insgesamt 102 Atomen in den ersten zwei Atomlagen und kann mit 9 Dimeren, 12 Adatomen und einem Stapelfehler auf der linken Hälfte dargestellt werden [6] (Abbildung 3.2).

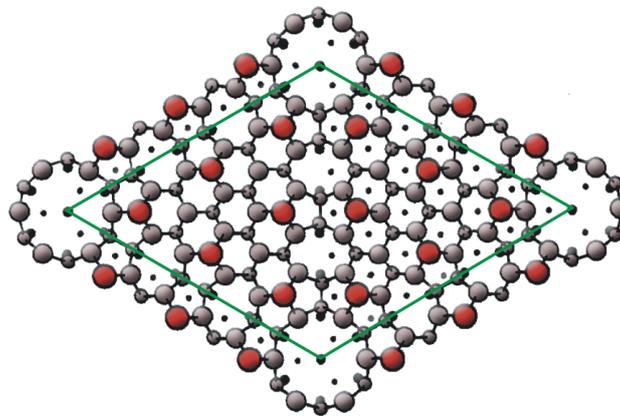


Abbildung 3.2: Rekonstruierte (7×7) Überstruktur der Silizium(111)-Oberfläche. Die Oberflächeneinheitszelle ist durch eine grüne Linie gekennzeichnet und die Adatome sind rot dargestellt.

3.1.2 Hoch Bor dotiertes Silizium(111)

Für diese Arbeit wurde zusätzlich hoch Bor dotiertes Silizium(111) als Substrat ausgewählt. Der Grund für die Verwendung des hoch Bor-dotierten Siliziums ist die Möglichkeit der Passivierung der Substratoberfläche. Auch die bekannte (7 × 7) Überstruktur von Silizium(111) weist noch freie Bindungen auf, die bevorzugt Sauerstoff binden. Dies kann dazu führen, dass sich beim Aufbringen von Praseodymoxid auf das Substrat eine Silikatschicht bildet, weil die ungesättigten Bindungen an der Siliziumoberfläche Bindungen mit dem Sauerstoff aus dem Praseodymoxid eingehen. Zusammen mit der Tatsache, dass der Prozess der Silikatbildung schneller abläuft als das Aufbringen des Verdampfergutes bei maximal möglicher Aufdampftrate, war ein geordnetes Lage-für-Lage-Wachstum nicht möglich.

Die hoch Bor-dotierten Silizium Waver können hingegen passiviert werden, so dass die Bildung von Silikaten möglicherweise verringert werden kann. Für die Passivierung ist ein mehrschrittiger Temperprozess mit einer Anfangstemperatur von mindestens 1000°C notwendig [4], bei dem sich Boratome in der dritten Atomlage unterhalb der Silizium Adatome anlagern [3] (siehe Abbildung 3.3). In diesem Temperprozess wird

das Substrat für 20 Minuten bei 1050°C geheizt und danach jeweils für weitere 20 Minuten in 50°C Schritten langsam abgekühlt.

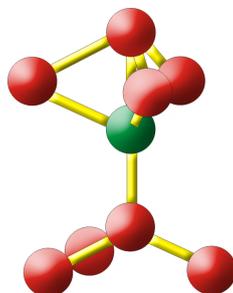


Abbildung 3.3: Position des Boratoms (hier grün) unterhalb des Silizium Adatoms. Das Modell ist relaxiert dargestellt.

Zwischen den freien Bindungen der Adatome und den Boratomen findet ein Ladungsaustausch statt, der gepaart mit der 12% kürzeren Bor-Silizium Bindungslänge im Vergleich zur Silizium-Silizium Bindungslänge zur energetischen Stabilisierung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur anstelle der (7×7) Struktur führt [3].

3.2 Das Adsorbat: Praseodymoxid

Praseodym gehört zur Gruppe der Seltenen Erden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 931°C und die relative Atommasse beträgt 140.9 u. Als Oxid vorliegend, ist es aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante ein idealer Kandidat für Gate Materialien in der Halbleiterindustrie. Praseodymoxid existiert in unterschiedlichen Oxidationsstufen von Pr_2O_3 bis PrO_2 . Obwohl es eine Reihe von unterschiedlichen Oxidationsstufen gibt werden in der Literatur häufig die drei Basisstrukturen PrO_2 – cub, Pr_2O_3 – hex und Pr_2O_3 – cub angegeben [21]. PrO_2 – cub bildet eine Fluoritstruktur aus und besitzt eine Gitterkonstante von $a = 5.93 \text{ \AA}$. Das hexagonale Pr_2O_3 besteht aus zwei Praseodym und drei Sauerstoffatomen pro Einheitszelle und die Gitterkonstanten lauten $a = 3.86 \text{ \AA}$ und $c = 6.01 \text{ \AA}$. Kubisches Pr_2O_3 besitzt Fluoritstruktur und weist durch das Fehlen von einem Viertel aller Sauerstoffatome im Verhältnis zu kubischem PrO_2 eine geringere Kristallsymmetrie auf. Die Einheitszelle von kubischem Pr_2O_3 besteht aus 32 Praseodym und 48 Sauerstoffatomen und ist mit einer Gitterkonstante von $a = 11.15 \text{ \AA}$ deutlich größer als die des hexagonalen Pr_2O_3 . Die drei Basisstrukturen sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

Während des Aufdampfens von Pr_2O_3 auf Silizium(111) wächst bevorzugt hexagonales Pr_2O_3 auf, denn die Gitterfehlpassung ist in diesem Fall mit $a_{\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-hex}}/a_{\text{Si}} = 0.5\%$ geringer als die von kubischem Pr_2O_3 zu Silizium mit $a_{\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-cub}}/a_{\text{Si}} = 2.7\%$.

Wachstum von Praseodymoxid auf Si(111)

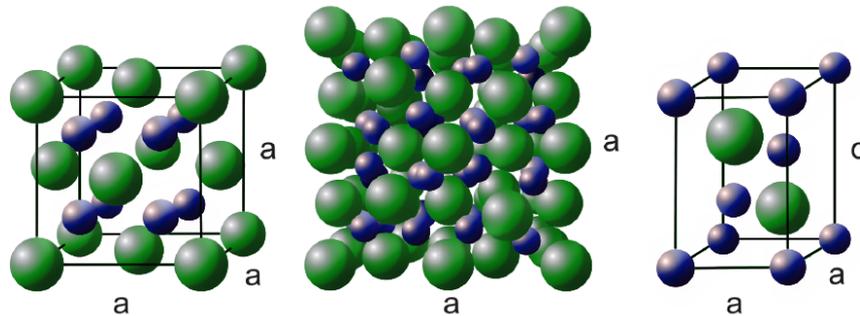


Abbildung 3.4: Einheitszellen der Basisstrukturen von Praseodymoxid. **Links:** kubisches PrO_2 , **Mitte:** kubisches Pr_2O_3 und **Rechts:** hexagonales Pr_2O_3

Hexagonales Pr_2O_3 wächst während des Aufdampfens auf eine Si(111) Oberfläche in (0001)-Richtung auf das Substrat auf [?]. Die optimale Substrattemperatur wurde empirisch zu 600°C ermittelt. Gründe dafür könnten zum einen die bessere Gitterfehlanpassung bei dieser Temperatur sein, denn durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und Praseodymoxid haben bei dieser Temperatur beide Materialien die gleiche laterale Gitterkonstante. Zum Anderen kann auch die erhöhte Diffusion bei 600°C der Atome an der Oberfläche das Aufwachsen begünstigen.

Solange die aufgetragene Schicht dünner ist als die kritische Schichtdicke $d_{krit} = 3 \text{ nm}$ wächst das hexagonale Pr_2O_3 in zwei sich vertikal abwechselnden Lagen auf. Die erste Lage besteht aus PrO^+ und die zweite Lage aus PrO_2^- [22]. Die Schichtdicke von Pr_2O_3 beträgt 6.01 \AA bei einer lateralen Gitterkonstanten von $a = 3.846$. Oberhalb der kritischen Schichtdicke fängt der Film an in Kristallrichtung des hexagonalen Pr_2O_3 zu relaxieren wobei sich die laterale Gitterkonstante bis auf $a = 3.859 \text{ \AA}$ vergrößert. Ab einer Schichtdicke von etwa 4.2 nm hat der Stabilisierungseffekt des Substrates so stark nachgelassen, dass ein Phasenübergang zu kubischem Pr_2O_3 stattfindet [7]. In der Praxis werden zumeist dünne Schichten aus hexagonalem Pr_2O_3 aufgedampft und der Phasenübergang zu kubischem Pr_2O_3 dann durch Tempern in Stickstoff oder Sauerstoffatmosphäre herbeigeführt. Während dieses Prozesses bildet sich eine amorphe Zwischenschicht, die den Bulk und den Oxidfilm entkoppelt was eine Destabilisierung des hexagonalen Pr_2O_3 und einen Phasenübergang zu kubischem Pr_2O_3 zur Folge hat. Durch diesen Vorgang entsteht ein gut geordneter Oxidfilm, der kaum Stapelfehler aufweist. Die Oberflächenansichten der Basisstrukturen von Praseodymoxid sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

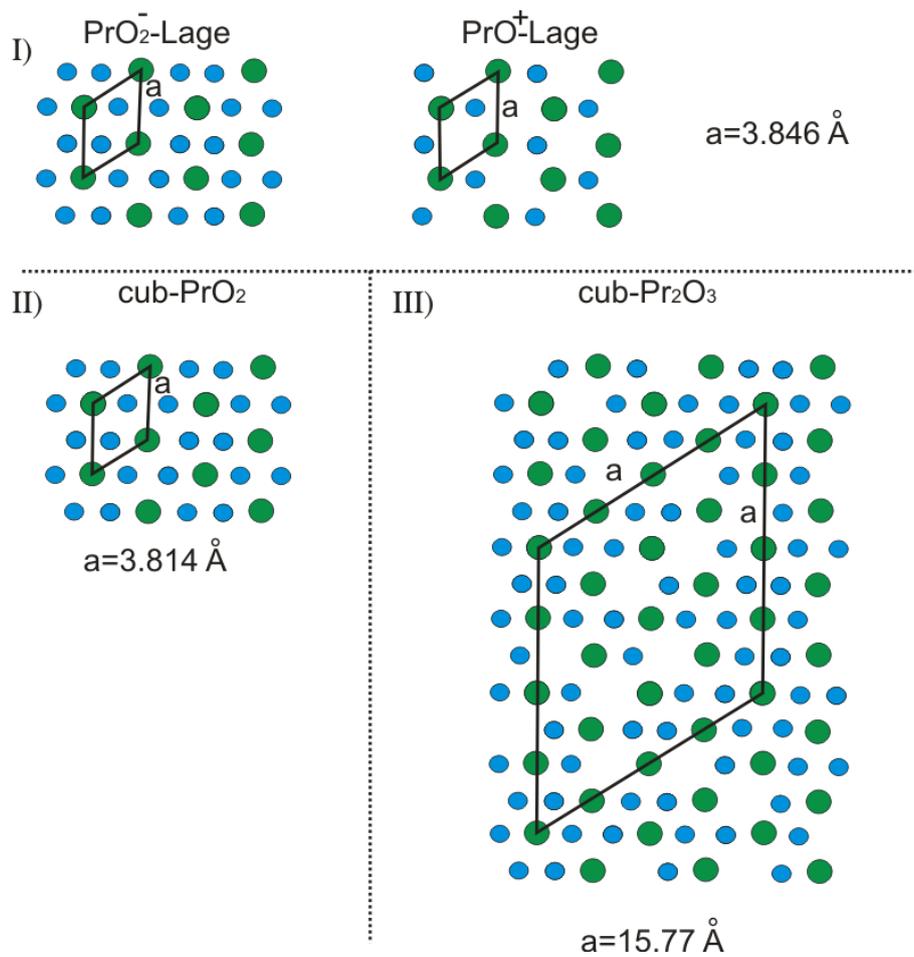


Abbildung 3.5: **I)** Aufsicht und Seitenansicht der zwei Lagen von hexagonalem Pr_2O_3 , **II)** Aufsicht auf die Oberfläche von kubischem PrO_2 . **III)** Aufsicht auf die Oberfläche des kubischen Pr_2O_3 , Die Einheitszellen sind jeweils schwarz gekennzeichnet.

4 Experimentelle Grundlagen

Im nachfolgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen für diese Arbeit näher erläutert. Sowohl der Aufbau der UHV-Apparatur, als auch das verwendete SPA-LEED Gerät werden beschrieben. Auch die Funktionsweise des Verdampfers wird kurz dargestellt.

4.1 Die UHV-Apparatur

Die Messungen finden während dieser Diplomarbeit in einer Edelstahl-UHV-Kammer statt. Schematisch ist deren Aufbau in Abbildung 4.1 zu sehen.

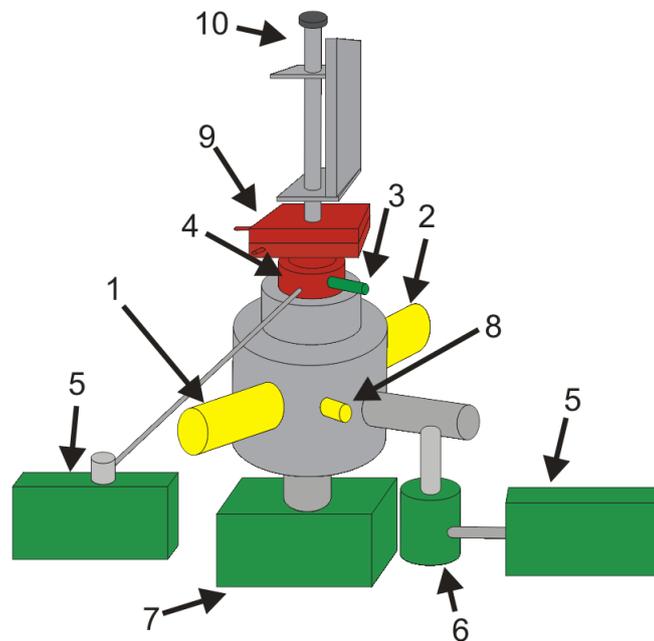


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer. **1:** SPA-LEED Apparatur, **2:** AUGER-Elektronen-Spektrometer, **3:** Kleine Ionengetterpumpe für die Drehdurchführung, **4:** Differenziell gepumpte Drehdurchführung, **5:** Drehschieberpumpen für die Hauptkammer und die Drehdurchführung, **6:** Turbomolekularpumpe, **7:** Große Ionengetterpumpe für die Hauptkammer, **8:** Praseodym-Verdampfer, **9:** X-Y-Verschiebetisch, **10:** Z-Hub

Da die SPA-LEED Apparatur und der Verdampfer eine Kernrolle während der Messungen für diese Arbeit übernehmen, soll im nachfolgenden Abschnitt genauer auf diese eingegangen werden. Das Ultra-Hoch-Vakuum wird durch mehrere verschiedene Vakuumpumpen erzeugt, die jeweils in unterschiedlichen Druckbereichen arbeiten. Dies ist notwendig, da keine der Pumpen den gesamten Bereich von $1 \cdot 10^3$ mbar bis $1 \cdot 10^{-10}$ mbar abdeckt.

Abbildung 4.2 zeigt die Bereiche in denen die verschiedenen Pumpen arbeiten.

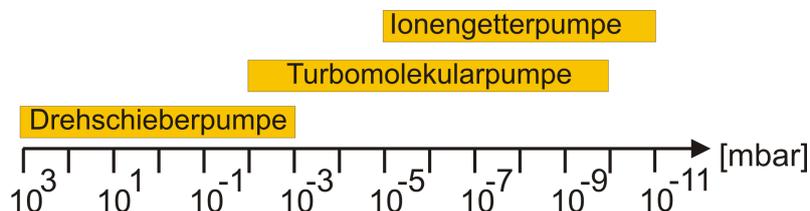


Abbildung 4.2: Druckbereiche in denen die unterschiedlichen Pumpen arbeiten.

Zusätzlich zu den Vakuumpumpen der Hauptkammer verfügt die Apparatur noch über eine Drehschieber- und eine Ionengetterpumpe für die differentiell gepumpte Drehdurchführung. Diese Drehdurchführung besteht aus zwei Kränzen mit denen die Probe zum einen exzentrisch und zum anderen zentrisch gedreht werden kann. So kann die Probe in einem größeren, lateralen Bereich verfahren werden. Um das Dichtungsmaterial der Durchführung nicht zu stark zu belasten und um das Eindringen von Gas von außerhalb der Kammer zu verhindern, wird diese Drehdurchführung in mehreren Stufen abgepumpt.

Die Drehdurchführung ist Teil eines neuen Manipulatorsystems, das darauf verzichtet die vertikale Drehachse zu verkippen um die Probe in X-Y-Richtung zu verschieben. Stattdessen ist die Drehdurchführung mit einem X-Y-Verschiebetisch gekoppelt, sodass man die Probe nun *in-plane* verschieben kann. Der neue Manipulator gewährleistet eine exakte und einfachere Positionsbestimmung der Probe in der Kammer, weil das Umrechnen von Neigungswinkeln in eine X-Y-Verschiebung entfällt. Eine detaillierte Erläuterung zur Funktionsweise des neuen Manipulators befinden sich im Anhang.

Die Probe wird zunächst in einer Schleusenkammer auf einem Transferstab befestigt. Nachdem die Schleusenkammer hinreichend weit abgepumpt worden ist, wird die Probe mit Hilfe des Transferstabes in die Aufnahme des Manipulators in der Hauptkammer geschoben. Das thermische Reinigen der Proben geschieht in dieser Halterung mittels Direktstromheizung, wie im Anhang erläutert wird.

4.2 Die SPA-LEED Apparatur

Die Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen wurde durch DAVISON und GERMER im Jahre 1927 entdeckt und führte zu der Entwicklung der ersten LEED-Optik. Das erste SPA-LEED Instrument wurde Ende der Siebziger von HENZLER et al. in Hannover gebaut. Die in dieser Arbeit verwendete SPA-LEED Apparatur ist 1990 im Zuge der Diplomarbeit von Thomas Schmidt von der Universität Hannover umgebaut worden. Der Umbau umfasst im Wesentlichen eine Verbesserung der Elektronenkanone und der dazugehörigen Elektronenoptiken. Der schematische Aufbau der umgebauten Apparatur wird in Abbildung 4.3 dargestellt.

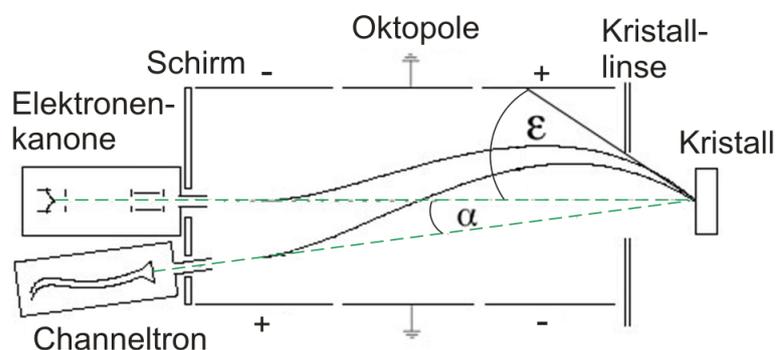


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der SPA-LEED Apparatur. α ist der Öffnungswinkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron, ϵ der Winkel des einfallenden Strahls.

Die Elektronenquelle ist ein Wolfram-Filament, welches auf einem negativen Potential im Bezug zur Masse liegt. Dieses Potential liefert einen Beitrag zur kinetischen Energie der austretenden Elektronen und ist somit proportional zur Elektronenwellenlänge, welche wiederum den Betrag des Wellenvektors der einfallenden Welle $|\vec{k}_i|$ festlegt. Die Elektronen werden mittels einer Fokussierung, bestehend aus einem WEHNELT-Zylinder und einer Anode gebündelt. Der Elektronenstrahl durchläuft dann zwei Linsen, wobei der Strahl durch die Kanonenlinse auf die Probe fällt und durch die Kristalllinse auf die Detektorebene fokussiert wird. Zwischen der Kanonenlinse und der Kristalllinse passiert der Strahl ein System aus drei Oktopolen. Der erste und dritte Oktopol besitzen eine entgegengesetzte Polung, der zweite liegt auf Masse. Durch Anlegen verschiedener Ablenkspannungen an den Oktopolen kann der Einfallswinkel ϵ des Strahls auf die Probe variiert werden. Nach EWALD-Konstruktion kann dadurch bei gleichbleibender Elektronenenergie ein großer Teil des k -Raums in lateraler Richtung durchgeföhren werden. Bei optimaler Positionierung der Probe bleibt der Fokus während eines lateralen Scans durch den k -Raum stabil ebenso wie der Öffnungswinkel α zwischen einfallendem und gestreutem Strahl. Es war während dieser Arbeit jedoch nicht möglich eine Position für die Probe zu finden, bei der der Fokus während eines Scans konstant bleibt. Grund dafür könnten Alterungserscheinungen der Elektronenoptiken sein. Die Kristalllinse liegt nah an einem Verdampfer, was während des Verdampfens zu einer teilweisen Bedampfung der Linse geföhrt haben kann. Da zumeist der Isolator Praseodymoxid verdampft wurde, ist es vorstellbar, dass sich die Fokuseigenschaften der Elektronenlinse verändert haben.

4.3 Der Verdampfer

Zum Aufbringen des Praseodymoxides auf Silizium(111) mittels Molecular Beam Epitaxie wird in dieser Arbeit ein Elektronenstoßverdampfer verwendet. Bei der Molecular Beam Epitaxie, oder kurz MBE, wird das zu verdampfende Material so stark erhitzt, dass Atome von der Oberfläche des Materials desorbieren und in einem kegelförmigen Strahl auf das Substrat aufgedampft werden. Dieser kegelförmige Strahl

wird durch einen geschlossenen Kupfer-Kühlkörper und Lochblenden realisiert. Im Wesentlichen besteht der Verdampfer aus einem Wolfram-Spiralfilament, welches in einem kleinem Abstand um einen Tantaliegel gewickelt ist. Gestützt wird das Filament von drei Keramikstangen. Der Tiegel liegt dabei auf einem positiven Potential von 1000 Volt gegen Masse. Die aus dem Filament emittierten Elektronen werden dadurch zum Tiegel hin beschleunigt. Das Abbremsen der Elektronen im Tiegelmateriale erzeugt Wärme, die zum Verdampfen des im Tiegel befindlichen Materials genutzt werden kann. Zunächst wird der Tiegel mit pulverförmigem Pr_6O_{11} befüllt, welches stets bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar in einem Extraktor aufbewahrt wird um es vor Feuchtigkeit zu schützen. Innerhalb der UHV-Kammer wird das Pr_6O_{11} durch Heizen zu Pr_2O_3 reduziert. Eine Schematische Darstellung des Verdampfers ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

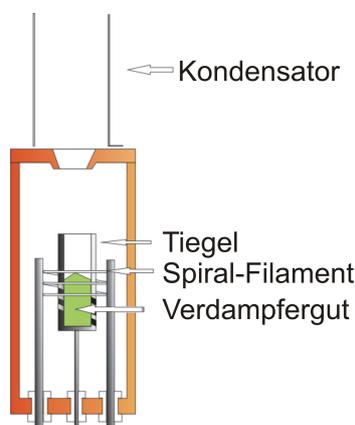


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Verdampfers. Der Kondensator wird als Ionenfänger genutzt.

4.3.1 Verdampfen von Praseodymoxid

Praseodymoxid ist ein Isolator und muss in Folge dessen aus einem Tiegel verdampft werden, weil ein direkter Elektronenbeschuss eines nicht leitenden Materials bei einem Verdampfer der verwendeten Art nicht möglich ist. Um ein gleichmäßiges Aufheizen des Tiegels zu gewährleisten, wird das Halbkreis-Filament durch ein Spiralfilament ersetzt, welches den Tiegel 3 mal umrundet. Der Tiegel besteht aus Tantal, weil es im Gegensatz zu den häufig verwendeten Wolfram Tiegeln nicht so schnell durch Oxidation korrodiert. Dies ist aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Verdampfergut wichtig. Dennoch kann Tantal bei hohen Temperaturen oxidieren. Das so entstandene Tantaloxid verdampft bei etwa 1850°C . Es ist also wichtig, die Leistung am Tiegel so zu wählen, dass eine möglichst hohe Aufdampfrate erzielt wird, aber noch kein Tantaloxid verdampft. Dazu ist Praseodymoxid bei Leistungen zwischen 100 W und 150 W für jeweils 30 Minuten auf eine Si(111) Oberfläche bei Raumtemperatur aufgedampft worden und die hergestellte Schicht anschließend mittels AUGER-Elektronen-Spektroskopie untersucht worden. Nach jeder Messung wurde das Substrat erneuert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.5 zu sehen.

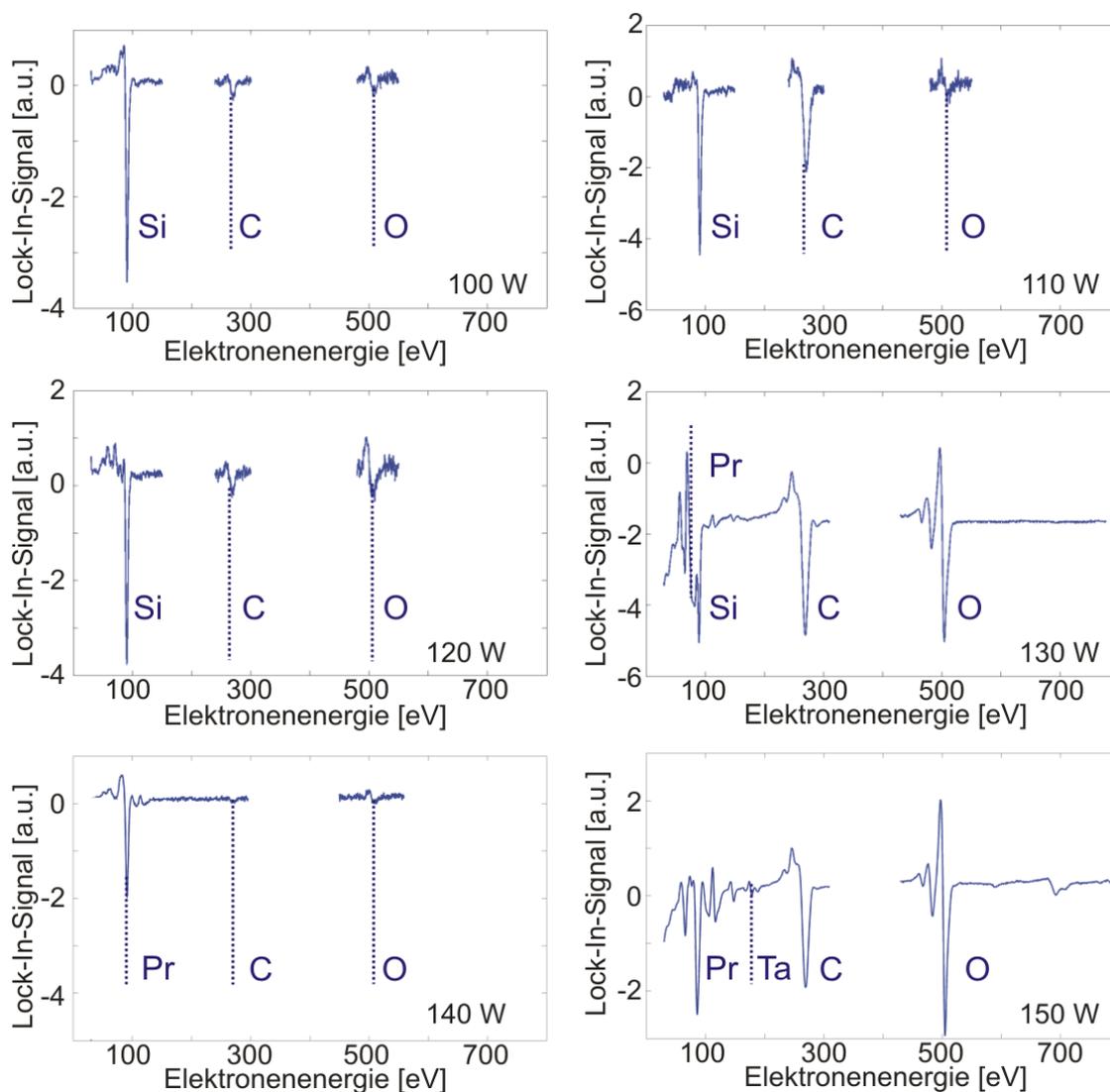


Abbildung 4.5: AUGER-Spektren nach dem Bedampfen des Si-Substrates bei 100-150 Watt. Die charakteristischen AUGER-Peaks für die entsprechenden Stoffe sind gekennzeichnet.

Ab einer Leistung von 130 Watt ist im AUGER-Spektrum Praseodym zu erkennen, allerdings ist auch noch ein Silizium-Peak sichtbar. Dies deutet bei einer Ausdringtiefe von etwa 1 nm für AUGER-Elektronen auf eine sehr niedrige Aufdampftrate ($\xi < 1\text{ML}/10\text{min}$) hin. Ab einer Leistung von 150 Watt lässt sich Tantal im Spektrum finden, was bedeutet, dass die Temperatur bereits höher ist als die Evaporations-temperatur von Tantaloxid. Das beste Ergebnis wurde bei einer Leistung von 140 Watt erzielt, weshalb während dieser Arbeit stets diese Leistung zum Verdampfen gewählt wurde.

5 Messergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Messungen an den beiden Substraten Si(111) und Si:B(111) vorgestellt. Insbesondere werden die Oberflächeneigenschaften der Substrate nach der Präparation untersucht. Im Anschluss wird die Oberflächenmorphologie des Adsorbates Praseodymoxid auf den beiden unterschiedlichen Substraten näher betrachtet. Am Ende jedes Abschnittes werden die Messergebnisse diskutiert.

5.1 Charakterisierung des Substrates Si(111)

Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Substrat Si(111). Sowohl die Präparation des Substrates, als auch die daraus entstehenden Oberflächeneigenschaften werden näher beschrieben.

5.1.1 Präparation des Substrates Si(111)

Si(111) ist als Substrat mittlerweile gut bekannt und die Charakterisierung soll hier daher auf das Wesentliche beschränkt werden. Zunächst wird die noch nicht präparierte Probe mittels AUGER-Elektronen-Spektroskopie untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

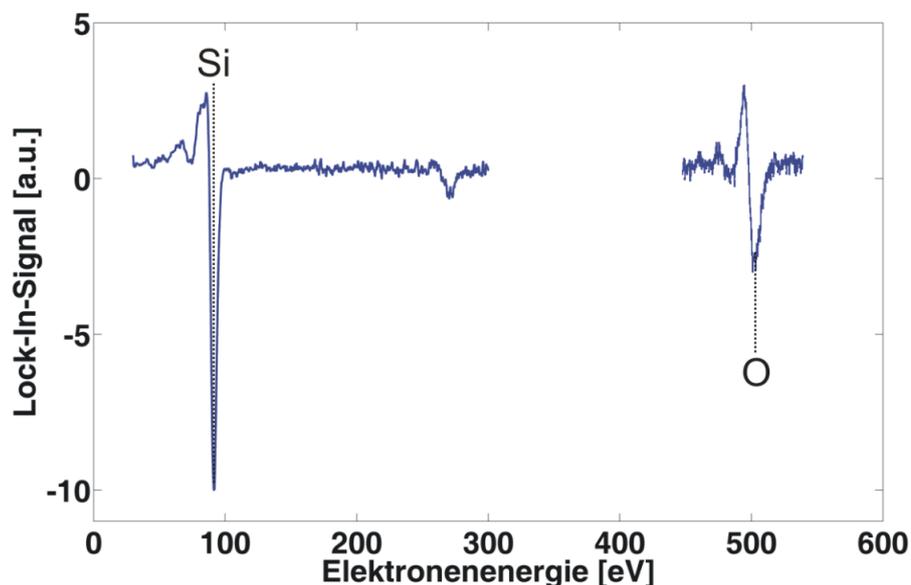


Abbildung 5.1: AUGER-Spektrum einer unpräparierten Si(111)-Oberfläche. Es ist Sauerstoff und Silizium auf der Probe zu erkennen.

Der Sauerstoff-Peak im Spektrum lässt sich durch die Bildung von Siliziumoxiden auf dem Substrat erklären, welche durch die thermische Präparation von der Substratoberfläche entfernt werden. Während der Präparation wird das Substrat 5

mal hintereinander für 10 Sekunden auf 1000°C erhitzt und danach sehr langsam ($\Delta T \approx 1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Wichtig ist dabei, dass die Temperatur bei der Silizium auskristallisiert ($T_{\text{krit}} \approx 830^\circ\text{C}$), sehr langsam unterschritten wird, damit keine Verspannungen im Kristall entstehen.

Die präparierte Substratoberfläche wird nun speziell auf Mosaik und Facetten untersucht, weil diese das spätere Wachstum des Adsorbates beeinflussen können. Abbildung 5.2 zeigt das 2D-LEED Bild einer Si(111) Oberfläche nach der thermischen Präparation. Die bekannte (7×7) -Überstruktur ist deutlich zu erkennen.

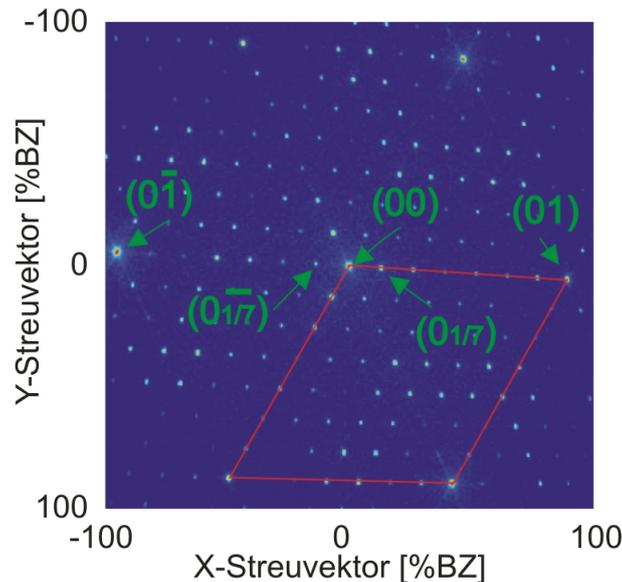


Abbildung 5.2: Beugungsbild einer Si(111)((7×7))-Überstruktur nach der Präparation bei einer Elektronenenergie von 95 eV. Die Flächeneinheitszelle ist rot markiert. Einige ausgewählte Reflexe sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

Das Beugungsbild der Substratoberfläche zeigt sehr scharfe, intensive Reflexe, was auf eine geringe, diffuse Streuung und somit eine sehr glatte Oberfläche hindeutet. Um dies näher zu untersuchen, wird der (00)-Reflex einer H(S)-Analyse bei Energien zwischen 30 und 100 eV unterzogen. Die Reflexprofile können mit einem GAUß-Peak konstanter Halbwertsbreite und einer diffusen LORENTZ-Schulter angefügt werden (Abbildung 5.3). Alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten LEED-Bilder sind auf diese Silizium LEED-Bilder normiert. Eine BRILLOUIN-Zone entspricht also der Größe der Flächeneinheitszelle von Si(111).

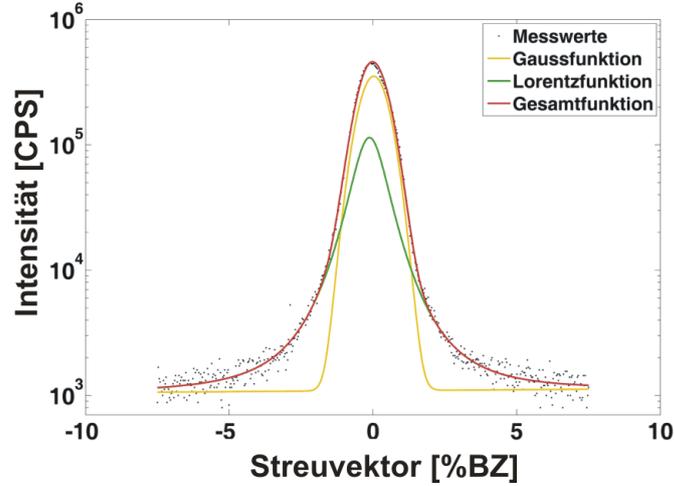


Abbildung 5.3: (00)-Reflexprofil des Si(111) Substrates bei $E=72.5$ eV ($S=4.5$).

Die Halbwertsbreiten der diffusen Schulter werden über die Streuphase aufgetragen (Abbildung 5.4). Aus dem Ergebnis kann sowohl der Lagenabstand und eine mittlere Terrassenbreite, als auch die Mosaikwinkelvarianz nach Abschnitt 2.7.2 ermittelt werden.

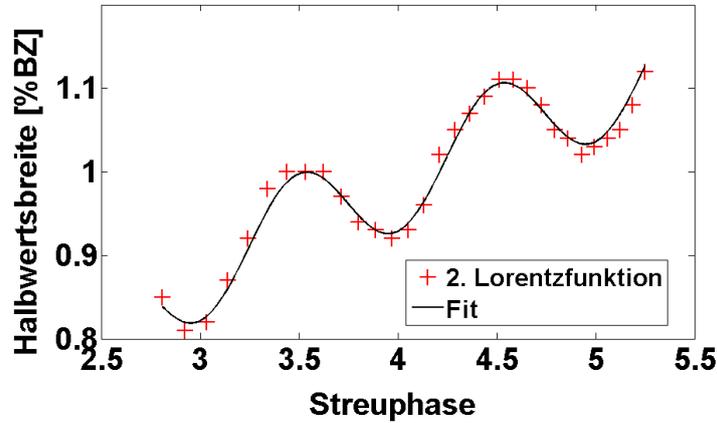


Abbildung 5.4: Halbwertsbreite der diffusen Schulter aufgetragen gegen die Streuphase.

Aus dem Fit der Halbwertsbreiten ergeben sich nach Gleichung 2.45 und 2.36 die Werte

$$d = (3.14 \pm 0.03) \quad (5.1)$$

$$\bar{\Gamma} = (521 \pm 32) \quad (5.2)$$

$$\Delta\phi = (0.05 \pm 0.02)^\circ \quad (5.3)$$

mit d als Lagenabstand, $\bar{\Gamma}$ als mittlerer Terrassenbreite und $\Delta\phi$ als Mosaikwinkelvarianz.

5.1.2 Diskussion der Messergebnisse

Der Lagenabstand stimmt gut mit dem Literaturwert (3.135 \AA) überein. Auch die vom Hersteller angegebene Fehlneigung von $(0.35 \pm 0.05)^\circ$ ergibt eine mittlere Terrassenbreite von $(514 \pm 85) \text{ \AA}$, welche gut zu den Messergebnissen passt. Die Mosaikwinkelvarianz für Mosaike ohne Vorzugsrichtung ist so gering, dass man im Rahmen der Messgenauigkeit von einer Oberfläche ohne Mosaike ausgehen kann. Es liegt also eine glatte Substratoberfläche mit monoatomaren Stufen und sehr langen Terrassen vor (Abbildung 5.5).

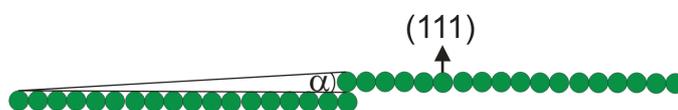


Abbildung 5.5: Modell der präparierten Si(111) Oberfläche mit sehr langen Terrassen und monoatomaren Stufen bedingt durch die Fehlneigungswinkel α des Substrates.

5.2 Praseodymoxid auf Si(111)

Da die Beschaffenheit der Substratoberfläche nun bekannt ist, wird Praseodymoxid mittels Molecular Beam Epitaxie auf die Si(111) Oberfläche aufgebracht. Das Substrat hat dabei eine Temperatur von 600°C und die Leistung, die am Tiegel des Verdampfers gemessen wird, beträgt 140 W , wie es in Abschnitt 3.2 festgelegt wurde. Der Umgebungsdruck liegt bei $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und die Evaporationsdauer beträgt 2 Stunden. Die nach der Evaporation aufgenommenen SPA-LEED Bilder zeigen eine 1×1 -Struktur. Die (7×7) -Reflexe sind verschwunden (Abbildung 5.6).

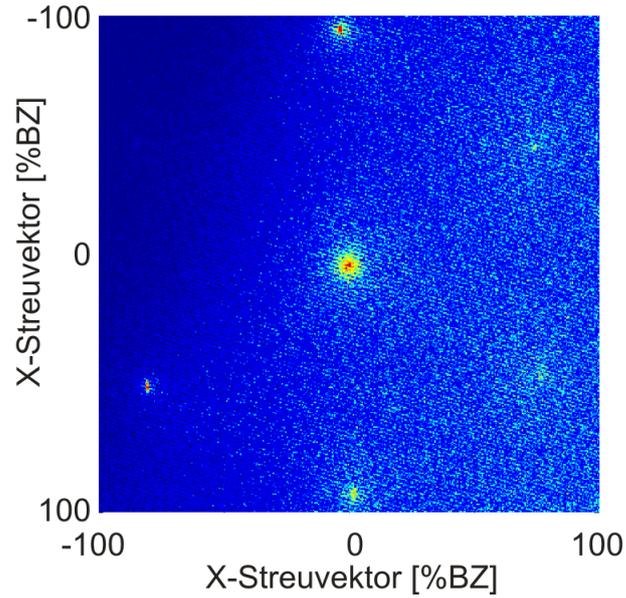


Abbildung 5.6: Beugungsbild der Adsorbatoberfläche bei $E = 93$ eV. Die Flächeneinheitszelle ist rot markiert und die schlechter sichtbaren Reflexe sind mit roten Kreisen gekennzeichnet.

Eine Profilanalyse des (00)-Reflexes soll Aufschluss über die Struktur der Adsorbatoberfläche geben. Dazu werden Reflexprofile bei Energien im Bereich 66-164 eV aufgenommen und analysiert. Das (00)-Reflexprofil bei $E = 84$ eV ($S = 4.5$) ist beispielhaft in Abbildung 5.7 zu sehen.

Wie im Abschnitt zuvor wird aus dem Verhalten der Halbwertsbreite der diffusen Schulter der Lagenabstand, die mittlere Terrassenbreite und die Mosaikwinkelvarianz bestimmt. Die $H(S)$ -Kurve der Schulter ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Aus der Analyse der Messdaten kann der Lagenabstand des Adsorbates zu

$$d = (3.01 \pm 0.02) \quad (5.4)$$

errechnet werden. Die mittlere Terrassenbreite beträgt

$$\bar{\Gamma} = (55 \pm 4) \quad (5.5)$$

und die Mosaikwinkelvarianz ist

$$\Delta\phi = (0.58 \pm 0.03)^\circ \quad (5.6)$$

Um die chemische Zusammensetzung der Adsorbatoberfläche genauer zu untersuchen wird ein AUGER-Spektrum der Probe aufgenommen. Es ist kein Silizium mehr im Spektrum sichtbar, aber sowohl ein deutlicher Praseodym- als auch ein Sauerstoff-Peak sind zu erkennen. Das Spektrum ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

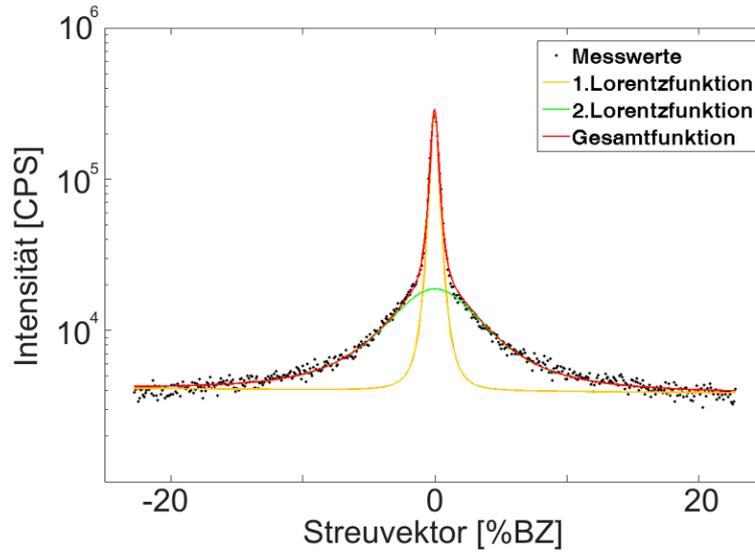


Abbildung 5.7: (00)-Reflexprofil der Adsorbatoberfläche während der vierten Gegenphase. Der Reflex kann durch eine zentrale und eine diffuse LORENTZ-Funktion angefitet werden.

5.2.1 Diskussion der Messergebnisse

Sowohl die Analyse des AUGER-Spektrums als auch der aus der H(S)-Analyse gewonnene Wert von $d = (3.01 \pm 0.02) \text{ \AA}$ für den Lagenabstand des Adsorbates lassen auf eine hexagonale Pr_2O_3 -Schicht schließen. Obwohl der Lagenabstand von hex- Pr_2O_3 in der Literatur mit $d_{\text{Literatur}} = 6.013 \text{ \AA}$ angegeben wird, ist zu beachten, dass hexagonales Pr_2O_3 nach Referenz [22] in zwei, sich abwechselnden PrO^+ bzw. PrO_2^- Lagen auf Si(111) aufwächst. Damit dieser Abstand auch im SPA-LEED gemessen werden kann, ist es notwendig, dass die Oberfläche Stufen in der Höhe des halben Lagenabstands aufweist. Dies kann beispielsweise durch die Bildung von Silikaten geschehen. Die ungesättigten Bindungen der Siliziumoberfläche reagieren bevorzugt mit Sauerstoff welcher ihnen durch das Praseodymoxid zur Verfügung steht. Diese kann zu einem vertikalen Aufrauen der Oberfläche führen, sodass die Einheitszellen des hexagonalen Pr_2O_3 vertikal versetzt aufwachsen und so monoatomare Stufenkanten entstehen, deren Höhe etwa 3 beträgt. Ein Modell für solch ein Wachstum bei 600°C Substrattemperatur ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

Die Mosaikwinkelvarianz ist mit $\Delta\phi = (0.58 \pm 0.03)^\circ$ deutlich größer als die des Substrates und kann daher nicht vernachlässigt werden. Nach Referenz [7] kann dies ein Resultat aus der Gitterfehlانpassung von hex- Pr_2O_3 zu Si(111) bei Raumtemperatur sein. Die Verspannungen werden durch die Mosaikbildung des Adsorbates reduziert. Ein Modell der Adsorbatoberfläche mit Mosaiken nach dem Abkühlen ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

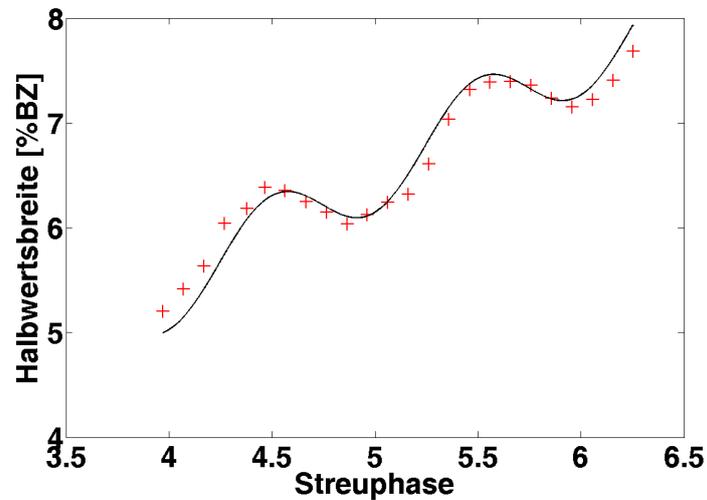


Abbildung 5.8: Halbwertsbreite des (00)-Reflexes der diffusen Schulter aufgetragen gegen die Streuphase.

5.3 Charakterisierung des Substrates Si:B(111)

Da das hoch Bor dotierte Siliziumsubstrat erstmals für das untersuchte Materialsystem verwendet wird, ist es sinnvoll eine genauere Charakterisierung vorzunehmen. Diese wird im folgenden Abschnitt geschehen und umfasst sowohl die Stabilität der Passivierung mit Bor bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, als auch die Struktur der Oberfläche nach dem Passivierungsprozess.

5.3.1 Präparation des Substrates

Zunächst wird das Siliziumsubstrat analog zu Abschnitt 5.1.1 durch Tempern vom SiO_2 gesäubert und danach, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, passiviert. Das im Anschluss gemessene 2D-LEED Bild (Abbildung 5.12) zeigt deutlich eine 1×1 -Phase mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur. Auch ist auffällig, dass die Reflexe der 1×1 -Phase eine längliche Form aufweisen. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 5.3.2 genauer untersucht.

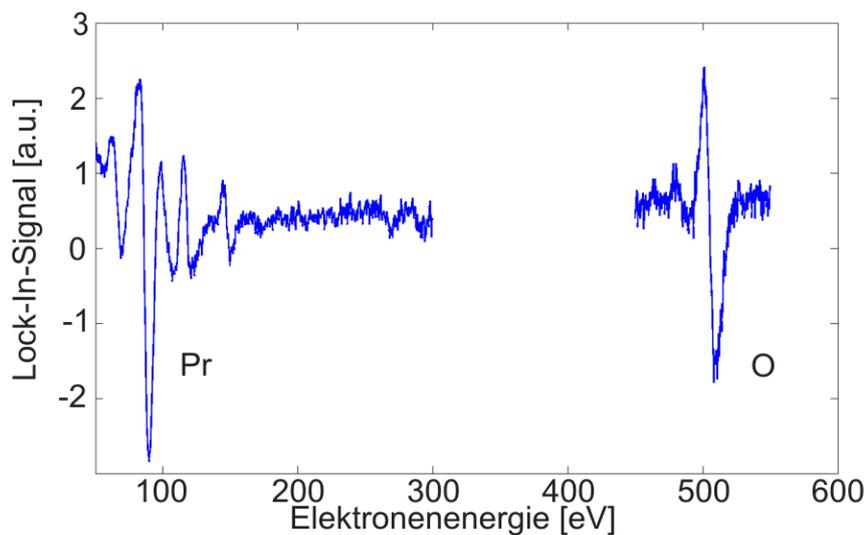


Abbildung 5.9: AUGER-Spektrum der Adsorbatoberfläche. Es ist ein Praseodym-Peak bei 86 eV und ein Sauerstoff-Peak bei 503 eV zu sehen.

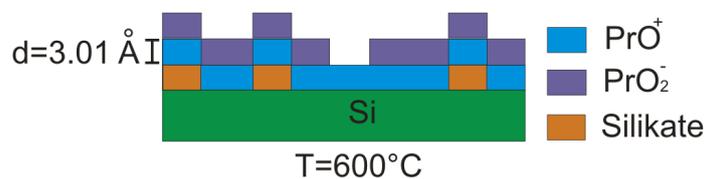


Abbildung 5.10: Modell für das Wachstum von hexagonalem Pr_2O_3 mit Bildung von Silikaten zwischen Substrat und Adsorbat. Die Substrattemperatur beträgt 600°C .

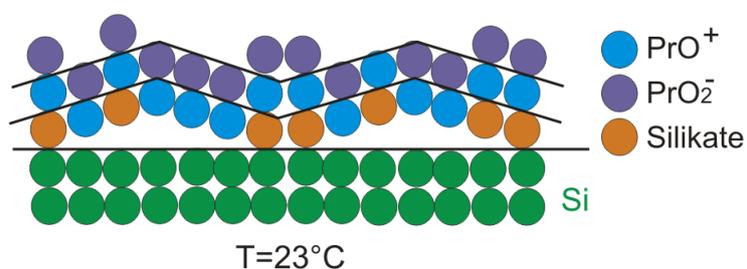


Abbildung 5.11: Mosaikbildung nach dem Abkühlen. Die lateralen Gitterkonstanten von $\text{Si}(111)$ und $\text{hex-Pr}_2\text{O}_3$ weichen bei Raumtemperatur voneinander ab. Während der Evaporation bilden sich Silikate an der Grenzschicht.

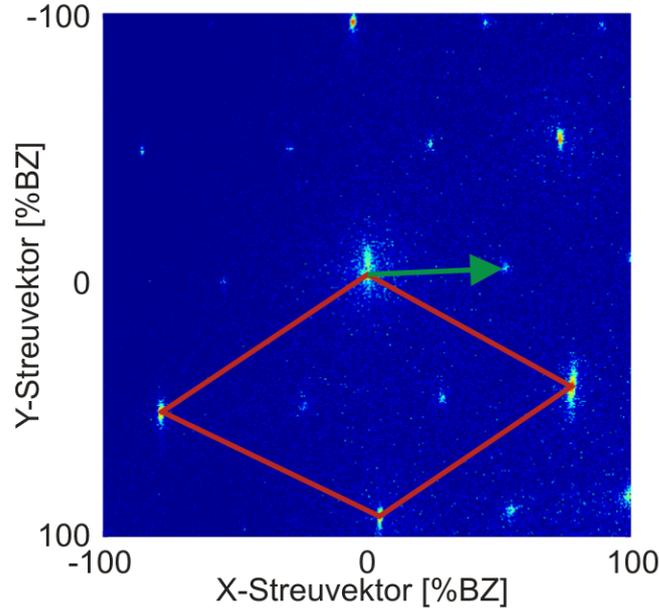


Abbildung 5.12: 2D-LEED Bild einer rekonstruierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur einer hoch Bor-dotierten Silizium Probe nach dem Temperprozess. Die Oberflächeneinheitszelle ist rot und der $\sqrt{3}R30^\circ$ (01)-Reflex ist mit einem grünen Pfeil gekennzeichnet.

Um die Passivierung durch den Elektronenaustausch zwischen den Silizium Adatomen und den darunter liegenden Bor Atomen des Substrats gegenüber Sauerstoff bei Raumtemperatur zu prüfen, wird das Substrat zunächst für 8 Stunden in einer $1 \cdot 10^{-5}$ mbar O_2 -Atmosphäre aufbewahrt und danach mittels AUGER-Elektronenspektroskopie untersucht. Wie erwartet ist kein O_2 -Peak im Spektrum zu sehen, lediglich die Intensität des Kohlenstoff-Signals nimmt etwas zu (Abbildung 5.13).

Da das Aufbringen des Adsorbates während dieser Arbeit stets bei einer Substrattemperatur von 600°C geschieht, ist es sinnvoll das Verhalten der passivierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auch bei höheren Temperaturen zu prüfen. Dazu wird mittels SPA-LEED die Intensität des (01)-Reflexes der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur in einem Temperaturbereich von 100°C - 700°C gemessen. Da das Pyrometer nur Temperaturen im Bereich 300°C - 1500°C messen kann, wird für diese Messung die Abhängigkeit zwischen Proben­temperatur und Leistung am Netzgerät untersucht. Im Anhang wird dies näher ausgeführt.

Der exponentielle Abfall der Intensität kann durch den DEBYE-WALLER-Faktor

$$D = e^{-1/3|\vec{G}|^2 u^2} \quad (5.7)$$

beschrieben werden. Dies deutet somit nicht auf einen Zusammenbruch der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Oberflächenstruktur durch Oxidation sondern auf ein Aufweichen der LAUE-Bedingung hin. Die Passivierung bleibt damit gewährleistet. Die normierten Intensitäten des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (01)-Reflexes (in Abbildung 5.12 gekennzeichnet) in

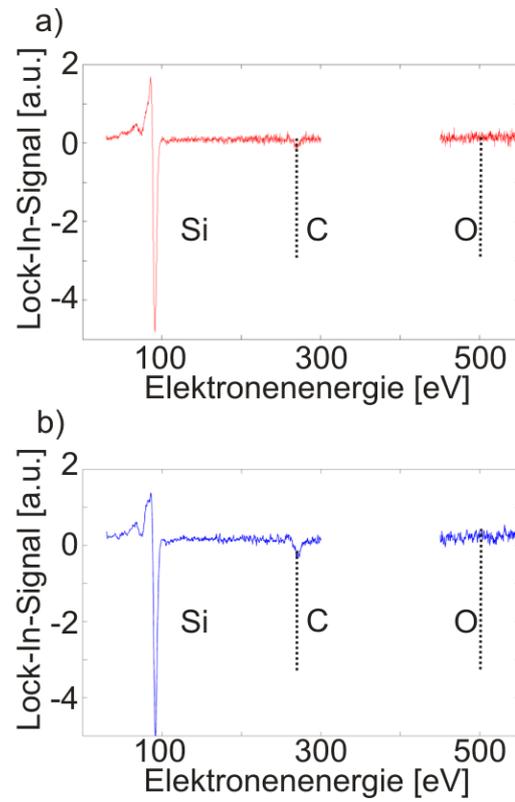


Abbildung 5.13: **a)** AUGER-Spektrum einer hoch Bor dotierten Silizium Probe nach der Passivierung, **b)** Spektrum nach anschließendem achtstündigen Aufbewahren in $1 \cdot 10^{-5}$ mbar O_2 -Atmosphäre.

Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

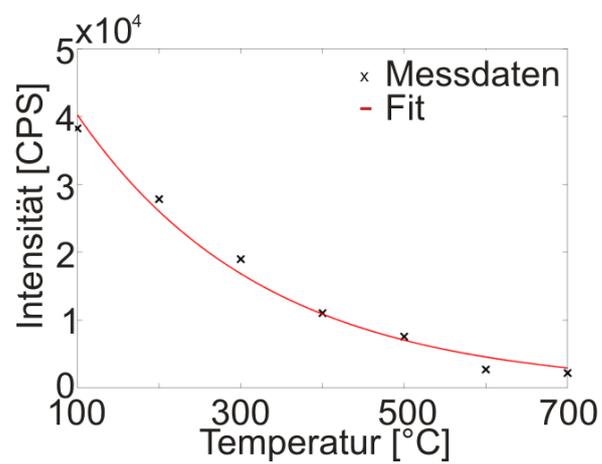


Abbildung 5.14: Exponentieller Abfall der Intensität des (01)-Reflexes der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur durch den Einfluss des DEBYE-WALLER-Faktors.

An dieser Stelle soll die Größe der Oberflächeneinheitszelle von hoch Bor dotiertem Si(111) bestimmt werden. Dazu werden die Reflexpositionen der (01)-Reflexe im Beugungsbild von Si(111) und Si:B(111) gemessen. Da die BRILLOUIN-Zone in der SPA-LEED Software auf die Einheitszellengröße von Si(111) normiert ist, kann man aus der Verschiebung der Si:B(111) Reflexe relativ zu denen von Si(111) die Größe der Oberflächeneinheitszelle des passivierten Substrates ermitteln. Die Abhängigkeit der Reflexpositionen von der Elektronenenergie ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

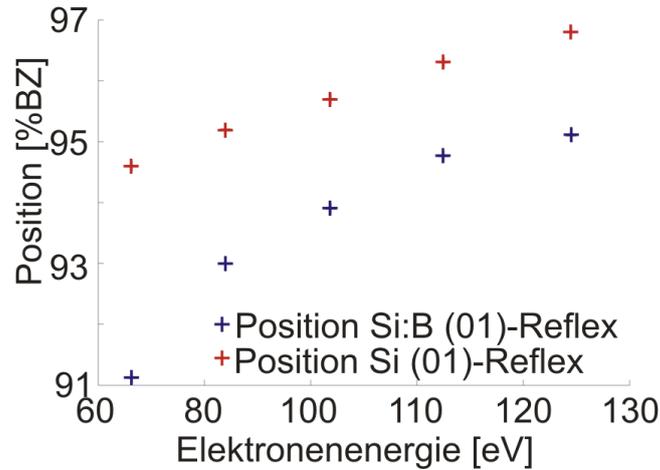


Abbildung 5.15: Position des (01)-Reflexes von Si(111) und Si:B(111) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

Theoretisch müsste der (01)-Reflex von Silizium konstant bei 100% BZ liegen. Die Verschiebung resultiert aus einer inhomogenen Verzerrung durch die Oktopolplatten und wurde bereits in früheren Arbeiten bemerkt und diskutiert [7]. Wenn man diese Verzerrung von den Reflexpositionen abzieht, so erhält man einen mittleren Abstand von

$$\bar{d} = 1.6\% BZ \quad (5.8)$$

zwischen den (01)-Reflexen der beiden Substrate. Der Abstand zwischen den Reflexen kann zum Beispiel durch Abweichungen in der Positionierung der Probe vor dem SPA-LEED auftreten. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Vergrößerung der Oberflächeneinheitszelle des passivierten Substrates durch eine Änderung der Oberflächenenergie. So kann der Abstand genutzt werden um die Gitterkonstante von Si:B(111) zu berechnen. Sie ergibt sich dann zu

$$a = (3.89 \pm 0.01) \quad (5.9)$$

und wäre somit um (0.05 ± 0.01) Å größer als die von Si(111). Hexagonales Pr_2O_3 läge in diesem Fall mit einer Gitterkonstanten von $a = 3.86$ Å genau zwischen den lateralen Gitterkonstanten der beiden unterschiedlichen Substrate.

5.3.2 Analyse der Oberflächenmorphologie von Si:B

Neben der Stabilität der passivierten Oberfläche ist es sinnvoll die Oberflächenmorphologie dieses Substrates genauer zu untersuchen. Dazu wird eine Reflexprofilanalyse des (00)-Reflexes bei Energien zwischen 61 eV und 146 eV durchgeführt. Die Reflexprofile weisen während der Gegenphasen zwei nahezu symmetrische Schulterpaare in Richtung des Flats ($[11\bar{2}]$ -Richtung) auf (Abbildung 5.16), welche sich bei steigender Elektronenenergie entlang dieser Richtung verschieben.

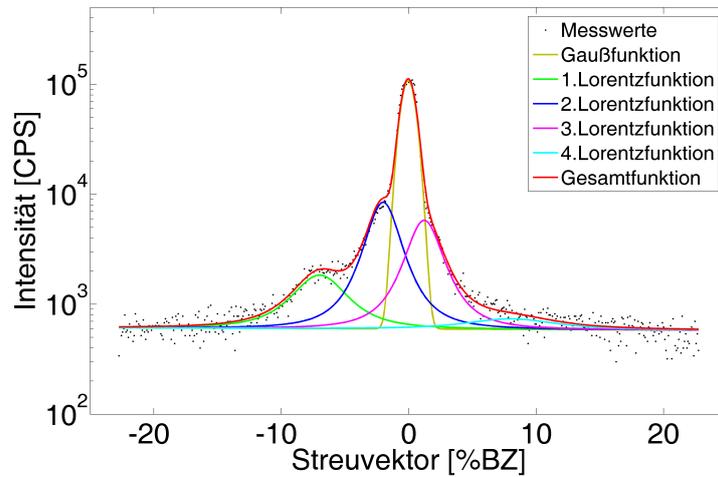


Abbildung 5.16: (00)-Reflex während der Streuphase $S=5,5$ bei einer Energie von 107.2 eV. Die vier Schultern werden mit LORENTZ-Funktionen, der zentrale Peak mit einer GAUß-Funktion angefitet.

Außerdem nimmt die Halbwertsbreite dieser Schultern mit steigendem Abstand vom Zentrum der BRILLOUIN-Zone quadratisch zu, wie in Abbildung 5.17 zu sehen ist.

Dieses Verhalten deutet auf eine vicinale Oberfläche hin, wie sie in Abschnitt 2.10.2 eingeführt wurde. Bei einer regelmäßig gestuften Oberfläche würde in einer *Out-Phase* allerdings nur ein symmetrisches Reflexpaar auftreten und es gäbe keinen konstanten, zentralen Peak, da die Terrassenbreiten einer solchen vicinalen Oberfläche normalerweise deutlich unterhalb der Kohärenzlänge der eingestrahlten Elektronen liegen. Diese lässt sich für die hier verwendete LEED-Optik nach Abschnitt(2.5) in guter Näherung aus der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes der Si(111) Oberfläche aus Abschnitt 5.1 zu

$$t = a_0 \frac{\Delta k_x}{k_{10}} \approx 40 \text{ nm} \quad (5.10)$$

abschätzen. Außerdem gibt es bei einer perfekt vicinalen Oberfläche nur eine mittlere Terrassenbreite, die die Aufspaltung in zwei Reflexe während der Gegenphasen bewirkt. In dem hier untersuchten Fall muss man aufgrund der zwei Schulterpaare in den Gegenphasen also von zwei mittleren Terrassenbreiten ausgehen. Zusätzlich

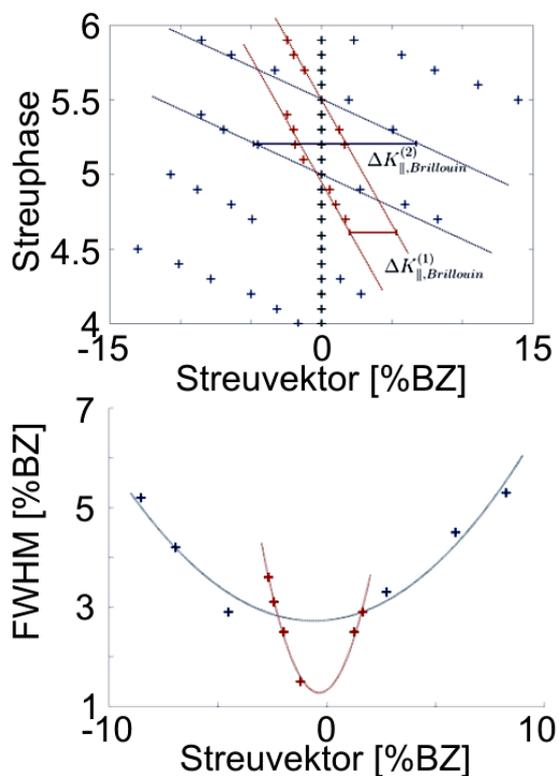


Abbildung 5.17: **a)** Schulterpositionen in Abhängigkeit von der Streuphase skaliert auf Si(111). Die Positionen der ersten Schulter sind blau, die der zweiten rot dargestellt. Der zentrale Reflex ist schwarz markiert. **b)** Halbwertsbreiten der beiden Schultern in Abhängigkeit vom Abstand zum Zentrum der BRILLOUIN-Zone. Die durchgehenden Linien stellen jeweils den quadratischen Fit dar.

müssen Terrassen existieren, die eine Größe oberhalb der Kohärenzlänge der eingestrahlten Elektronen besitzen. Die Interferenz der dort gestreuten Elektronen erzeugt den konstanten, zentralen Peak, weil die Elektronen nicht von der Vicinalität beeinflusst werden.

Ein weiterer, wichtiger Punkt ist, dass die Abstände der *In-Phasen* gegenüber denen von Si(111) halbiert sind. Eine *In-Phase* zeichnet sich durch ein Reflexprofil aus, welches mit genau einer GAUß-Funktion angefitet werden kann. Rechnerisch lassen sich die *In-Phasen* aus Abbildung 5.18 bestimmen, indem man die Streuphasen ermittelt, bei der sich die Fitgeraden der Schulterpositionen schneiden. In Abbildung 5.18 schneiden sich die Fitgeraden auch in den Gegenphasen von Si(111) und die tatsächlichen Gegenphasen befinden sich jeweils bei Viertelphasen. Da die Streuphase für diese Analyse auf den Lagenabstand von Si(111) skaliert wurde, muss man von einer Oberfläche mit zweiatomigen Stufen ausgehen, um dieses Verhalten zu erklären.

Wir können nun die Terrassenbreiten der Oberfläche aus den Positionen der Schultern bestimmen. Für den Abstand der Beugungsreflexe einer vicinalen Oberfläche

bei Gegenphase gilt nach [13]

$$\Delta K_{\parallel} = \frac{2\pi}{\Gamma} \quad . \quad (5.11)$$

Zusammen mit Gleichung 2.44 ergibt sich

$$\Gamma = \frac{\Delta K_{\parallel, Brillouin}}{a \cdot 100\%BZ} \quad (5.12)$$

für die Terrassenbreite. Die mittleren Abstände für die beiden Schulterpaare wurden, wie in Abbildung 5.18 dargestellt, zu

$$\Delta K_{\parallel, Brillouin}^{(1)} = (3.4 \pm 0.5) \%BZ \text{ und} \quad (5.13)$$

$$\Delta K_{\parallel, Brillouin}^{(2)} = (12.5 \pm 0.7) \%BZ \quad (5.14)$$

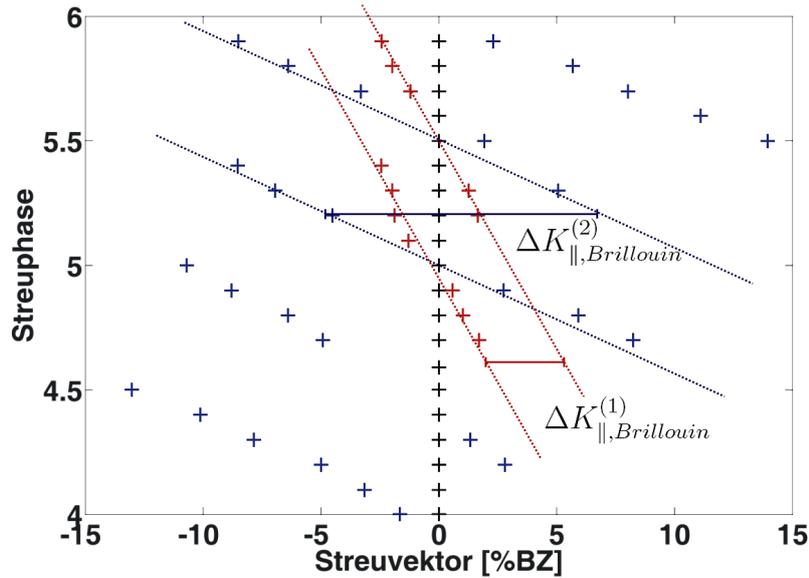


Abbildung 5.18: Bestimmung der Schulterabstände aus den Abständen der Fitgeraden parallel zum Streuvektor. Die Streuphase ist auf den Lagenabstand von Si(111) skaliert.

ermittelt, wobei sich die Fehler aus den maximalen Abweichungen der Messwerte von den linearen Fits ergeben. Unter der Annahme, dass die Abweichungen der (01)-Reflexpositionen aus Abschnitt 5.3 aus einer Fehlpositionierung der Probe stammen, können die Terrassenbreiten aus der Gitterkonstanten von $a = 3.84$ für die Oberflächeneinheitszelle von Si(111) bestimmt werden. Sie ergeben sich zu

$$\Gamma^{(1)} = (11.3 \pm 1.4) \text{ nm und} \quad (5.15)$$

$$\Gamma^{(2)} = (3.0 \pm 0.2) \text{ nm} \quad . \quad (5.16)$$

Da die errechneten Terrassenbreiten deutlich unterhalb der Kohärenzlänge t des Elektronenstrahls liegen, liefern diese noch nicht die Erklärung für die konstante, zentrale GAUß-Funktion im Reflexprofil. Es müssen also zusätzlich noch Terrassen mit einer Breite $\Gamma^{(3)} > 40$ nm existieren, um das Reflexprofil hinreichend beschreiben zu können. Ferner unterliegen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktureffekte keiner Aufspaltung, wie man aus Abbildung 5.12 entnehmen kann. Das bedeutet, dass es große, flache Si:B(111) Bereiche an der Oberfläche geben muss, da diese für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktureffekte verantwortlich sind.

5.3.3 Diskussion der Messergebnisse

Ausgehend von der Annahme, dass es nur zweiatomige Stufen an der Oberfläche gibt, zeigt Abbildung 5.19 ein erstes Modell der Oberfläche.

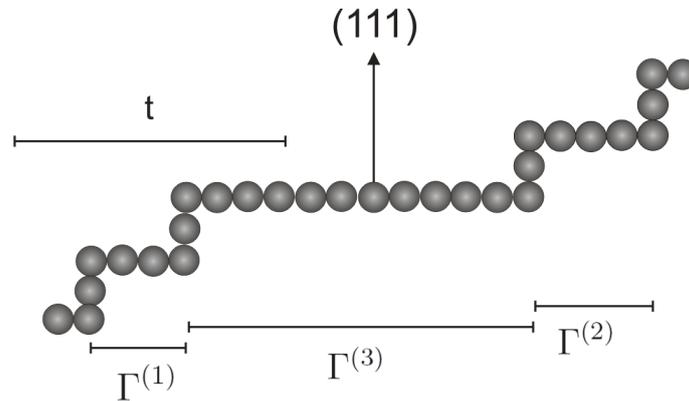


Abbildung 5.19: Modell einer möglichen Oberfläche des hoch Bor dotierten Si(111)-Substrates nach dem Passivierungsprozess. $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ und $\Gamma^{(3)}$ stellen die zuvor bestimmten Terrassenbreiten und t die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls dar.

Allerdings erfüllt dieses Modell die theoretischen Anforderungen noch nicht komplett, denn damit sich zwei Schulterpaare ausbilden, müssten die gestuften Bereiche aus mehreren gleich großen Terrassen bestehen (*step-bunches*), deren Gesamtbreite größer ist als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls. Andernfalls würde eine mittlere Terrassenbreite durch die Periodizität verschiedener Terrassenbreiten entstehen und es gäbe nur eine Schulter im Reflexprofil. Außerdem dürfen die *step-bunches* nur in eine Richtung orientiert sein, da die Schultern in den Reflexprofilen stets nur in eine Richtung mit der Energie wandern. Um eine genauere Aussage treffen zu können, wird die Oberfläche des Substrates mittels Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 graphisch dargestellt.

Die verkippten Bereiche auf der Substratoberfläche weisen stets das gleiche Erscheinungsbild auf. Die Höhenunterschiede zwischen Spitze und mittlerer Substrathöhe liegen bei den vermessenen Bereichen zwischen 25 und 30 nm, während die Täler Höhenunterschiede von 2-3 nm aufweisen.

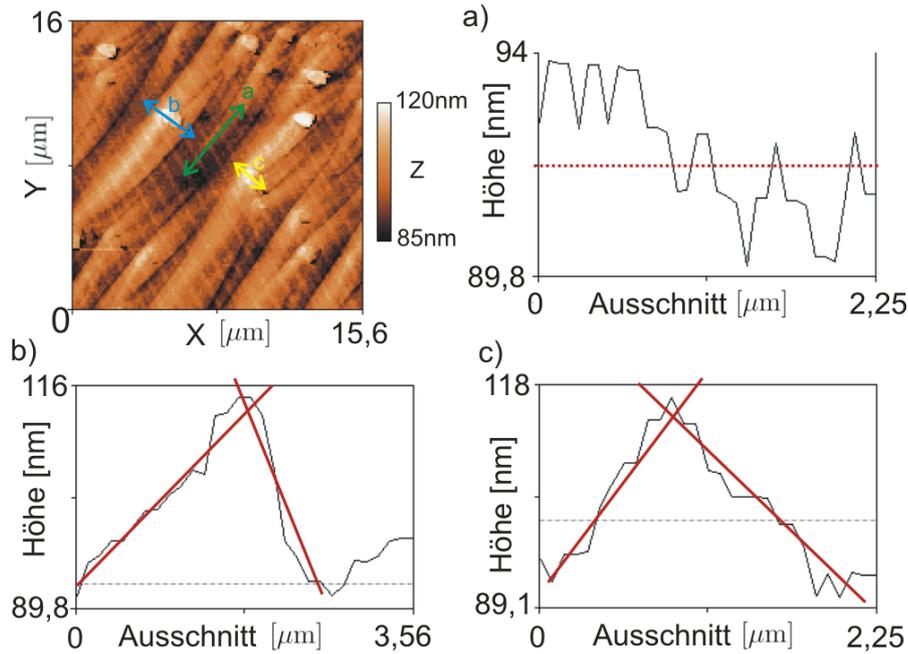


Abbildung 5.20: Ergebnis der Untersuchung des Substrates mittels AFM. Der Topologiescan zeigt deutlich, dass die Oberfläche aus verkippten Bereichen und dazwischenliegenden, flachen Gebieten besteht. Das Rauschen in diesem Bild ist auf die 50Hz Frequenz des Stromnetzes zurückzuführen. **a)** Zeigt eine Höhenmessung entlang eines flachen Bereiches, **b)** und **c)** sind Höhenmessungen über verschiedene, verkippte Bereiche. Die roten Geraden sind lineare Fits der Steigungen.

Weil die Probe im AFM nicht in (111)-Richtung orientiert ist, erscheint die Darstellung der Oberfläche verkippt. In Vereinbarung mit den runden ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Überstrukturreflexen aus den SPA-LEED Messungen muss je eine Seite der verkippten Bereiche eine Si:B(111) Oberfläche sein und die andere Seite ein langreichweitiger *step-bunch*. Diese großen, gleichmäßig gestuften Bereiche erklären das vicinale Erscheinungsbild der Oberfläche im SPA-LEED. Die *step-bunches* besitzen eine mittlere laterale Ausdehnung von

$$\bar{d}_{bunch} = (452 \pm 35) \text{ nm} \quad (5.17)$$

und sind damit deutlich größer als die Kohärenzlänge der eingestrahlten Elektronen. Die Fehler bei der Berechnung der lateralen Ausdehnung entstehen durch die begrenzte Messgenauigkeit des AFMs.

Das erste Modell der Oberfläche aus Abbildung 5.19 muss also überdacht werden. Ein passenderes Modell ist in Abbildung 5.21 zu sehen.

Bei diesem Modell wird auch berücksichtigt, dass Flächen mit einer Terrassenbreite jeweils deutlich größer als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls sein müssen, damit sich das Erscheinungsbild der Reflexprofile hinreichend gut erklären lässt.

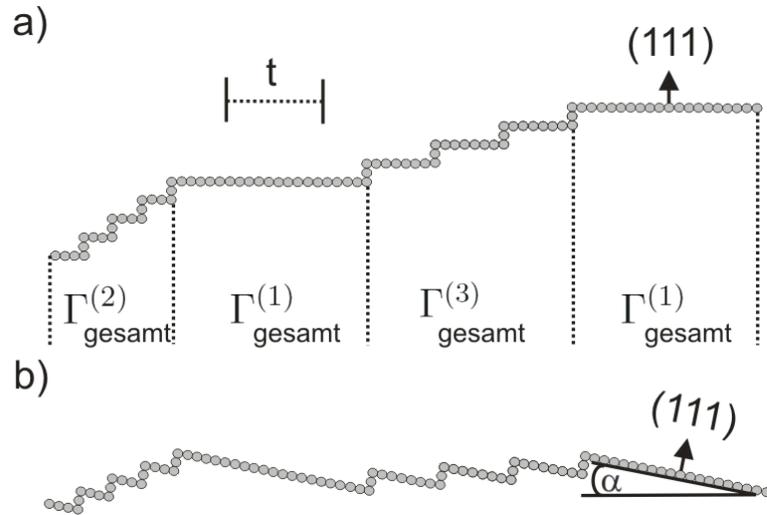


Abbildung 5.21: **a)** Überarbeitetes Modell der (111) Oberfläche von hoch Bor dotiertem Silizium nach dem Passivierungsprozess. Es sind *step-bunches* und lange, flache Terrassen zu erkennen, wobei die Gesamtbreiten $\Gamma_{\text{gesamt}}^{(x)}$ jeweils größer sind als die Kohärenzlänge t der Elektronen. **b)** Erscheinungsbild der Oberfläche im AFM. Der Winkel α kennzeichnet die Verkipfung gegen die (111)-Ebene.

Da das nur schwach Bor dotierte Siliziumsubstrat nach der thermischen Behandlung ein anderes Verhalten als das hoch Bor dotierte zeigt, ist es sinnvoll die möglichen Gründe für die Bildung einer solchen Oberfläche zu diskutieren. In der Vergangenheit wurde schon oft die Entstehung großer Facetten auf vicinalen Oberflächen beobachtet, nachdem zum Beispiel Gold auf eine vicinale Si(001) aufgedampft wurde [12]. Dies geschieht dann, wenn ein Aufbrechen zu zwei kleineren Facetten anstelle einer großen energetisch günstiger ist (Abbildung 5.22).

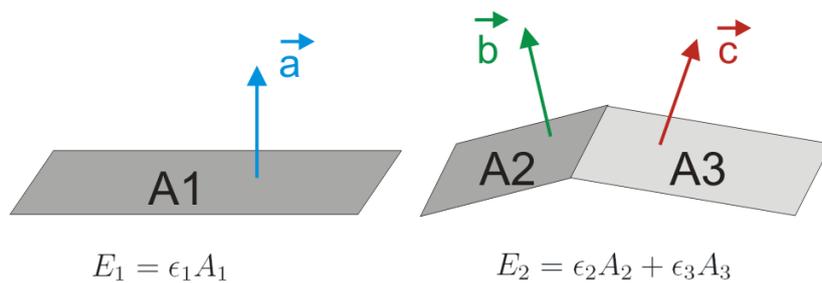


Abbildung 5.22: Aufbrechen einer Oberfläche mit der Fläche A_1 zu zwei Facetten mit den Teilflächen A_2 und A_3 wenn $E_1 > E_2$. Dabei sind ϵ_{1-3} die freien Energien einer Oberflächeneinheit. Die Flächennormalen \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} zeigen in unterschiedliche Kristallrichtungen.

Es ist durchaus vorstellbar, dass Bor Atome, welche sich während des Passivierungsprozesses unterhalb der Oberfläche in der dritten Atomlage ansammeln, die freie Energie der Oberfläche so weit vergrößern, dass eine Umorganisation zu zwei Arten von großflächigen Facetten energetisch günstiger ist. Gegenüber dem schwach

Bor dotierten Silizium sind die Bindungsenergien im Bulk des hoch Bor dotierten Siliziums noch weiter herabgesetzt, denn Bor besitzt ein freies Elektron weniger als Silizium. Dadurch entstehen positive Löcher innerhalb des Kristalls (p-Dotierung) und die Gesamtbindungsenergie sinkt. Während des Passivierungsprozesses wird das Substrat darüberhinaus bis auf etwa 1050°C erhitzt, was eine hohe Beweglichkeit der Atome zur Folge hat. Die errechneten Terrassenbreiten auf den Facetten können genutzt werden, um die Kristallrichtung der Facetten zu bestimmen. Es ergibt sich $\vec{a}_{steil} = (55\bar{1}\bar{1})$ für die Facette mit kurzen Terrassen und $\vec{a}_{flach} = (77\bar{1}\bar{5})$ und für die Facette mit langen Terrassen. Die hohe Indizierung besonders der flachen Facette sind Folge der relativ hohen Terrassenbreite von etwa 11 nm.

Ein weiteres Argument für solche großen, gleichmäßig gestuften Bereiche liefert *Hiroki Minoda*. Er hat sehr große *step-bunches* mit ein- und zweiatomigen Stufenhöhen auf einer vicinalen Si(111) Oberfläche beobachtet, nachdem diese für längere Zeit im Bereich um 800°C getempert wurde [19]. Da das hoch Bor dotierte Siliziumsubstrat während des Passivierungsprozesses, wie in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, für 20 Minuten bei 800°C getempert wird, ist die Bildung solcher *step-bunches* sehr wahrscheinlich. Zweiatomige Stufenhöhen können entstehen, wenn eine solche Stufe energetisch günstiger ist als zwei monoatomare Stufen.

5.4 Praseodymoxid auf Si:B(111)

Wie zuvor wird auch das hoch Bor dotierte Silizium-Substrat mit Praseodymoxid bedampft. Die Messergebnisse zur Epitaxie und zur Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbatschicht sollen im folgenden Abschnitt analysiert und diskutiert werden.

5.4.1 Bestimmung der Substrattemperatur

Wachstumsbetrachtungen von Praseodymoxid auf Si:B(111)

Um die Dicke der hergestellten Schichten besser abschätzen zu können soll im Folgenden eine Wachstumsbetrachtung mittels SPA-LEED durchgeführt werden, wie sie in Abschnitt 2.12 beschrieben wird. Dazu werden die gleichen Randbedingungen wie in den übrigen Aufdampf-Experimenten gewählt. Der Druck in der UHV-Kammer liegt bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, die Substrattemperatur beträgt 600°C und die Leistung am Tiegel 140 W. Mit Hilfe der externen Elektronenkanone werden im Abstand von 12 Sekunden 1D-Profile des (00)-Reflexes aufgenommen. Die auf den Untergrund normierte Intensität des Reflexes in Abhängigkeit von der Dauer des Aufdampf-Vorganges sind in Abbildung 5.23 zu sehen.

Das Verhalten der Intensität deutet auf ein unvollständiges Lage-für-Lage-Wachstum hin, wie es in Abschnitt 2.12 erläutert wird. Da die Intensität bei Bedeckung von einer halben Lage nicht auf null zurück geht, kann davon ausgegangen werden, dass die Gegenphase nicht exakt eingestellt worden ist. 60 Sekunden nach dem Öffnen

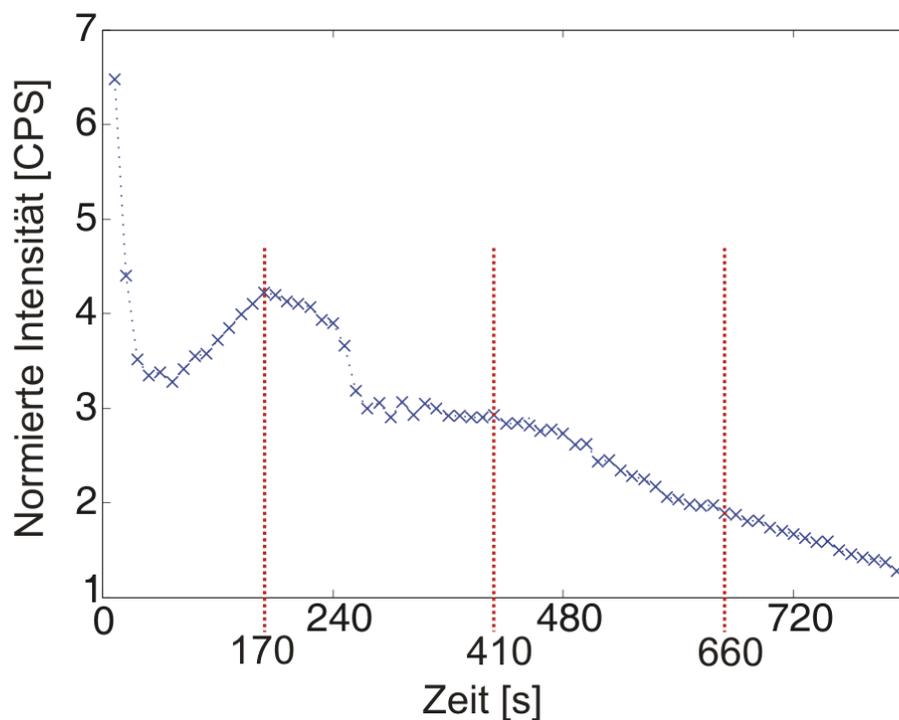


Abbildung 5.23: Auf den Untergrund normierte Intensität des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Dauer des Aufdampf-Vorganges. Es sind drei Maxima bei 228,468 und 720 Sekunden zu erkennen.

des Shutters beginnt die SPA-LEED Messung. Die Maxima liegen im Mittel um $\bar{t} = 240$ s auseinander. Daraus ergibt sich für die Aufdampfrate

$$R = (0.25 \pm 0.04) \text{ ML/min} \quad . \quad (5.18)$$

Der Fehler ergibt sich aus der Genauigkeit mit der die Maxima im Intensitätsverhalten bestimmt werden konnten. Diese wird durch die Anzahl von 5 Messungen pro Minute begrenzt.

Aus diesem Ergebnis kann die Dicke der in dieser Arbeit hergestellten Praseodymoxid-Schichten auf Si:B(111) abgeschätzt werden. Da die Schichten stets unter den gleichen Bedingungen hergestellt werden und die Dauer des Aufdampf-Verfahrens jedes Mal 2 Stunden beträgt, kann die Schichtdicke zu

$$d_{\text{Pr}_2\text{O}_3@\text{Si:B}(111)} = (30 \pm 5) \text{ ML} \quad (5.19)$$

errechnet werden.

Aus früheren Arbeiten [22] [7] ist bekannt, dass hexagonales Pr_2O_3 besonders gut bei einer Substrattemperatur von etwa 600°C auf Si(111) aufwächst. Zwar ist zu vermuten, dass dies auch für das hoch Bor dotierte Substrat gilt, da aber dafür noch keine optimale Substrattemperatur bestimmt wurde, ist es sinnvoll dies zu untersuchen. Dazu wird Praseodymoxid bei Temperaturen zwischen 300°C und 700°C auf Si:B(111) aufgedamft und das Ergebnis mit SPA-LEED untersucht. Die erhaltenen 2D-LEED Bilder sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

Die gemessenen Reflex-Intensitäten sind nach dem Bedampfen bei 600°C Substrattemperatur am größten. Zusätzlich ist der Untergrund bei dieser Temperatur am geringsten. Aufgrund dieses Ergebnisses wird die Substrattemperatur für das Bedampfen von Si:B(111) während dieser Arbeit auf 600°C festgelegt.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wird das hoch Bor dotierte Si(111) Substrat mit Praseodymoxid bedampft. Die Bedingungen werden dazu analog zu Abschnitt 5.2 gewählt: $T_{\text{Substrat}} = 600^\circ$, $p = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und $t = 2\text{h}$. Genau wie in Abschnitt 3.2 erläutert, ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur des passivierten Siliziumsubstrates nach dem Bedampfen verschwunden und stattdessen eine (1×1) Struktur erkennbar. Das Beugungsbild deutet auf eine hex- Pr_2O_3 Oberfläche hin. Ein 2D LEED-Bild der Adsorbatoberfläche ist in Abbildung 5.25 dargestellt.

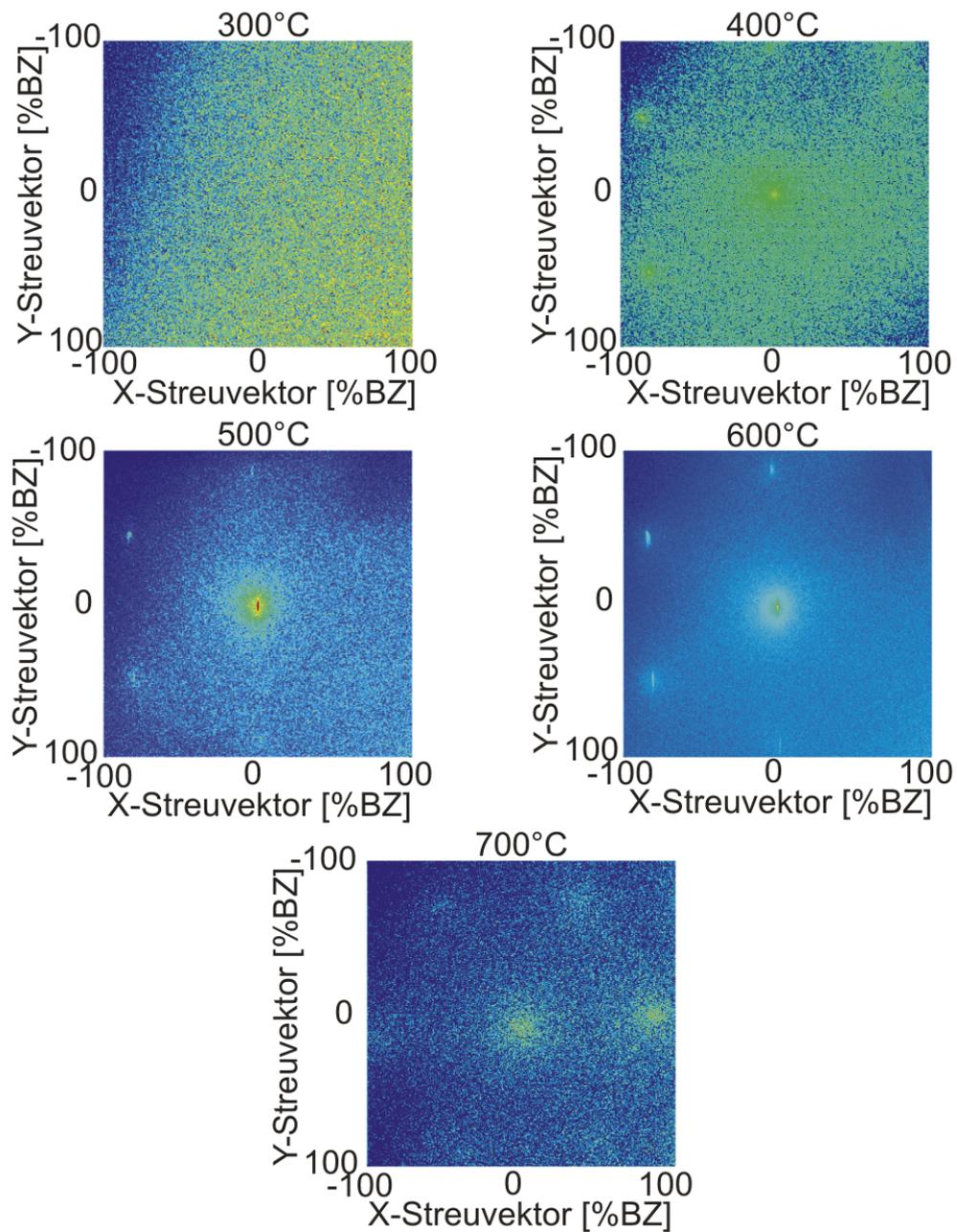


Abbildung 5.24: Bestimmung der optimalen Substrattemperatur. Das beste Ergebnis wird bei 600°C Substrattemperatur erzielt.

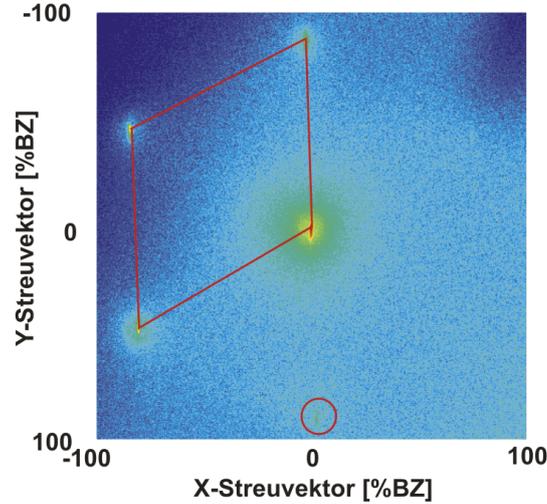


Abbildung 5.25: 2D LEED-Bild der Adsorbatoberfläche. Die flächen-einheitliche Zelle ist rot markiert. Die Reflexe, die aufgrund der diffusen Streuung schlecht zu erkennen sind, sind mit roten Kreisen gekennzeichnet.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche mittels AUGER-Elektronen-Spektroskopie und XPS bestätigt diese Vermutung. Im AUGER-Spektrum ist ein Praseodym-Peak bei 86 eV und ein Sauerstoff-Peak bei 503 eV zu sehen und das XPS-Spektrum zeigt den $3d\ 5/2$ Pr-Peak bei 934 eV, den $4d\ 5/2$ Pr-Peak bei 116 eV und den Sauerstoff-1s-Peak bei 532 eV (Abbildung 5.26 und 5.27). Silizium-Signale sind in den Spektren nicht vorhanden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der errechneten Schichtdicke aus Abschnitt 5.4.1.

5.4.2 Analyse der Oberflächenmorphologie von Pr_2O_3 auf Si:B

Um die Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbates beschreiben zu können, wird im SPA-LEED das (00)-Reflexprofil genauer untersucht. Dazu werden Reflexprofile im Bereich zwischen 66 eV und 164 eV aufgenommen und analysiert. Das (00)-Reflexprofil bei einer Elektronenenergie von 84 eV ($S=4.5$) ist beispielhaft in Abbildung 5.28 dargestellt.

Analog zu Abschnitt 5.3.2 werden die Reflexprofile auf ihre Schulterpositionen hin untersucht. Dazu wird ein linearer Zusammenhang zwischen Schulterpositionen und der Elektronenenergie angenommen. Aus den Abständen der Schultern

$$\Delta K_{\parallel, \text{Brillouin}}^{(1)} = (3.4 \pm 0.4) \%BZ \text{ und} \quad (5.20)$$

$$\Delta K_{\parallel, \text{Brillouin}}^{(2)} = (6.1 \pm 0.6) \%BZ \quad (5.21)$$

(siehe Abbildung 5.29) können so die Terrassenbreiten zu

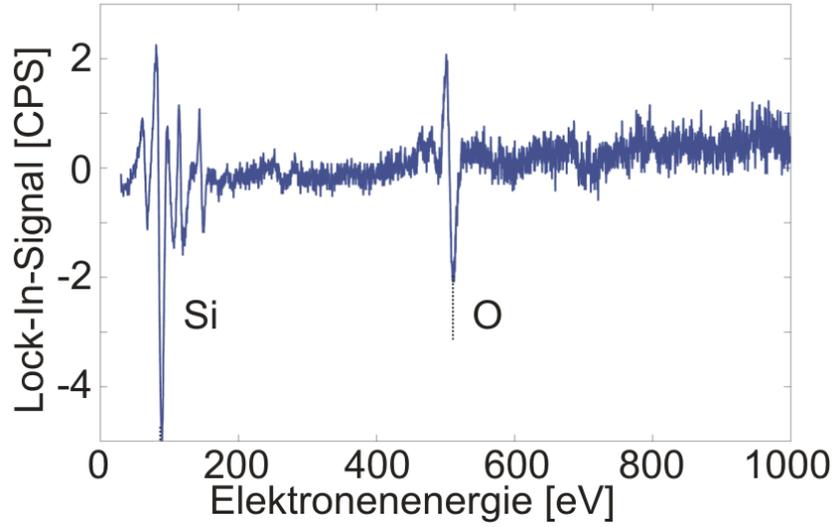


Abbildung 5.26: AUGER-Spektrum der Adsorbatschicht. Praseodym-Peak und Sauerstoff-Peak sind gekennzeichnet.

$$\Gamma^{(1)} = (11.3 \pm 1.1) \text{ nm und} \quad (5.22)$$

$$\Gamma^{(2)} = (6.3 \pm 0.5) \text{ nm} \quad (5.23)$$

ermittelt werden.

Die Fehler ergeben sich aus den maximalen Abweichungen der Messwerte von der linearen Anpassung der Schulterpositionen. Auffällig ist, dass die Terrassenbreite $\Gamma^{(1)} = (11.3 \pm 1.1) \text{ nm}$ mit der des Substrates übereinstimmt. Die andere Terrassenbreite $\Gamma^{(2)} = (6.3 \pm 0.5) \text{ nm}$ hat sich im Verhältnis zum Substrat etwa verdoppelt.

Weil eine $H(S)$ -Analyse zur Bestimmung des Lagenabstandes, wie sie in Abschnitt 5.2 durchgeführt worden ist, bei einem solchen Reflexprofil aufgrund der wandernden Schultern sehr umständlich ist, wird der Lagenabstand aus den Elektronenenergien bei denen eine *In-Phase* vorliegt ermittelt. Diese Elektronenenergien können aus den Schulterpositionen aus Abbildung 5.29 gewonnen werden, denn während einer *In-Phase* verschwinden die Schultern und lediglich der zentrale Reflex bleibt messbar. Die *In-Phasen* liegen demnach bei

$$E_{in,1} = (61.2 \pm 0.3) \text{ eV} \quad (5.24)$$

$$E_{in,2} = (77.8 \pm 0.4) \text{ eV} \quad (5.25)$$

$$E_{in,3} = (93.0 \pm 0.3) \text{ eV} \quad (5.26)$$

Die Fehler ergeben sich aus der Güte der linearen Fits. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Literaturwerten für die Streuphasen von hexagonalem Pr_2O_3 , so erkennt man, dass bei $E_{in,2} = (77.8 \pm 0.4) \text{ eV}$ eine zusätzliche *In-Phase* anstelle einer Gegenphase liegt und dass die Gegenphasen wie in Abschnitt 5.3.2 im Bezug auf den

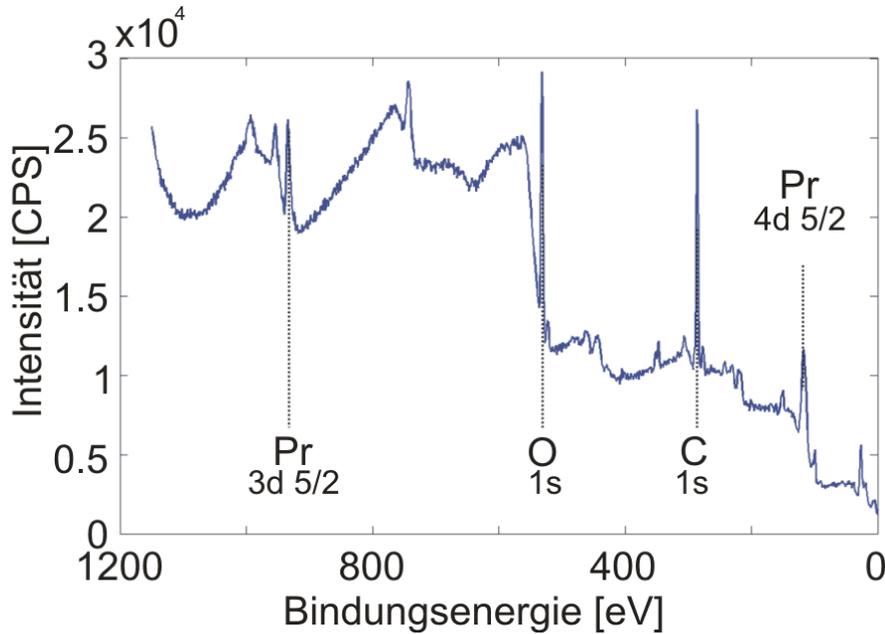


Abbildung 5.27: XPS-Spektrum der Adsorbatschicht. Die Praseodym- und Sauerstoff-Peaks sind gekennzeichnet. Der starke Kohlenstoff-Peak ist durch den Transport der Probe durch Luft zu erklären, da sich das XPS in einer anderen UHV-Kammer befindet.

Lagenabstand von hexagonalem Pr_2O_3 bei Viertelphasen liegen. Wie auch beim Substrat muss die Oberfläche also zweiatomige Stufenkanten aufweisen. Aus Formel 2.2 folgt für den Lagenabstand

$$d = \frac{S\lambda_{el}}{2 \cos \vartheta} \quad . \quad (5.27)$$

Mit einem Einfallswinkel von $\vartheta \approx 0^\circ$ ergibt sich aus den Elektronenenergien ein mittlerer Lagenabstand

$$\bar{d} = (6.23 \pm 0.24) \quad , \quad (5.28)$$

welcher im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem der vertikalen Einheitszellengröße von hexagonalem Pr_2O_3 ist.

Laterale Rauigkeit

Die Adsorbatoberfläche aus Abschnitt 5.3.2 weist kleinwinklige Mosaik auf, die die Verspannungen zwischen Substrat und Adsorbat aufgrund der leicht unterschiedlichen, lateralen Gitterkonstanten minimieren. Daher ist es sinnvoll auch hier eine H(S)-Analyse für den zentralen GAUß-Peak durchzuführen. Da der zentrale Peak seine Halbwertsbreite nicht periodisch ändert und zudem seine Position im Reflexprofil nicht wie die Schultern variiert, ist eine H(S)-Analyse zur Bestimmung der Mosaikwinkelvarianz möglich. Dazu wurde die Halbwertsbreite des zentralen GAUß-Peaks zwischen der vierten und sechsten Streuphase von hexagonalem- Pr_2O_3 untersucht.

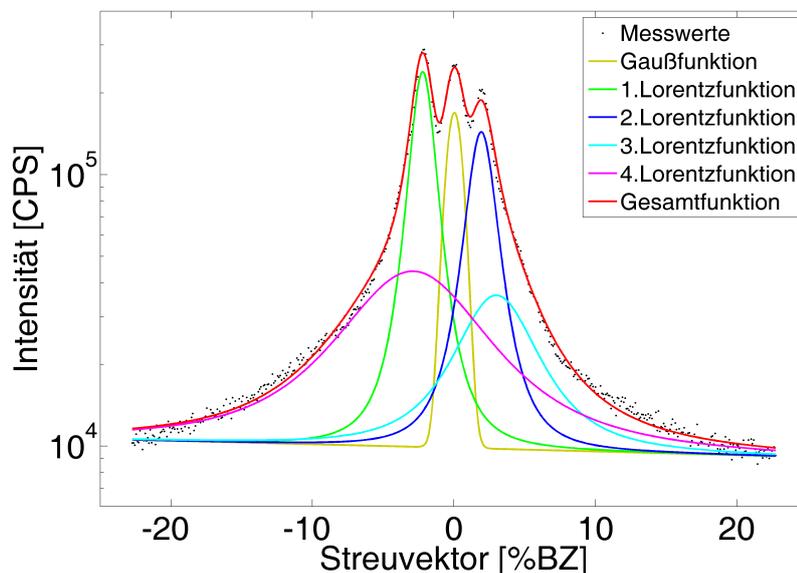


Abbildung 5.28: (00)-Reflexprofil der Adsorbatoberfläche bei Gegenphase ($S=4.5$).

Das Ergebnis ist graphisch in Abbildung 5.30 dargestellt. Man erkennt keinen Anstieg der Halbwertsbreite, woraus zu schließen ist, dass keine Mosaik an der Oberfläche auftreten.

5.4.3 Diskussion der Messergebnisse

Die Reflexprofile zeigen eine ähnliche Form wie die (00)-Reflexprofile des Substrats aus Abschnitt 5.3.2. Allerdings hat die Intensität der Schultern relativ zur zentralen GAUß-Funktion während einer Gegenphase abgenommen. Dies deutet auf eine starke, vertikale Rauigkeit und das Fehlen von großen, flachen Bereichen hin. Das Verschwinden der großen, flachen Bereiche, welche das Substrat zwischen den *step-bunches* aufweist, korreliert gut mit dem Anstieg der zweiten Terrassenbreite. Es ist möglich, dass das Adsorbat eine energetische Stabilisierung einer Facette anstelle der (111) Oberfläche bewirkt. Die zweiatomigen Stufenkanten lassen sich mit dem Adsorbat hex- Pr_2O_3 sogar noch besser erklären, denn der Lagenabstand der hexagonalen Einheitszelle von Pr_2O_3 ist mit 6.013 etwa doppelt so groß wie der von Si(111) mit 3.135 Å. Eine mögliche Erklärung für diese Art von Wachstum ist, dass das Substrat nach der Passivierung keine ungesättigten Bindungen an der Oberfläche aufweist. Dies führt im Gegensatz zu dem Schichtsystem aus Abschnitt 5.2.1 zu einer komplett elektrisch positiv geladenen Lage PrO^+ und daraufhin zu einer neutralen Oberfläche nach Vollendung der ersten Monolage hex- Pr_2O_3 . Weil eine elektrisch geladene Oberfläche energetisch sehr ungünstig ist, kann eine elektrisch neutrale Oberfläche mit zweiatomigen Stufen favorisiert werden. Es ist möglich, dass die Oberfläche nach der angefertigten H(S)-Analyse keine Mosaik aufweist, weil die freie Oberflächenenergie dieses Substrats gegenüber der von normalen Silizium ver-

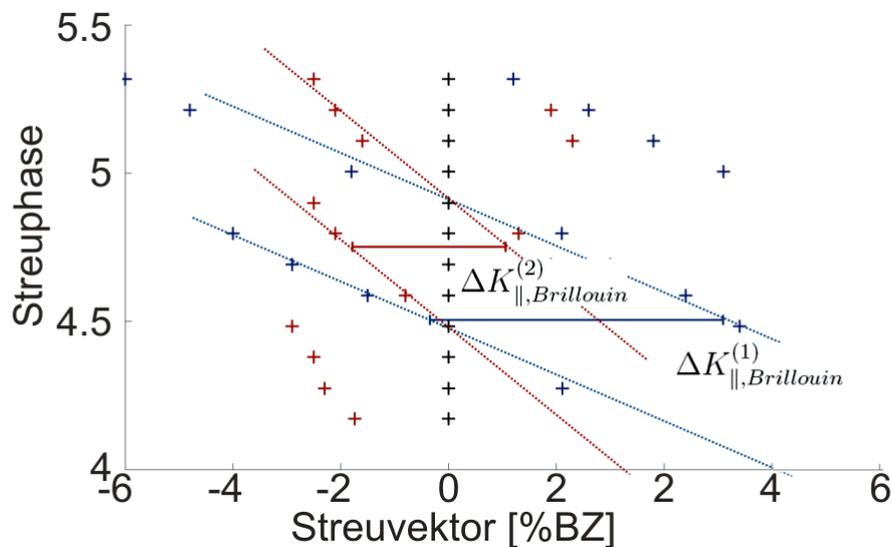


Abbildung 5.29: Bestimmung der mittleren Abstände $\Delta K_{\parallel, Brillouin}$ der Schultern aus den Abständen der linearen Fits parallel zum Streuvektor. Die Streuphase ist auf den Lagenabstand von hex- Pr_2O_3 skaliert.

ändert ist.

Auch wäre es möglich, dass die passivierte Substratoberfläche keine oder nur sehr wenige Silikate mit dem Adsorbat bildet und dadurch nicht zusätzlich vertikal aufräut. So würde ein Aufwachsen, wie es in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wird, vermieden werden und es würden sich lediglich Stufen mit der Höhe der Einheitszelle von hexagonalem Pr_2O_3 ausbilden. Dies wäre im Einklang mit den Messungen.

Ein Modell des Schichtsystems mit Substrat und Adsorbat ist in Abbildung 5.31 dargestellt.

5.5 Bildung von Silikatinseln

Um die Vermutung zu untermauern, dass es sich bei den Adsorbaten um hexagonales Pr_2O_3 handelt, werden die Proben für 20 Minuten bei 800°C geheizt. Dabei bilden sich für das System hex- Pr_2O_3 auf Si(111) nach [15] Silikatinseln von mehreren Nanometern Höhe, zwischen denen sich eine Submonolage Praseodym befindet. Beim Tempern über längere Zeit wird das gesamte Pr_2O_3 in Silikate verschiedener Stöchiometrien umgewandelt. Die übrigen Praseodym Atome bilden dann eine (2×1) -Phase mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur zwischen den Silikatinseln [18]. Das aufgenommene 2D-LEED Bild der Probe nach dem Tempern ist in Abbildung 5.32 zu sehen.

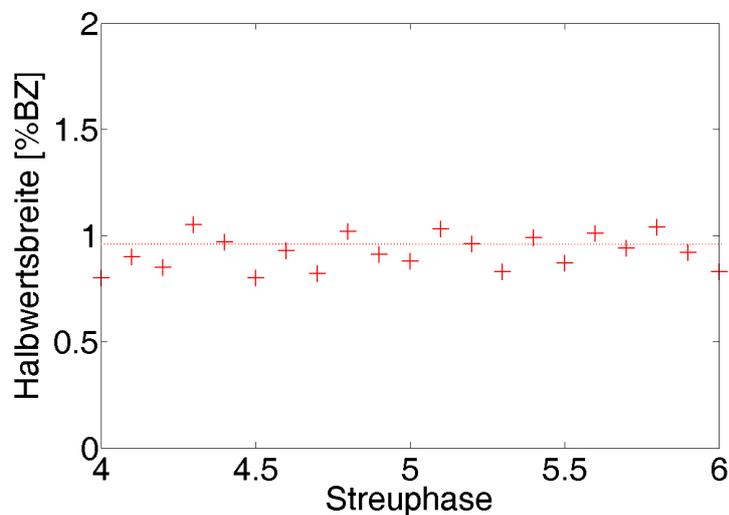


Abbildung 5.30: H(S)-Analyse des zentralen GAUß-Peaks. Die Halbwertsbreite bleibt konstant. Der lineare Fit der Halbwertsbreiten ist als gestrichelte, rote Linie dargestellt. \Rightarrow keine Mosaik an der Oberfläche.

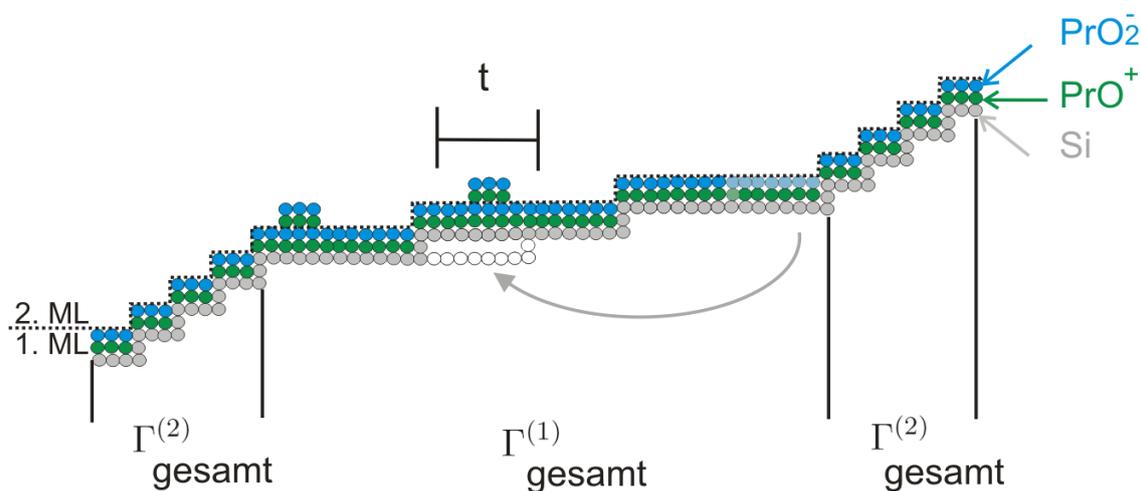


Abbildung 5.31: Längsschnittmodell des Schichtsystems hex- Pr_2O_3 auf Si:B(111). Das Adsorbat wächst in den zwei PrO^+ und PrO_2^- Lagen auf, welche grün und blau dargestellt sind. Die im Vergleich zum Substrat länger werdenden Terrassen sind durch hellere Atome dargestellt. Die Verschiebung der Terrassen relativ zur unbedampften Substratoberfläche ist durch einen grauen Pfeil gekennzeichnet. Die ersten zwei Monolagen sind durch eine gestrichelte Linie getrennt. Die Transferweite des Elektronenstrahls ist t und $\Gamma_{\text{gesamt}}^{(1,2)}$ bezeichnen die Gesamtbreiten der vicinalen Oberflächen. $\Gamma_{\text{gesamt}}^{(3)}$ ist aufgrund der stärkeren vertikalen Rauigkeit verschwunden.

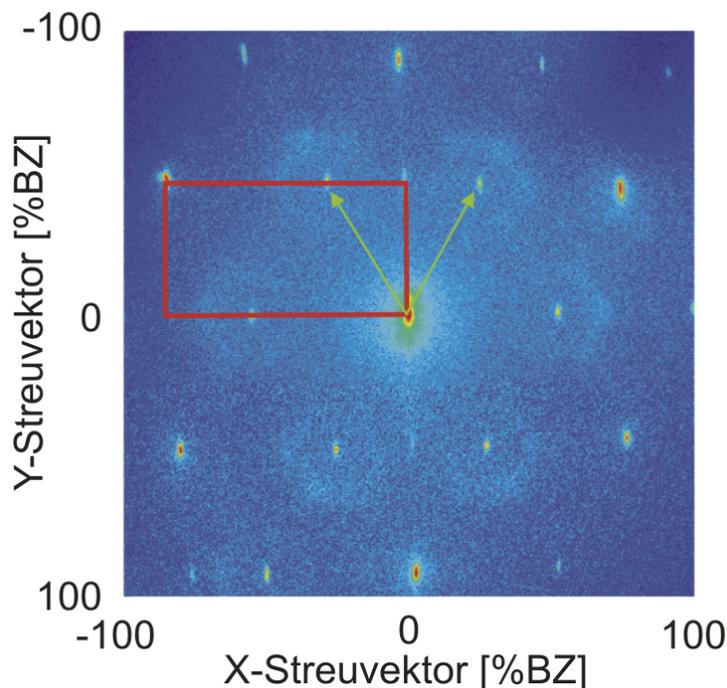


Abbildung 5.32: 2D-LEED Bild der Probenoberfläche nach Tempern bei 800°C für 20 Minuten. Die Flächeneinheitszelle der (2×1) -Struktur ist rot markiert. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturereflexe sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

Im ersten Moment liegt die Vermutung nahe, dass das Adsorbat durch langes Tempern vom Substrat desorbiert ist und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur des hoch Bor dotierten Siliziums wieder sichtbar wird. Dieses Ergebnis wurde allerdings auch nach Tempern von Praseodymoxid Schichten auf einem normalen Si(111)-Substrat erzielt. Da das Substrat eine (7×7) -Überstruktur besitzt, kann also keine Rekonstruktion zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur stattfinden. Das 2D-LEED Bild dieser Messung ist in Abbildung 5.33 zu sehen. Es ist auch hier deutlich die (2×1) -Phase mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur zu erkennen, allerdings wurde die Probe um 90° gedreht eingebaut.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch im Falle von Si:B(111) nicht die rekonstruierte Substratoberfläche zum Vorschein kommt.

Zusätzlich wird ein Realraumbild mittels AFM aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.34 dargestellt.

Die verkippten Bereiche aus Abschnitt 5.3.2 sind verschwunden und die Oberfläche besteht aus Inseln und dazwischen liegenden, flachen Gebieten. Die Silikatinseln weisen Höhen im Bereich von 2-4 nm auf.

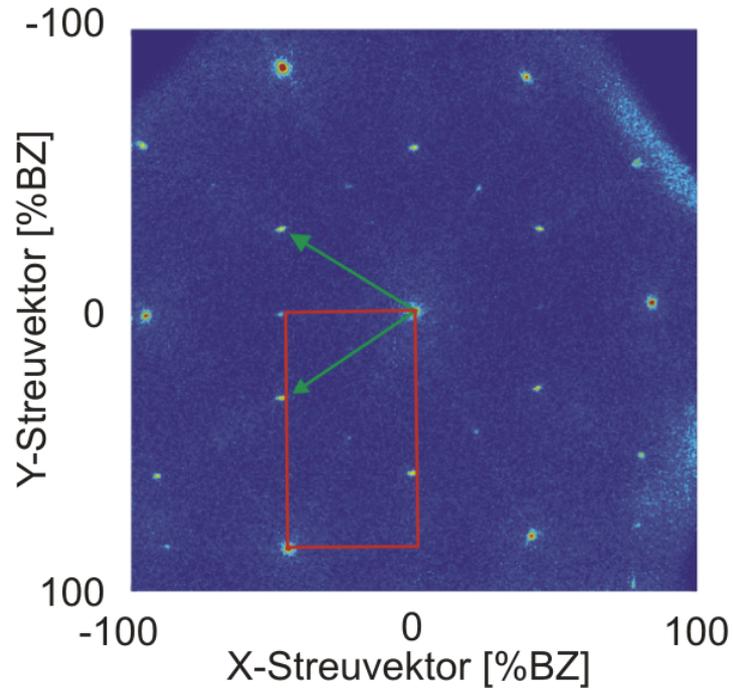


Abbildung 5.33: 2D-LEED Bild einer mit Praseodymoxid bedampften Si(111)-Oberfläche nach Tempern bei 800°C für 20 Minuten aus Arbeit [7]. Die Flächeneinheit der (2×1) -Struktur ist rot markiert. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturreflexe sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

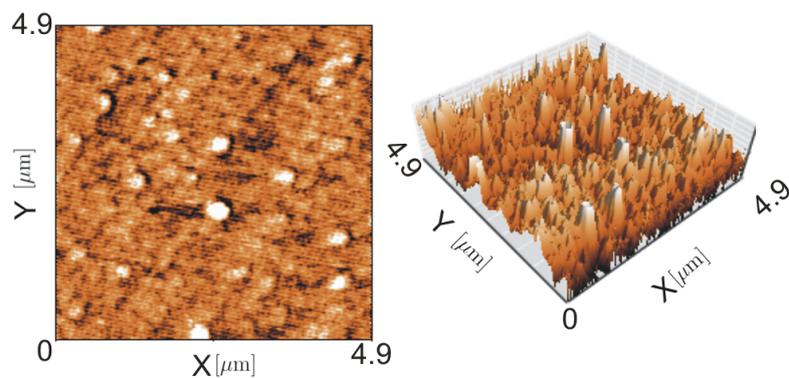


Abbildung 5.34: Ex-situ AFM Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Tempern bei 800°C für 20 Minuten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messergebnisse zeigen zunächst deutlich, dass es auch mit einem herkömmlichen Verdampfer möglich ist, kristalline Praseodymoxidfilme mit langreichweitiger Ordnung auf Si:B(111) Substraten aufzubringen. In früheren Arbeiten ist oft von Problemen mit Fremdatomen im Adsorbat oder sehr ungeordnetem Wachstum der Praseodymoxidschicht die Rede [22]. Diese Probleme haben Fragen aufgeworfen, von denen einige im Laufe dieser Arbeit beantwortet werden konnten.

Der Umbau des Verdampfers stellt eine grundlegende Verbesserung für das Verdampfen von Praseodymoxid dar. So wird die Stabilität bei großer Hitze durch einen neuen Tiegel und ein durch Keramikstangen geführtes Spiral-Filament deutlich verbessert.

Zunächst sind die Oberflächen des niedrig Bor dotierten Si(111) Substrats und des Adsorbates gründlich auf ihre Morphologie hin untersucht worden. Die Terrassenlängen von etwa 540 nm auf der sehr glatten Substratoberfläche sind lediglich durch die Fehlneigung des Substrates selbst begrenzt. Jedoch entstehen beim Wachstum von Praseodymoxid auf Si(111) Terrassen im Bereich von 55 nm und Mosaik an der Oberfläche sowie Stufen von $d = (3.01 \pm 0.02)$ Å Höhe. Dies entspricht der Hälfte des Lagenabstandes von hexagonalem Pr_2O_3 und deutet auf ein Aufrauen der Schicht durch die Bildung von Silikaten zwischen Substrat und Adsorbat hin.

Das Substrat Si:B(111) kann wie erwartet passiviert werden. Nach ausführlicher Charakterisierung des Substrates vor und nach der Preparation ist festgestellt worden, dass das hoch Bor dotierte Substrat eine rauere Oberfläche bei der Präparation ausbildet als normales Si(111). Es bilden sich, vermutlich aufgrund der veränderten, energetischen Eigenschaften des Substrates, große *step-bunches* und zweiatomige Stufen aus. Trotzdem ist es gelungen kristalline Schichten von Praseodymoxid auf hoch Bor dotierten Si(111) herzustellen. Wie bei dem normalen Silizium Substrat raut die Oberfläche während des Bedampfens auf. Allerdings ändern sich die Terrassenbreiten deutlich weniger im Vergleich zu Proben mit niedrig Bor dotiertem Substrat und es sind keine Mosaik festzustellen. Zudem bilden sich auf der Oberfläche des Adsorbates Stufen mit einer Höhe von (6.23 ± 0.24) Å aus, welche dem Lagenabstand von hexagonalem Pr_2O_3 entspricht. Die Stufen werden zwar durch die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates gefördert, können aber auch ein Hinweis auf eine geringere Silikatbildung als beim normalen Silizium sein. Die Rauigkeit der Adsorbatoberfläche scheint hauptsächlich durch die Oberflächenmorphologie des passivierten Substrates bedingt zu sein.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es in Zukunft möglich sein wird, unter der Vermeidung eines Interfaces, kristalline Praseodymoxid-Schichten mit niedrigen Aufdampfraten auf diesen Substraten herzustellen.

Ob die Verwendung des passivierten Si:B(111) Substrates tatsächlich eine Verbesserung bezüglich der Interface-Bildung gegenüber den bekannten Si(111) Substraten darstellt und ob die hier abgeschätzten Schichtdicken zutreffen, muss im Anschluss an diese Arbeit mittels XRR am Elektronensynchrotron DESY ermittelt werden. In der Zukunft soll versucht werden, das Si:B(111) Substrat so zu passivieren, dass es eine weitgehend glatte Oberfläche behält. Eine Möglichkeit dafür wäre das Aufdampfen einer Submonolage Bor auf normales Si(111) und anschließendes Tempern bei Temperaturen um 600°C [20]. Bei diesem Vorgang lagert sich das Bor, genau wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert, unterhalb der Silizium-Adatome an und bewirkt eine Passivierung des Substrates. Da die Temperaturen bei diesem Verfahren deutlich unterhalb der in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen liegen, könnte die Ausbildung einer Oberfläche wie aus Abschnitt 5.3.2 vermieden werden.

A Abhängigkeit Leistung-Probentemperatur

Für einige Messungen war es notwendig die Probe bei Temperaturen unterhalb von 300°C zu heizen. Da das Pyrometer aufgrund der Absorption von IR-Licht durch die Glasfenster der UHV-Kammer aber erst ab 300°C eingesetzt werden kann, ist es notwendig eine Arbeitskurve für das Heizsystem zu erstellen. Dazu wird ein spezieller Probenhalter benutzt mit dem es möglich ist eine Probe in der Schleusenkammer zu tempern (Abbildung A.1).

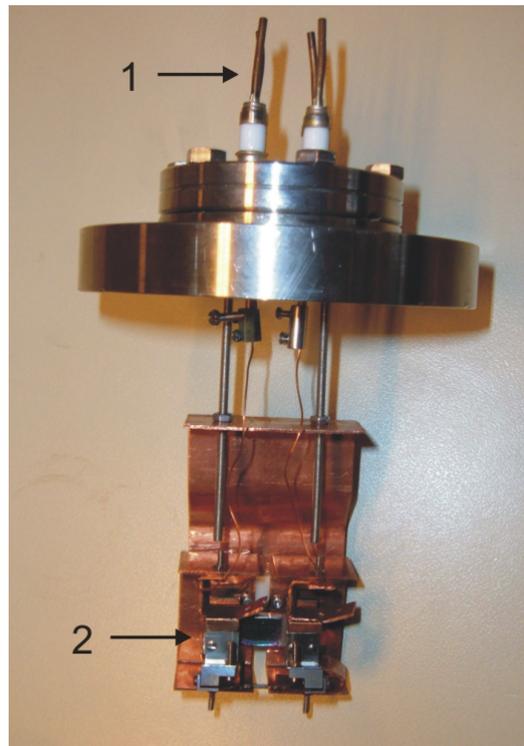


Abbildung A.1: Probenhalterung zum Tempern innerhalb der Schleusenkammer. **1** Zeigt die elektrischen Durchführungen für die Direktstromheizung der Probe. Zusätzlich kann ein Thermoelement angebracht werden und **2** markiert die Aufnahme für die Probe.

In der Schleusenkammer kann ein zusätzliches Thermoelement an der Probe angebracht werden, um eine Referenztemperatur zu messen. Die Abweichungen der Messwerte des Thermoelements und des Pyrometers betragen bei Temperaturen über 300°C weniger als 5°C . Da dies deutlich unterhalb der angenommenen Größtfehler für Thermoelement und Pyrometer liegt, ist es ausreichend das Thermoelement für die Bestimmung der Abhängigkeit der Temperatur der Probe von der Leistung des Netzgerätes zu verwenden. Die gemessene Temperatur ergibt sich in guter Näherung mathematisch aus der Wärmeleitung ($\sim T^4$) und der Wärmekapazität ($\sim T$), welche die Grundlage für die Fitfunktion liefern. Die Leistungs-Temperatur Kurve wird für die beiden Substrate Si(111) und Si:B(111) separat erstellt, weil die Dotierung die elektrische Leitfähigkeit der Probe stark verändert. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung A.2 dargestellt.

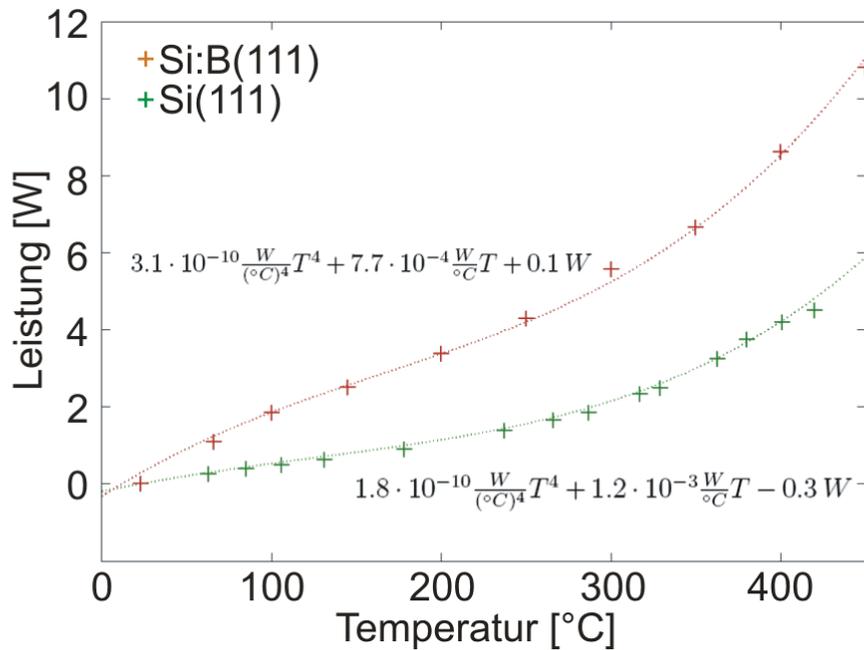


Abbildung A.2: Darstellung der Arbeitskurve für das Heizsystem. Es wird für beide Substrate eine Arbeitskurve erstellt. Die Messwerte werden jeweils mit Gleichungen vom Typ $aT^4 + bT + c$ angefitet.

Diese Arbeitskurven können nun genutzt werden, um die Proben innerhalb der UHV-Kammer unterhalb von 300°C zu tempern. Der einzige Unterschied zwischen dem Heizsystem in der Schleusenkammer und dem in der Hauptkammer ist eine etwa 1,5 m längere Kupferleitung mit einem Durchmesser von 2 mm. Da der elektrische Widerstand einer solchen Kupferleitung bei den hier verwendeten Strömen ($I < 7\text{ mA}$) vernachlässigbar gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass in Hauptkammer kein signifikant größerer Anteil an Abwärme durch die Leitungen verloren geht.

B Umbau des Manipulators

Da der alte Manipulator eine X-Y-Verschiebung der Probe nur *out-of-plane* mittels einer Verkippung der vertikalen Drehachse erlaubt, ist es schwierig eine einmal verwendete Position zu einem späteren Zeitpunkt exakt wieder zu finden, da gleichzeitig Z und Θ geändert werden (Abbildung B.2). Um dieses Problem zu lösen wird zunächst die einfache Drehdurchführung des Manipulators durch eine zweifach drehbare Durchführung ersetzt. Diese besteht aus einem großen Kranz in dem die vertikale Drehachse der Probe exzentrisch gelagert ist und einem kleineren Kranz, mit dem die Probe zentrisch gedreht werden kann. Abbildung B.1 zeigt den Aufbau der Drehdurchführung.

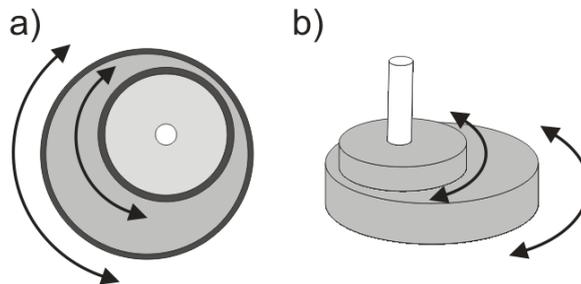


Abbildung B.1: Schematischer Aufbau der Drehdurchführung. **a)** Aufsicht, **b)** Seitenansicht. Der Stab der in die Kammer zur Probenhalterung führt ist weiß dargestellt.

Zusätzlich wird auf der Drehdurchführung ein X-Y-Verschiebetisch montiert. Mit diesem kann die Probe zusätzlich um jeweils ± 4 cm in X- bzw- Y-Richtung verschoben werden, so dass die Probe *in-plane* an jede beliebige Position innerhalb der UHV-Kammer gebracht werden kann. Diese Kombination macht eine Kippvorrichtung wie sie zuvor eingesetzt wurde, unnötig. Der Neigungswinkel Θ kann weiterhin über einen Seilzug variiert. Abbildung B.2 zeigt den alten und den neuen Manipulator im Vergleich .

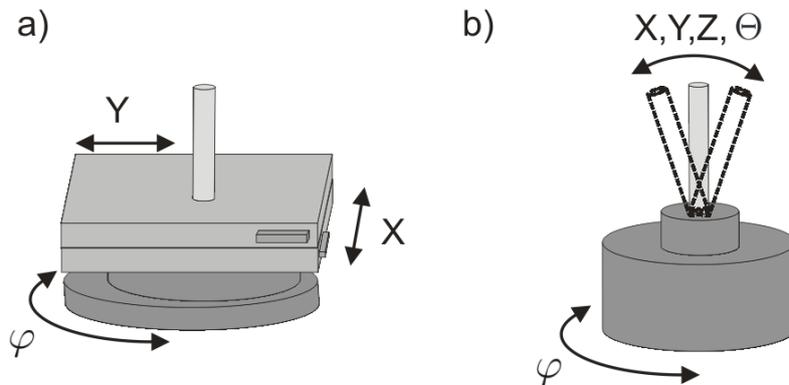


Abbildung B.2: Die beiden Manipulatorsysteme im Vergleich. **a)** Der neue Manipulator mit zweifach drehbarer Durchführung und X-Y-Verschiebetisch. **b)** Alter Manipulator mit einfacher Drehdurchführung und Kippvorrichtung.

C Fehlerbetrachtung

Die durchgeführten Messung sind natürlich mit Fehlern behaftet, wobei zwischen zwei grundsätzlichen Arten von Fehlern unterschieden werden muss: Fehler, die während einer Messung durch die Justage und die begrenzten Messgenauigkeiten der Apparaturen auftreten und Fehler durch Anpassen der Messdaten bei der nachfolgenden Analyse. Zweitere sind sehr komplex und damit schwierig exakt zu bestimmen, denn die Fitfunktionen der Reflexprofile sind in den meisten Fällen eine Summe aus mehreren LORENTZ- bzw. GAUß-Funktionen, wobei jede einzelne dieser Funktionen von Parametern wie Halbwertsbreite, Intensität und Position abhängt. Dadurch verliert eine Fehleranalyse in diesem Fall an Aussagekraft.

Bei den Fehlern, die während einer Messung auftreten, ist es jedoch sinnvoll eine Fehlerbetrachtung durchzuführen. Fehler treten beispielsweise bei der Verwendung des Pyrometers auf. Dadurch, dass die Temperatur einer Probe innerhalb der UHV-Kammer bei einer Brennweite des Pyrometers von $f=0.6\text{m}$ bestimmt werden soll, entstehen stets Fehler bei der Justage des Gerätes vor der Kammer, weil der exakte Abstand Probe - Pyrometer nicht gemessen werden kann. Zudem hängt die Messung vom Emissionsgrad ϵ der Probe ab, welcher für Silizium und hoch Bor dotiertem Silizium nur uneinheitlich aus der Literatur entnommen werden kann.

Durch das Direktstromheizen gibt es unterschiedlich warme Bereiche auf der Probe. Im Bereich der Kontaktierungen wird die Probe beispielsweise durch den größeren elektrischen Widerstand heißer als in der Mitte. Da die Messungen mit SPA-LEED und AUGER-Elektronen-Spektroskopie mittig auf der Probe durchgeführt werden soll dieser Punkt auch zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Für die Temperaturbestimmung mit dem Pyrometer wird daher $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ als Fehler angenommen.

Auch bei der Bestimmung der Temperatur mit Hilfe der in Abschnitt A eingeführten Arbeitskurve für das Heizsystem treten Ungenauigkeiten durch fehlerhafte Befestigung des Thermoelements an der Probe und durch die Anpassung der Messwerte an eine Fitfunktion auf. Zusätzlich gibt es Unsicherheiten beim Einbau der Probe in die Halterung, wodurch es zu Abweichungen in den Kontaktwiderständen kommt. Auch dieser Fehler wird zu $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ festgelegt.

Die während einer SPA-LEED Messung auftretenden Fehler resultieren zum Großteil aus Verzerrungen im Beugungsbild, welche durch fehlerhafte Justage und unpräziser Ansteuerung der Oktopolplatten entstehen. Allerdings treten nach Referenz [7] diese Verzerrungen nicht im Zentrum der BRILLOUIN-Zone auf. Da während dieser Arbeit stets der (00)-Reflex vermessen wird, sollten aufgrund der Oktopolplatten keine messbaren Fehler für Halbwertsbreite und Intensität auftreten. Lediglich das Auflösungsvermögen der SPA-LEED-Optik beschränkt in diesem Fall die Genauigkeit.

Für die Messungen mit dem AUGER-Elektronen-Spektrometer ist es notwendig die Probe stets an die gleiche Position vor die Optik zu bringen. Da mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV gemessen wird, nutzt man den Peak für elastische Streuung bei 2 keV zum Einjustieren der Probe. Die Justage des Peaks geschieht mit der Genauigkeit von 1 eV. Da es aber bei nichtleitenden Materialien wie Praseodymoxid zu Aufladungen kommen kann, die eine Verschiebung der Peaks um wenige eV zur Folge haben, wird für die Auswertung der AUGER-Spektren ein Fehler von $\Delta E = 3 \text{ eV}$ angenommen.

Natürlich treten bei den Messungen noch unzählige weitere Fehler auf. Ein Beispiel ist die Beeinflussung der Flugbahnen der Elektronen durch Magnet- und E-Felder der Getterpumpen. Auch treten Intensitätsschwankungen der Signale durch die unterschiedliche freie Weglänge der Elektronen bei variierenden Druckverhältnisse in der Kammer zu verschiedenen Zeiten auf. Da diese Fehler aber zum Teil nicht exakt zu bestimmen sind, sollen sie in dieser Betrachtung nur am Rande erwähnt werden. Die hier angegebenen Fehler bilden die Grundlage zu den Berechnungen der Größtfehler in dieser Arbeit.

Literatur

- [1] A. SCHAEFER A, T. SCHROEDER B, G. LUPINA B Y. BORCHERT A J. DABROWSKI B CH. WENGER B M. BA"UMER A *: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on Si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts*. Surface Science, 601:1473–1480, 2007.
- [2] ANNE M. GAFFNEY, C. ANDREW JONES, JOHN J. LEONARD JOHN A. SOFRANKO: *Oxidative coupling of methane over sodium promoted praseodymium oxide*. Jurnal Of Catalysis, 114:422–432, 1988.
- [3] BEDROSSIAN, P.: *Surface doping and stabilization of Si(111) with Boron*. Physical Review Letters, 63(12):1257–1260, September 1989.
- [4] BENSALAH, S.: $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ *Reconstruction along the(111) face of highly Boron-doped Si upon vacuum annealing*. Surface Science, 28:586–592, September 1989.
- [5] D. THIEN, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, P. KURY M. HORN-VON HOEGEN: *Characterizing single crystal surfaces using high resolution electron diffraction*. Anal Bioanal Chem, 379:588–593, 2004.
- [6] G. BINNING, H.ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL: (7×7) *reconstruction of Silicon(111) resolved in real space*. Physical Review Letters, 50:120–122, 1983.
- [7] GEVERS, SEBASTIAN: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [8] HANEMAN, D.: *Surfaces of silicon*. Rep. Prof. Phys., 50:1057–1078, 1987.
- [9] HENZLER, M.: *Leed-investigatio of step arrays on cleaved germanium(111) surfaces*. Surface Science, 19:159–171, 1970.
- [10] HENZLER, M.: *Atomic steps on single crystals: Experimental methods and properties*. Applied Physics, 9:11–17, 1976.
- [11] HENZLER, M.: *LEED from epitaxial surfaces*. Surface Science, 369-377:16–21, 1993.
- [12] HOEGEN, M. HORN VON: *Adsorption induced giant faceting of vicinal Si(001)*. Thin solid films, 336:16–21, 1998.
- [13] HOEGEN, M. HORN VON: *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction*. Z. f. Kristallogr., 214:1–75, 1999.
- [14] J. WOLLSCHLÄGER, F. SCHÄFER, K.M. SCHRÖDER: *Diffraction spot profile analysis for vicinal surfaces with long range order*. Surface Science, 396:94–106, 1998.
- [15] JEUTTER, NICOLE: *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium(111) und(113)*. Doktorarbeit, Universität München, 2005.
- [16] KROECK, ALEXANDER: *SPA-LEED Untersuchungen an epitaktischen Co/Si(111)(7 × 7) schichten*. Diplomarbeit, Universität Hannover, 2002.

- [17] LANGER, THOMAS: *Untersuchung ultradünner Schichten mit Auger Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [18] L.GRILL, M.G.RAMSEY, J.A.D. MATTHEW und F.P.NETZER.: *Initial stages of praseodymium growth on Si(111): morphology and electronic structure*. Surface Science, 380:324–334, 1997.
- [19] MINODA, HIROKI: *Direct current heating effects on Si(111) vicinal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15, 2003.
- [20] R.L. HEADRICK, B.E. WEIR, J.BEVK B.S.FREER D.J. EAGLESHAM und L.C. FELDMAN: *Influence of surface reconstruction on the orientation of homoepitaxial silicon films*. Physical Review Letters, 65:1128–1131, 1990.
- [21] SAMSONOV, G.V.: *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum, 1982.
- [22] SCHAEFER, ANDREAS: *Struktur und Wachstum von dünnen Praseodymoxydschichten auf Silicium-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Bremen, 2006.
- [23] SCHMIDT, THOMAS: *Epitaxie von Silber(111) auf Silizium(001)*. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [24] SCHMIDT, THOMAS: *Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111)*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1995.
- [25] WOLLSCHLÄGER, J.: *Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallschichten*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1990.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema der katalytischen Redoxreaktion zur Spaltung von Methan an einer Natrium dotierten Praseodymoxid Oberfläche.	2
2.1	2D-Bild einer Si-Oberfläche, aufgenommen mit SPA-LEED.	4
2.2	Gangunterschied Δg von zwei gestreuten Elektronenwellen an einer Stufenkante.	5
2.3	Abhängigkeit des Reflexprofils von der Streuphase bei einer gestuften Oberfläche.	6
2.4	Oberflächeneinheitenzellen in der kinematischen Beugungstheorie. . . .	6
2.5	Die Fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter.	10
2.6	Qualitatives Verhalten der Halbwertsbreite der Schulter bei einer sehr rauen Oberfläche.	15
2.7	EWALD-Konstruktion für ein kubisch-primitives Kristallgitter.	15
2.8	Reziproke Beugungsstangen in der EWALD-Konstruktion an einer Oberfläche.	16
2.9	Schnitt durch eine Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen. . .	17
2.10	EWALD-Konstruktion einer Oberfläche mit unregelmäßigen atomaren Stufen.	17
2.11	Reflexaufspaltung durch eine vicinale Oberfläche.	18
2.12	EWALD-Konstruktion einer Oberfläche mit regelmäßigen, atomaren Stufen.	19
2.13	Mosaik ohne Vorzugsrichtung.	20
2.14	Mosaik mit Vorzugsrichtung.	21
2.15	Darstellung einer Oberfläche mit Facetten.	22
2.16	Darstellung einer facettierten Oberfläche im reziproken Raum und im Realraum.	23
2.17	Adsorptions- und Diffusionsprozesse an einer Oberfläche.	23
2.18	Aufwuchsverhalten in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung.	25
2.19	Grundformen des Schichtwachstums für verschiedene Bedeckungen. . .	26
2.20	Schematischer Aufbau der SPA-LEED Apparatur unter Verwendung der externen Kanone.	27
2.21	Darstellung des Intensitätsverhaltens in den drei grundsätzlichen Wachstumsmodi.	27
2.22	Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.	28
2.23	AUGER-Spektrum für ein reines Silizium Substrat.	29
3.1	Dreidimensionale Einheitszelle von Silizium und unrekonstruierte Si(111)-Oberflächeneinheitszelle.	32

3.2	Rekonstruierte (7×7) Überstruktur der Silizium(111)-Oberfläche.	33
3.3	Position des Boratoms unterhalb des Silizium Adatoms.	34
3.4	Einheitszellen der Basisstrukturen von Praseodymoxid.	35
3.5	Auf- und Seitenansichten verschiedener Praseodymoxid-Phasen.	36
4.1	Schematischer Aufbau der UHV-Kammer.	38
4.2	Druckbereiche in denen die unterschiedlichen Pumpen arbeiten.	39
4.3	Schematischer Aufbau der SPA-LEED Apparatur.	40
4.4	Schematische Darstellung des Verdampfers. Der Kondensator wird als Ionenfänger genutzt.	41
4.5	AUGER-Spektren nach dem Bedampfen des Si-Substrates bei 100-150 Watt.	42
5.1	AUGER-Spektrum einer unpräparierten Si(111)-Oberfläche.	44
5.2	Beugungsbild einer Si(111)(7×7)-Überstruktur nach der Präparation bei einer Elektronenenergie von 95 eV.	46
5.3	(00)-Reflexprofil des Si(111) Substrates bei $E=72.5$ eV ($S=4.5$).	47
5.4	Halbwertsbreite der diffusen Schulter aufgetragen gegen die Streuphase.	47
5.5	Modell der präparierten Si(111) Oberfläche mit sehr langen Terrassen und monoatomaren Stufen bedingt durch die Fehlneigungswinkel α des Substrates.	48
5.6	Beugungsbild der Praseodymoxid-Oberfläche bei $E = 93$ eV.	49
5.7	(00)-Reflexprofil der Praseodymoxid-Oberfläche während der vierten Gegenphase.	50
5.8	Halbwertsbreite des (00)-Reflexes der diffusen Schulter aufgetragen gegen die Streuphase.	51
5.9	AUGER-Spektrum der Praseodymoxid-Oberfläche.	52
5.10	Modell für das Wachstum von hexagonalem Pr_2O_3 mit Bildung von Silikaten zwischen Substrat und Adsorbat.	52
5.11	Mosaikbildung nach dem Abkühlen.	52
5.12	2D-LEED Bild einer rekonstruierten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ Überstruktur einer hoch Bor-dotierten Silizium Probe nach dem Temperprozess.	53
5.13	AUGER-Spektrum einer hoch Bor dotierten Silizium Probe nach der Passivierung und Spektrum nach anschließendem achtstündigen Aufbewahren in $1 \cdot 10^{-5}$ mbar O_2 -Atmosphäre.	54
5.14	Exponentieller Abfall der Intensität des (01)-Reflexes der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ Überstruktur durch den Einfluss des DEBYE-WALLER-Faktors.	55
5.15	Position des (01)-Reflexes von Si(111) und Si:B(111) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.	56
5.16	(00)-Reflex während der Streuphase $S=5,5$ bei einer Energie von 107.2 eV.	57

5.17	Schulterpositionen in Abhängigkeit von der Streuphase skaliert auf Si(111) und Halbwertsbreiten der beiden Schultern in Abhängigkeit vom Abstand zum Zentrum der BRILLOUIN-Zone.	58
5.18	Bestimmung der Schulterabstände aus den Abständen der Fitgeraden parallel zum Streuvektor.	59
5.19	Modell einer möglichen Oberfläche des hoch Bor dotierten Si(111)-Substrates nach dem Passivierungsprozess.	60
5.20	Ergebnis der Untersuchung des Substrates mittels AFM.	61
5.21	Überarbeitetes Modell der (111) Oberfläche von hoch Bor dotiertem Silizium nach dem Passivierungsprozess und Erscheinungsbild der Oberfläche im AFM.	62
5.22	Aufbrechen einer Oberfläche mit der Fläche A_1 zu zwei Facetten mit den Teilflächen A_2 und A_3 wenn $E_1 > E_2$	62
5.23	Auf den Untergrund normierte Intensität des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Dauer des Aufdampf-Vorganges.	64
5.24	Bestimmung der optimalen Substrattemperatur.	66
5.25	2D LEED-Bild der Praseodymoxid-Oberfläche.	67
5.26	AUGER-Spektrum der Adsorbatschicht.	68
5.27	XPS-Spektrum der Adsorbatschicht.	69
5.28	(00)-Reflexprofil der Adsorbatoberfläche bei Gegenphase ($S=4.5$). . .	70
5.29	Bestimmung der mittleren Abstände $\Delta K_{\parallel, Brillouin}$ der Schultern aus den Abständen der linearen Fits parallel zum Streuvektor.	71
5.30	H(S)-Analyse des zentralen GAUß-Peaks des Systems $hex-Pr_2O_3@Si:B(111)$. . .	72
5.31	Längsschnittmodell des Schichtsystems $hex-Pr_2O_3$ auf Si:B(111). . . .	72
5.32	2D-LEED Bild der Probenoberfläche nach Tempern bei 800°C für 20 Minuten.	73
5.33	2D-LEED Bild einer mit Praseodymoxid bedampften Si(111)-Oberfläche nach Tempern bei 800°C für 20 Minuten aus Arbeit [7].	74
5.34	Ex-situ AFM Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Tempern bei 800°C für 20 Minuten.	74
A.1	Probenhalterung zum Tempern innerhalb der Schleusenkammer. . . .	78
A.2	Darstellung der Arbeitskurve für das Heizsystem.	79
B.1	Schematischer Aufbau der Drehdurchführung.	80
B.2	Die beiden Manipulatorsysteme im Vergleich.	80

D Danksagung

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei Professor Joachim Wollschläger für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in der Arbeitsgruppe 'Dünne Schichten und Grenzflächen' zu verfassen. Seine Tür stand mir immer offen und wenn mir bei schwierigen Fragen niemand mehr helfen konnte, nahm er sich stets Zeit für einen guten Rat. Auch danke ich besonders meinem Betreuer Sebastian Gevers, der sich weder zu schade war mich bei Umbaumaßnahmen an der UHV-Kammer tatkräftig zu unterstützen, noch einem intensiven Gespräch zu theoretischen Fragen je aus dem Weg ging. Eine bessere Betreuung als durch Professor Wollschläger und Sebastian konnte mir nicht widerfahren. Ich danke neben Sebastian auch Timo Kuschel, Thomas Weisemöller und meinem Vater Bernhard für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Jungs, ich mache es wieder gut! Auch danke ich Thomas Langer, mit dem ich zu Anfang meiner Diplomarbeitszeit in unzähligen Stunden den Manipulator umgebaut habe. Mein Dank gilt auch dem Rest der Arbeitsgruppe für die vielen wertvollen Gespräche, aber nicht zuletzt auch für die spaßigen, außerordentlichen AG-Veranstaltungen nach Feierabend. Das AG-Motto 'Support your local Arbeitsgruppenmitarbeiter' wird bei euch allen durchweg groß geschrieben. Dafür herzlichen Dank!

Aber auch außerhalb der AG habe ich mehr Unterstützung erfahren, als man sich während einer solchen Zeit wünschen kann. Zuerst möchte ich hier meiner Familie, Mama, Papa und meinem Bruder Sebastian danken, ohne die ich mein Studium nicht so hätte beenden können, wie ich es nun tue. Nicht nur durch die finanzielle Unterstützung meiner Eltern, sondern besonders durch ihr Interesse an meinem Studium und die offenen Arme, mit denen ich am Wochenende zu Hause empfangen wurde, war ich stets motiviert das Beste zu geben. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Vera, die mir im letzten Jahr stets den Rücken frei gehalten hat und bei der ich nie auf taube Ohren gestoßen bin, wenn mir danach war mich zu beklagen, weil es mal 'nicht rund' lief. Sie ist als Studentin der Kunstgeschichte das lebende Beispiel dafür, dass man auch als fachfremde Person Interesse zeigen und helfende Worte finden kann. Auch Veras Familie gilt mein Dank für die Unterbringung und die hervorragende Umsorgung in ihrem Hause während der letzten Wochen dieser Arbeit. Ich danke auch meinen beiden besten Freunden Malte und Simon, mit denen ich die letzten drei Jahre zusammen wohnen durfte. Die zahlreichen WG-Abende und die guten Gespräche unter Freunden waren echt super! Wenn man sich so zu Hause fühlt wie bei euch, geht die Arbeit deutlich leichter von der Hand.

Zu guter letzt danke ich der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt unserer Universität, die mir bei Problemen mit der Technik stets schnell und kompetent zur Seite standen. Namentlich möchte ich gerne Herrn Schnabel aus der Feinmechanischen Werkstatt danken, der in der 'heißen Phase' meiner Diplomarbeit auch nach Feierabend an dem von mir genutzten Verdampfer gearbeitet hat, damit ich nicht in Zeitnot gerate. Eine Hilfe, die ich nicht als selbstverständlich erachte. Herzlichsten Dank dafür.