

Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
in der Fakultät für Geowissenschaften

vorgelegt von
Nicole Jeutter

München, den 26. September 2005

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Moritz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Schmahl

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2006

Danksagung

An erster Stelle möchte ich hier Prof Dr. Wolfgang Moritz danken, der mir ein aktuelles spannendes Thema für meine Doktorarbeit angeboten hat und mich erfolgreich in die Themen der Oberflächenkristallographie eingewiesen hat. Dadurch hatte ich die Möglichkeit mein Wissen in einem interessanten Thema der kondensierten Materie zu erweitern und an der rezenten Entwicklung der Forschung über Oxidflächen mitzuwirken.

Laure Libralesso, Dr. Tin-Lin Lee und Dr. Thomas Schröder haben mit vielfachen Diskussionen über das Verhalten der Praseodymoxide auf Silizium zu einem regen wissenschaftlichen Austausch beigetragen und die Arbeit wesentlich bereichert.

Marc Hennemeyer von der Gruppe CENS hat zur Vervollständigung der Charakterisierung des Wachstums mit seinen AFM-Untersuchungen beigetragen. Dafür gebührt im nochmals mein Dank.

Meinen Zimmergenossinnen Simone Frank und Anderea Plückthun verdanke ich in den letzten drei Jahren so manches Lachen und so angenehme Arbeitswochen, ohne die die Arbeit nur halb so viel Spass gemacht hätte.

Ein weiterer Dank ist an das Team des Departments für Geo- und Umweltwissenschaften, der Sektion Kristallographie gerichtet. An die Mitarbeiter der Elektrowerkstatt, welche stets schnell auch dringende Reparaturen durchgeführt haben, ist dies ebenso gerichtet wie an die Kollegen der mechanischen Werkstatt, die bei Verbesserungen an den Anlagen stets ihre Kreativität und Erfahrung eingebracht haben. Nicht zu vergessen ist der Dank an die Kristallpräparation und das Sekretariat.

Peter Simon und Ellen Schulte-Althoff danke ich für Ihr stundenlanges Korrekturlesen meiner Arbeit.

Meinen Eltern, meinem Bruder Peter und Thomas Adolph sei hiermit nochmals gedankt für die finanzielle Unterstützung, ohne die die Fortführung meiner Arbeit so manches mal gefährdet gewesen wäre.

Summary

In this thesis the most studies have been made about the growth behaviour on of Pr_2O_3 on $\text{Si}(111)$. With GIXRD and LEED, AFM and AES it was possible to investigate the different prepared surfaces. On $\text{Si}(113)$ we have done some studies for comparison.

Structure The growth of an epitaxial layer of Pr_2O_3 has been characterized by x-ray diffraction. The epitaxial film was made out of the hexagonal Pr_2O_3 phase. During the in-situ experiment it has been distinguished that the growth starts directly with a double layer corresponding to the thickness of one unit cell of the hexagonal Pr_2O_3 along the c-direction. Therefore the thickness of the layer could be estimated to be 6 Å. Several crystal truncation rods have been measured with grazing incidence x-ray diffraction. A structure analysis based on these measurements has been done for the epitaxial film, which exhibits a $p(1 \times 1)$ phase in LEED. It was possible to determine the interface bonding behaviour between the film and the substrate. It is formed with a Si-O-Pr bond. First comparison of the theoretically calculated data with the experimental data gave evidence that there are two Pr-Atoms per unit cell. Several models have been established and the calculated intensities have been compared with the experimental intensities. The structure of the model 2a with the oxygen on the Top-position and the Pr-Atom above the T_4 -adsorption-site has been determined in a least square refinement. The moderate R-Value of 0.30 is the result of problems in the experimental setup. During the experiment, in some directions the beam has been partly shadowed from the Mo-clips of the sample holder. Therefore some data points at low L-values did exhibit to weak intensity. However no other model than the model 2a did show good similarity with the experimental data.

Growth Studies about the stability of the layer did show that the layer is not stable above 730°C. With x-ray diffraction investigations one could observe island growth. The 2Θ values of the island peaks helped to distinguish the phase as PrSi_2 . Ex-situ AFM-measurements did confirm the growth of islands. The observed LEED-pattern, a $p(2 \times 1)$ phase with a coexisting $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ phase has been determined as a submonolayer coverage of Pr on $\text{Si}(111)$ between the islands. Within longer annealing a disordered $p(5 \times 1)$ phase occurred. This phase has also been associated with a submonolayer coverage. It has been confirmed with an annealing of a $\text{Si}(111)$ surface, which had a low coverage of Pr_2O_3 . This surface did show a ordered $p(5 \times 1)$ phase after annealing. X-ray diffraction of the crystal truncation rods did not show any intensity to assume any epitaxial growth. Nevertheless a change of the distances between the layers near to the surface could be determined. There was clear evidence from the rods scans that the distances between the very first layers near to the surface did increase.

With AES was found some proof that the bonding behaviour has changed after the annealing of the samples. A shift of several eV of the AES-transition of Si at 92 eV to lower energies gave an advice that the silicon is bonded to oxygen. Changing of the intensities and the position of all Pr-transitions between the p(1x1) phase and all other discovered phases did show the change of the bonding conditions very clear.

Oxygen Influence The influence of oxygen on this system was studied, too. With an atomic oxygen source the silicate phase p(5x1) on Si(111) was oxidized. The film did react with the oxygen and formed h-Pr₂O₃ islands. The proof of the phase of the islands has been done with x-ray diffraction measurements again. The determined 2 Θ values did only fit to the hexagonal Pr₂O₃ phase. The orientation of the islands due to the substrate during annealing slightly deviated from the ideal position of the epitaxial phase p(1x1). The islands remained stable up to 1000°C, unless there was still oxygen available. No other phase of the sesquioxides and no silicate phase was found.

Growth on Si (113) The growth on Si(113) was analyzed with XRD, LEED and AFM. The clean Si(113) surface did show some facets in the [1 $\bar{1}$ 0] direction. A p(1x4) phase has been determined at a coverage of about 2 \AA Pr₂O₃. The weakly streaks observed in the [332] bulk direction of silicon have been caused by statistical disorder. With GIXRD so far no evidence of a superstructure has been found. Ex-situ AFM measurements showed an evenly covered surface. And gave evidence that the growth on the facets does not differ from the rest of the surface.

Results With this work the structure of an epitaxial Praseodymiumoxidefilm on Si(111) has been solved. The interface is made of an Pr-O-Si bond. The growth starts directly on the ideal terminated surface of Si(111) with a double-layer corresponding to one unitcell of the hexagonal Pr₂O₃ bulk phase. The (001)-face grows on the Si(111) surface. The thickness of the layer is therefore the same as the bulk lattice-constant in the c-direction. The positions of the atoms in the layer are the same than the one of the bulk phase. Only the top oxygen layer has slightly moved towards the film.

The layer is stable up to 730 °C. Then the Pr is reacting with Si, forming PrSi₂ islands on the surface. With Oxygen the Silicide formation can be suppressed. Earlier formed islands of PrSi₂ react with the oxygen and form Pr₂O₃ islands. These formed islands tend to get the same orientation than the p(1x1) phase. Si(113) exhibits facets of the (111) plane on the surface. Surface with a coverage of 2 \AA of Pr₂O₃ shows a p(1x4) phase in LEED.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Oxidschichten auf Halbleitern	10
3	Kristallographie der Siliziumoberflächen	14
3.1	Allgemeine Kristallographie von Oberflächen	14
3.2	Ideal terminierte (1x1) Oberflächen	14
3.3	Rekonstruktionen der Oberflächen	16
4	Beugung an Kristalloberflächen	19
4.1	Röntgenbeugung	19
4.2	Röntgenbeugung an Oberflächen	23
4.3	Beugung langsamer Elektronen	25
4.3.1	Berechnung der Mehrfachstreuung	27
4.3.2	Experimenteller Aufbau	29
5	Spektroskopie und Mikroskopie	31
5.1	Auger Elektronenspektroskopie	31
5.1.1	Der Auger-Prozess	31
5.1.2	Geräteausstattung und Messtechnik	35
5.2	Rasterkraftmikroskopie	37
5.2.1	Aufbau des Rasterkraftmikroskopes	37
5.2.2	Messmethoden des Rasterkraftmikroskopes	38
5.2.3	Auflösung und Artefakte	41
6	Experimentelles	44
6.1	Versuchsaufbau der UHV-Anlagen	44
6.2	Messungen mit dem 6-Kreis-Diffraktometer	47
6.2.1	6-Kreis-Diffraktometer	47
6.2.2	Strukturanalyseverfahren	49
6.2.3	Korrekturfaktoren	49
6.2.4	Messfehler	52
6.3	Präparation der Kristalle	53

7	Eigenschaften der Praseodymoxide	56
7.1	Kristallographie	56
7.1.1	Verschiedene Oxide des Praseodyms	56
7.1.2	Der A-Typ des Pr_2O_3	58
7.1.3	Der C-Typ des Pr_2O_3	59
7.2	Röntgenanalysen des Praseodymoxidpulvers	61
8	Praseodymoxid auf Siliziumoberflächen	64
8.1	Literatur über Proxide auf Silizium	64
9	Strukturanalyse mit Röntgenbeugung	70
9.1	Messungen mit dem Röntgendiffraktometer	70
9.2	Modelle zur p(1x1) Struktur auf Si(111)	72
9.2.1	Modellentwicklung	72
9.3	Ergebnisse der Strukturlösung	77
10	Stabilität und Wachstumsverhalten	81
10.1	Wachstum der p(1x1) Phase	81
10.2	Bildung von Silikatinseln	89
10.3	Die p(5x1)-Phase	92
10.4	Bildung von Praseodymoxidinseln	97
10.5	Wachstum auf Si(113)	104
11	Zusammenfassung	108
A	Kristallographie	121
A.1	Transformation der Gitterkoordinaten aus der Volumenzelle. . . .	122
A.2	Bezug zwischen Oberflächenrekonstruktionen und Volumenstruktur	123
B	Abkürzungen	125
B.1	Liste der Abkürzungen	125

Kapitel 1

Einleitung

Auch nach 40 Jahren ist im Rahmen der Halbleiterentwicklung das Moorsche Gesetz zur Verkleinerung der Halbleiterprodukte immer noch gültig. Dieses besagt, dass sich die Zahl der Transistoren auf einem produzierten Mikrochip alle 18-24 Monate verdoppelt. Jährlich werden in die Entwicklung von Speicherchips und Prozessoren Millionen von Euro investiert.

Ein Mikrochip besteht aus Millionen von Transistoren. Leistungssteigerungen erfolgen durch die Erhöhung der Taktfrequenz und durch die Verkleinerung der Bauteile. Ein wichtiges Bauteil in einem MOSFET ¹ ist das Gateoxid. Es ist das kleinste Element eines Transistors. Es handelt sich um ein Dielektrikum, welches aus amorphem SiO₂ besteht. Ohne das Gateoxid ist ein Ein- und Ausschalten eines Transistors nicht möglich.

Eine weitere Verkleinerung des Gateoxides ist mit dem Material Siliziumdioxid nicht mehr möglich. Die Schichtdicke erreicht eine Grenze, an der auch kleinste Defekte in der Schicht, wie Fehlstellen oder Verunreinigung grossen Einfluss haben. Weiterhin muss bei dieser Größenordnung bereits mit einem Tunnelstrom gerechnet werden.

In den letzten Jahren hat das Forschungsfeld des Oxidwachstums auf Halbleitern daher stark an Interesse gewonnen. Um die Entwicklung zu kleineren und neuen Technologien fortzusetzen, sind immer häufiger Studien durchgeführt worden, bei welchen die Stabilität und Haltbarkeit von alternativen Oxiden auf Silizium untersucht wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein seltenes Erdenoxid auf seine materiellen und strukturellen Eigenschaften beim Wachstum auf Silizium untersucht. Dieses Oxid

¹(Metall-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistors=Metall-Oxid-Halbleiter-Feld-Effekt-Transistor)

sollte als möglicher Ersatz des traditionellen, amorphen Gateoxides SiO_2 dienen.

Das Wachstum wurde mit in-situ Röntgenbeugung verfolgt. Die Grenzschicht zwischen dem Oxid und der Silizium-Oberfläche wurde durch eine Strukturanalyse genau untersucht. Weitere Eigenschaften, wie die Stabilität bei unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem Sauerstoffdruck wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

Aufgrund der Temperaturen während des Herstellungsprozesses und der späteren Betriebstemperatur wurde ein weiterer Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu $+1000\text{ °C}$ überprüft. Die Schwierigkeit war dabei die Mehrdimensionalität des Systems. Für das Material waren nur Teilparameter bekannt, wie zum Beispiel die Stabilität einer Phase des Oxides bei einem bestimmten Druck oder bei einer bestimmten Temperatur. Der umgebende Sauerstoffdruck stellte sich ebenfalls als eine Herausforderung dar. Da Oxide auch an Umgebungsluft Sauerstoff abgeben oder aufnehmen können, musste dies neben den Temperaturveränderungen auch in die Studie miteinbezogen werden.

Erste Studien über die Stabilität von Praseodymoxiden führten nicht zuletzt wegen einer hohen Dielektrizitätskonstante und einer kleinen Gitterabweichung zu der hexagonalen Phase zur Silizium (111)-Fläche zu der Annahme, dass es sich um einen interessanten Forschungsgegenstand für den Ersatz von Siliziumdioxid als Gateoxid handelt.

Kapitel 2

Oxidschichten auf Halbleitern

Die Minimierung der Größe von Bauelementenanordnungen ist seit Jahrzehnten ein Ziel der Halbleiterindustrie. Während bisher Möglichkeiten der Lithographie für Verkleinerungen weiterentwickelt wurden, existiert nun eine neue Herausforderung. Durch die weitere Verkleinerung der Anordnungen und der daraus resultierenden dünneren Schicht des Gateoxides SiO_2 steigt der Leckstrom an. Weiteren limitierenden Einfluß hat die Rauheit der Zwischenschicht. Außerdem muß die Defektwahrscheinlichkeit bei Schichten, die nur wenige Monolagen dick sind, auch mit beachtet werden. SiO_2 war das Gateoxid für die letzten 50 Jahre. Ein Ersatz durch ein anderes Gateoxid wäre ein fundamentaler Wechsel in der Produktion von Mikrochips.

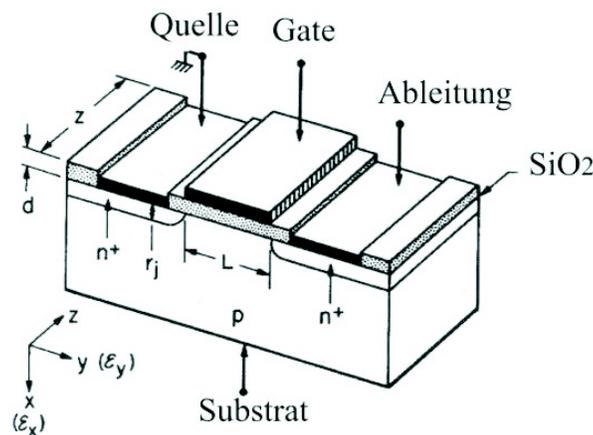


Abbildung 2.1: Modell eines MOSFETS. Unterhalb des Gates ist die isolierende Schicht des Gateoxides zu erkennen.

Üblicherweise wurde als Ersatz in den letzten Jahren nach stabilen amorphen Metalloxiden gesucht. Hauptsächlich deshalb, weil man eine glatte Oberfläche

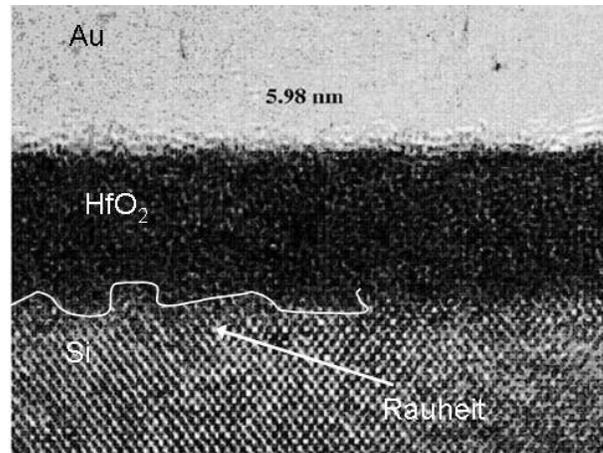


Abbildung 2.2: TEM Querschnitt Au/Hf₂O₃/Si(001)

und eine glatte Zwischenschicht erhalten wollte. Es gab allerdings auch einige Versuche eine epitaktische Metalloxidschicht auf Silizium zu erhalten. G.D. Wilk et al. [1] haben die Anforderungen an die Materialeigenschaften für alternative Gateoxide erörtert, wie zum Beispiel Leitfähigkeit, Kapazität, und Bandlücken, jedoch auch die Qualität der Grenzflächen und die Filmmorphologie beachtet. Wesentlich ist eine höhere Dielektrizitätskonstante als bei SiO₂, welche dünnere Schichten ermöglicht. Genauso wichtig ist allerdings die thermische Stabilität mit Silizium in dem Temperaturbereich des CMOS Fertigungsprozesses, welcher bis zu 700 °C beträgt.

K.J. Hubbard et al. [2] führten Untersuchungen und Nachforschungen durch, um thermisch stabile Oxide in Kontakt mit Silizium zu finden. Sie charakterisierten die Stabilität von über 50 binären Oxiden in Kontakt mit Silizium. Nicht immer waren genügend Daten zur Berechnung der Stabilität in Kontakt mit Silizium und experimentelle Ergebnisse vorhanden. Ausreichende Daten und experimentelle Erkenntnisse, um die Stabilität von BeO, MgO und ZrO₂ bei 700°C zu bestätigen, waren vorhanden. Bei anderen binären Metalloxiden, welche eventuell stabil bei 700°C in Kontakt mit Silizium sein könnten, handelte es sich um die Erdalkalioxide, also z. B. SrO, HfO₂, (Y oder Sc)₂O₃ und Al₂O₃ sowie um die Oxide der seltenen Erden (RE₂O₃).

Das Wachstum von HfO₂ auf Si(001) wurde von Xu et al. [3] bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Präparation erfolgte durch das Verdampfen von metallischem Hafnium unter einem Sauerstoffdruck von 2×10^{-7} Torr. Es zeigte sich, dass sich selbst bei dünnen Schichten eine Zwischenschicht aus Silikaten bildet. Einige Hafniumsuboxide wurden beim Wachstum bei Raumtemperatur beobachtet. Dagegen zeigte eine aktuelle Studie von Lee et al. [4], dass mittels

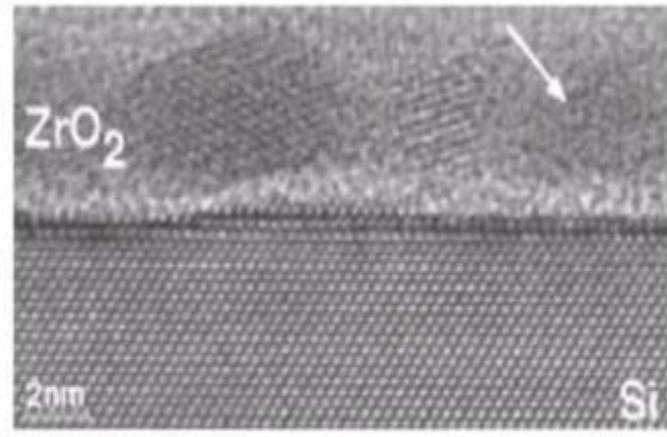


Abbildung 2.3: TEM-Querschnittsaufnahme eines ZrO_2 Filmes auf $Si(001)$ aus [5]

MBE ein epitaktisches Wachstum auf $Si(100)$ möglich ist. Keinerlei Bildung einer Silikatschicht wurde mit RHEED, TEM und Röntgenbeugung gefunden. In der TEM-Aufnahme ist die Rauheit an der Zwischenschicht von Si/HfO_2 zu erkennen (siehe Abb.2.2).

M.-H. Cho et al. [6, 7] erreichten das Wachstum eines Y_2O_3 Films auf $Si(111)$ und $Si(100)$, ohne die Bildung einer sauerstoffreichen Zwischenschicht. S.J. Wang stabilisierten einen Zirkoniumoxidfilm auf $Si(001)$ mit Yttrium [8]. Eine andere Studie zeigte bei direktem Wachstum von ZrO_2 auf SiO_2 ein polykristallines Wachstum, mit zwei Phasen, monoklin und tetragonal, sowie teilweise eine Amorphisierung des Films. Nach Tempern des Filmes über $900\text{ }^\circ\text{C}$ konnte eine Silizidbildung beobachtet werden. Das zugehörige TEM-Bild ist in Abb.2.3 gezeigt.

Über das Wachstum von SrO und $SrTiO_3$ auf $Si(001)$ wurden sehr viele Studien durchgeführt. Eine theoretische Studie wurde im Jahre 2004 in der Zeitschrift Nature [9] veröffentlicht, nach welcher die Bandlücke dieses System mittels der Bildung einer Zwischenschicht auf technologische Anforderungen eingestellt werden kann.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die vielversprechenden Oxide der seltenen Erden, CeO_2 und PrO_2 , epitaktische Filme auf Silizium bilden [5, 10, 11]. CeO_2 wurde erfolgreich epitaktisch auf $Si(001)$ aufgewachsen [12]. Aber es zeigte sich nach Tempern auf über $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine Zwischenschicht aus SiO_2 (siehe Abb.2.4). Eine Verwendung für den Herstellungsprozess ist daher fragwürdig. Dagegen wurde mit einem neuen Wachstumsverfahren [10] ein vielversprechendes Ergebnis von CeO_2 auf $Si(111)$ erzielt. Mit einer Zwischenschicht von CaF_2 konnte CeO_2 epi-

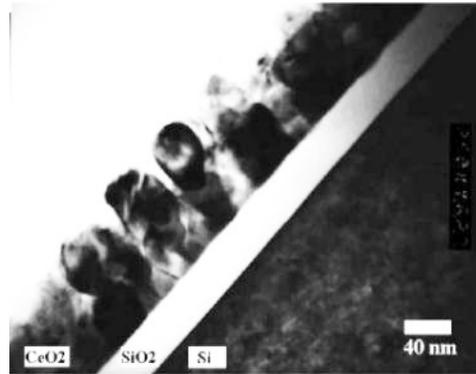


Abbildung 2.4: TEM-Aufnahme eines CeO₂-Filmes auf Si(001) nach Tempern aus [12]. Deutlich ist die Bildung einer SiO₂-Zwischenschicht erkennbar.

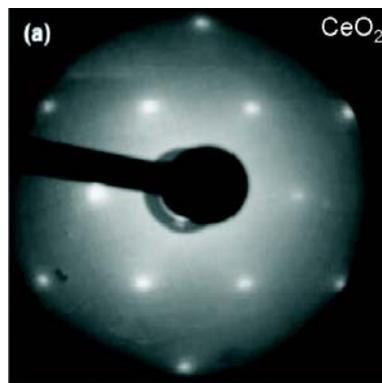


Abbildung 2.5: LEED-Bild von CeO₂/CaF₂/Si(100)

taktisch aufwachsen. Ein LEED-Bild der Probe ist in Abb. 2.5 dargestellt. Der Film zeigte eine ausreichende thermische Stabilität, allerdings konnte eine leichte Diffusion von Fluor in den Oxidfilm festgestellt werden.

Bei diesen Beispielen wird deutlich, welche Schwierigkeiten bewältigt werden müssen, um eine stabile epitaktische Schicht auf Silizium zu erhalten. Eine Vermeidung von Silikatbildung oder Bildung einer Sauerstoffzwischenschicht an der Grenzfläche ist Grundvoraussetzung. Glatte und gleichmäßige Filmbildung und thermische Stabilität der Schicht bei Temperaturen von bis zu 800 °C sind weitere Anforderungen. In dieser Arbeit sind die Struktur und das Wachstum von Pr₂O₃ mit Röntgenbeugung, LEED und AFM charakterisiert worden.

Kapitel 3

Kristallographie der Siliziumoberflächen

3.1 Allgemeine Kristallographie von Oberflächen

Silizium kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen (111) und (113) zählen, neben der (001) Oberfläche, zu den stabilsten Oberflächen des Siliziums.

3.2 Ideal terminierte (1x1) Oberflächen

Die (001) Oberfläche ist die meist untersuchte Siliziumfläche, weil die Halbleiterindustrie in der Produktion von MOSFET's nahezu ausschliesslich Si(001) Wafer zur Herstellung verwendet. Die ideale terminierte Oberflächeneinheit zelle weist eine $p2mm$ Symmetrie auf, welche aufgrund der 4_1 Schraubenachse an der Oberfläche zwei um 90° zueinander gedrehte Terrassen ausbildet. Jedes Oberflächenatom besitzt zwei Bindungen an unterhalb der Oberfläche liegende Atome und zwei freie Bindungen in Richtung Vakuum (siehe Bild 3.1).

Si(111) besitzt die niedrigste Oberflächenenergie pro Fläche und ist die natürliche Spaltfläche des Siliziums [13]. Die ideal terminierte $p(1x1)$ Oberfläche zeigt eine $p3m1$ Symmetrie. Dabei entsteht eine freie Bindung pro Einheitszelle. Jedes Oberflächenatom ist an drei unterhalb der Oberfläche liegende Atome gebunden. Das vierte sp^3 Orbital zeigt in Richtung Vakuum und ist halb besetzt (siehe Abb. 3.2).

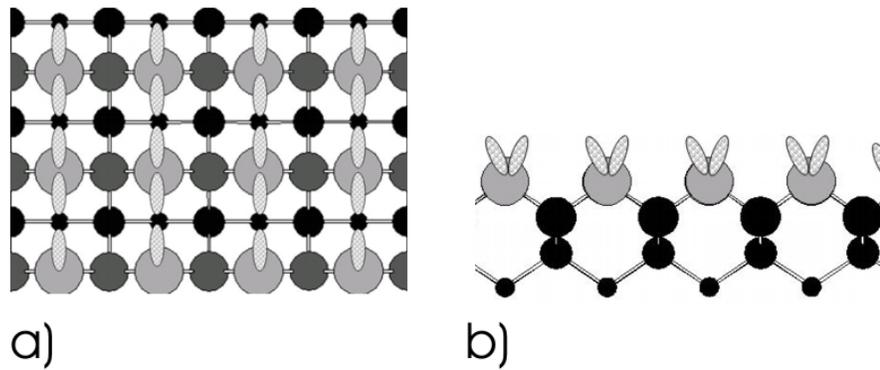


Abbildung 3.1: a) Ideale p(1x1) Si(001) Oberfläche. Hellgraue Atome sind die Oberflächenatome, die gemusterten Ellipsen sind die freien Bindungen. Die tieferliegenden Atome sind dunkelgrau und schwarz und je nach Tiefe kleiner gezeichnet. b) Seitenansicht

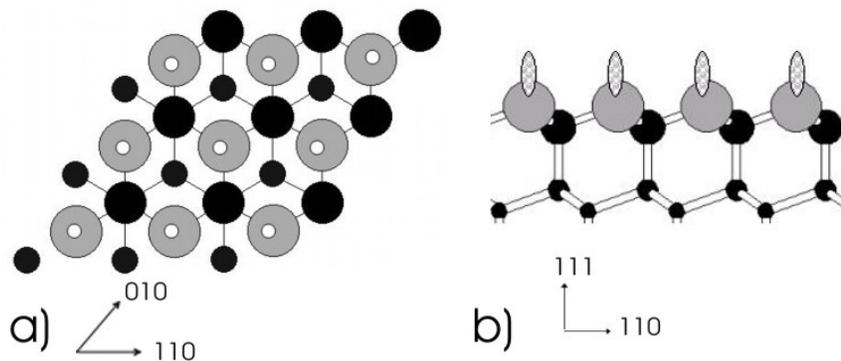


Abbildung 3.2: a) Ideale p(1x1) Si(111)-Oberfläche. Die grauen Atome sind die Oberflächenatome, die weissen Kreise sind die freien Bindungen. b) Seitenansicht, die gemusterten Ellipsen sind die freien Bindungen.

Die Si(113) Oberfläche kann als gestufte Mischung aus (001) und (111) Oberflächen betrachtet werden. Dabei ist die Stufengröße minimal und die Einheitszelle der ideal terminierten Oberfläche zeigt eine freie Bindung analog der (111) Fläche und zwei freie Bindungen wie bei der (001) Fläche (siehe Abb. 3.3). Weil keine Schraubenachsen parallel oder senkrecht zu dieser Oberfläche stehen treten keine Rotationsdomänen auf. Dies erweist sich als Vorteil für das Wachstum von Halbleiterschichten.

Durch die freien Bindungen bei ideal terminierten Oberflächen entsteht eine hohe Oberflächenenergie. Diese wird durch Bildung von neuen Bindungen der Ober-

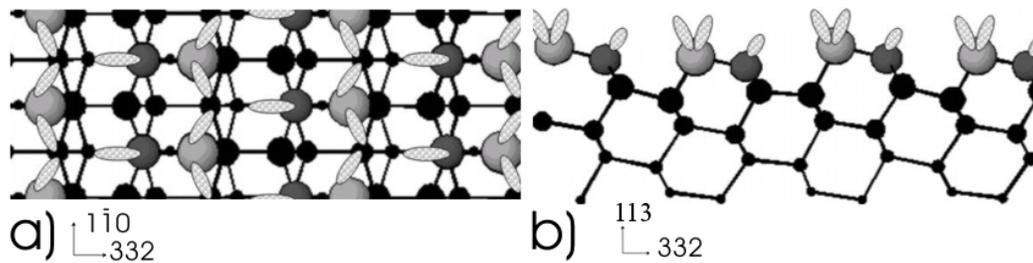


Abbildung 3.3: a) Ideale $p(1 \times 1)$ Si(113) Oberfläche. Die hellgrauen und dunkelgrauen Atome sind die Oberflächenatome, die gemusterten Ellipsen die freien Bindungen. (Hellgraue Atome, analog zu Si(001), zwei freie Bindungen und dunkelgrau eine freien Bindung wie bei Si(111)). Die tieferliegenden Atome sind schwarz und je nach Tiefe kleiner gezeichnet. b) $p(1 \times 1)$ Si(113) Seitenansicht aus Richtung [100]

flächenatome und damit einer neuen Anordnung der Atome reduziert. Die resultierenden Rekonstruktionen werden zum Verständnis dargestellt.

3.3 Rekonstruktionen der Oberflächen

Die bekannteste Rekonstruktion auf Silizium ist die (2×1) Rekonstruktion (Abb. 3.4), die bei der (001) Fläche auftritt. Dabei verbinden sich zwei ungesättigte Bindungen mit jeweils zwei Elektronen. Es bilden sich lange Reihen von Dimeren auf der Oberfläche. Die Gitterkonstante senkrecht zu den Dimerreihen verdoppelt sich.

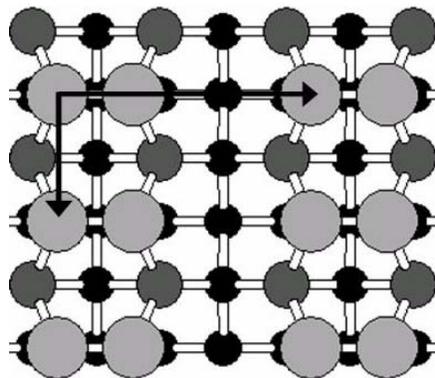


Abbildung 3.4: (2×1) Rekonstruktion der Si(001)Oberfläche. Die Pfeile kennzeichnen die (2×1) Einheitszelle. Atombezeichnungen wie bei Abb. 3.1

Weitaus komplexere Strukturen bilden sich auf Silizium (111). Wird bei Raum-

temperatur ein Siliziumkristall entlang seiner Spaltfläche (111) gebrochen, bildet sich spontan ebenfalls eine (2x1) Struktur. Diese Struktur wandelt sich nach Erhitzen in die bekannte (7x7) Rekonstruktion um. Das Erhitzen auf über 400°C ist notwendig, weil die Einheitszelle der (7x7) Rekonstruktion vier Atome mehr benötigt, als das Volumen in einer Fläche dieser Größe besitzt. Die Aktivierungsenergie für Diffusion an Stufen und Kanten ist bei einer Temperatur von mindestens 400°C erreicht. Diese Rekonstruktion bleibt stabil bis zu einer Temperatur von $T \geq 830^\circ\text{C}$. Dann geht sie reversibel in eine (1x1) Phase über.

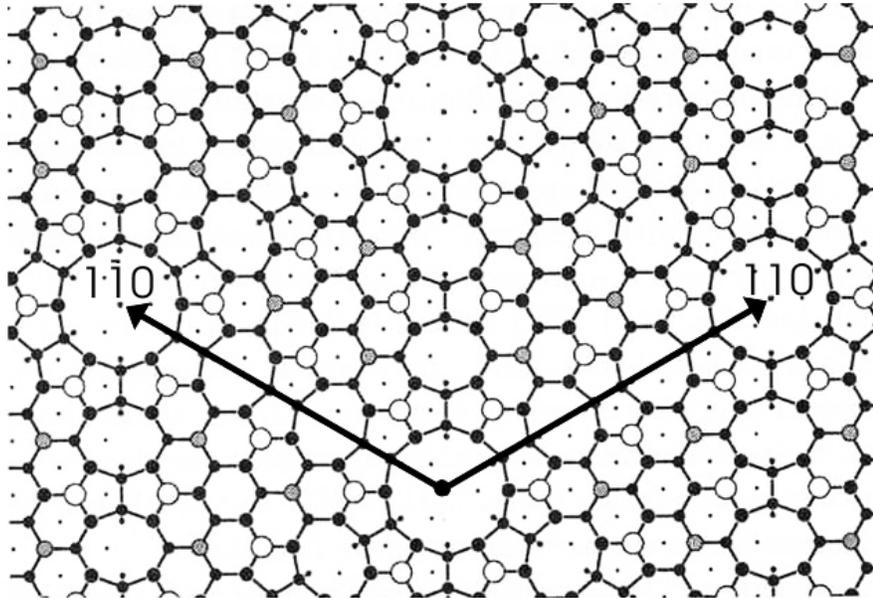


Abbildung 3.5: (7x7)Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche aus [13]. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die (7x7) Einheitszelle. Die höchsten Atome sind weiss, dreifach koordinierte Atome sind grau und vierfach koordinierte Atome schwarz. In der rechten Hälfte der Zelle tritt ein Stapelfehler auf mit der Folge CcAa/C+ ,während in der linken Hälfte die Stapelfolge mit CcAaB+ eingehalten wird.

Die hexagonale Einheitszelle der (7x7) Rekonstruktion enthält eine Lücke an der Ecke der Einheitszelle. Um diese sind 12-er Ringe aus Atomen angeordnet. Entlang der Kanten sind jeweils 6 Adatome angeordnet. Diese bilden 3 Dimerpaare. Weitere 12 Adatome sind im Inneren der Einheitszelle verteilt. Ein weiteres Kennzeichen ist die Bildung eines Stapelfehlers in einer Hälfte der Einheitszelle. Daher wird diese Rekonstruktion als Dimer-Adatom-Stacking-Fold (kurz =DAS) bezeichnet [14, 15].

Die Rekonstruktionen der (113) Oberfläche zeichnen sich durch die Besetzung von speziellen Zwischengitterplätze unterhalb der oberen Schicht aus. Die stabile

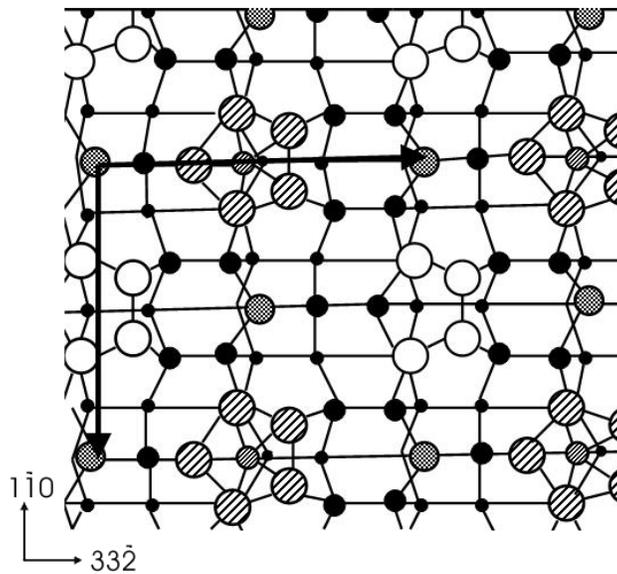


Abbildung 3.6: (3×2) Rekonstruktion der Si(113)-Oberfläche. Die Adatome sind grau, Atome der Tetramere weiss und die der Pentamere gestreift. Die Pentamere werden durch ein Tetramer und ein erhöhtes Atom auf einem Zwischengitterplatz (fein gestreift) gebildet. Weitere Atome sind schwarz gezeichnet. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die (3×2) Einheitszelle.

Überstruktur bei Raumtemperatur ist die (3×2) Struktur. Bei höheren Temperaturen ändert sich diese reversibel in eine (3×1) Struktur. Eine Studie [16] zur detaillierten Strukturbestimmung wurde von Y. Mizuno et al. mit Oberflächenröntgenbeugung durchgeführt. Im folgenden ist das Modell von Dąbrowski et al. [13] beschrieben. Die Oberflächenatome, welche zwei ungesättigte Bindungen analog zur (001) Fläche besitzen dimerisieren mit der übernächsten Reihe und bilden Pentamere. Die übriggebliebenen Adatome werden gekappt und bauen sich unter jedem zweiten Pentamer auf einen Zwischengitterplatz ein. Diese Anordnung wird auch als AID (Adatom Interstitial Dimer) bezeichnet (siehe Abb. 3.6). Die (3×1) Struktur ist die Hochtemperaturphase der (3×2) Struktur mit ungeordneter Besetzung in dem Untergitter der Zwischengitterplätze. Sind diese nicht mehr bei jedem zweiten Tetramer, sondern statistisch besetzt, so ergibt sich eine (3×1) Struktur. Um das Verständnis über dynamische Effekte zu erweitern und eventuell auch kontrollierbare Zwischengitterbesetzungen herzustellen, ist Si(113) mit dieser Rekonstruktion von Interesse. Ein weiteres interessantes Phänomen ist die Dissoziation von O_2 -Molekülen zu atomarem Sauerstoff an der Oberfläche [13].

Kapitel 4

Beugung an Kristalloberflächen

4.1 Röntgenbeugung

Ein großer Anteil dieser Arbeit umfasst die Strukturanalyse einer dünnen Oxidschicht auf Silizium durch Oberflächenröntgenbeugung. Bei der Oberflächenröntgenbeugung steht im Vergleich zur Beugung am Volumen nur eine geringe Anzahl von Oberflächenatomen zur Wechselwirkung mit der Strahlung zur Verfügung. Der Streuquerschnitt der Röntgenphotonen an Elektronen ist ebenfalls sehr klein. Daher sind erst seit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung, welche sich durch hohe Brillanz und Intensität auszeichnet, die Oberflächenstrukturanalysen von dünnen Schichten durchführbar.

Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Röntgenphotonen mit der Probe ist eine Beschreibung durch die kinematische Näherung möglich, was ein Vorteil gegenüber der Beugung mit Elektronen ist. Bei idealen Kristallen, wie den in den Versuchen als Substrat verwendeten Siliziumkristallen, ist die kinematische Näherung streng genommen nicht anwendbar. Da die Braggreflexe jedoch nur zur Justierung des Kristalls genutzt werden und die Struktur bekannt ist, ist eine Analyse der Bragg-Punkte nicht notwendig. Für die Strukturanalyse an Oberflächen kann die kinematische Näherung angewandt werden.

Die Beugung an Oberflächen kann mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung durch Aufsummieren der individuellen Beiträge aller Elektronen im Kristall erfolgen [17]. Dazu erfolgt zuerst die Betrachtung der Beugung einer Welle am einzelnen Elektron. Eine Welle mit der Amplitude A_0 und dem Wellenvektor k wird an einem Elektron am Ort r gebeugt.

Die gebeugte Welle hat bei einem Abstand r vom Elektron, folgende Amplitude A_e :

$$A_e = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} p^{1/2} e^{-iqr} \quad (4.1)$$

Dabei ist p der Polarisationsfaktor und q der Impulsübertrag des Streuprozesses. q ist definiert mit $|q| = |k_1 - k|$, wobei k der Wellenvektor des einfallenden Strahles und k_1 der Wellenvektor des ausfallenden Strahles ist. Bei elastischer Streuung gilt $|k_1| = |k| = (\frac{2\pi}{\lambda})$, wobei λ die Wellenlänge ist. Die Braggsche Gleichung kann daraus abgeleitet werden:

$$|q| = 2|k| \sin \frac{2\theta}{2} \quad (4.2)$$

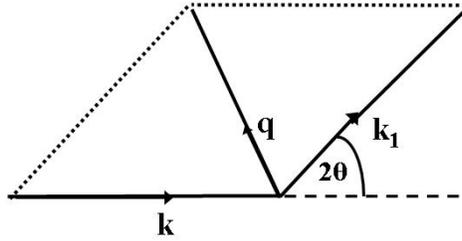


Abbildung 4.1: Impulsübertrag zwischen des einfallenden ($|k|$) und des ausfallenden ($|k_1|$) Wellenvektors. Der Impulsübertrag $|q|$ ist $|k_1 - k|$

Nun kann die Streuung am einzelnen Atom ausgewertet werden. Eine Amplitude (A_a) einer an einem einzelnen Atom bei r gestreuten Welle kann durch die kinematische Näherung als Summe der einzelnen unabhängigen Beiträge der einzelnen Elektronen berechnet werden. Stellt man nun die Elektronen eines Atoms als Dichteverteilung $\rho(r')$ der Ladung dar, erhält man folgende Integration:

$$A_a = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} p^{1/2} \int e^{-iqr'} \rho(r') d^3 r' \quad (4.3)$$

Dabei ist die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung $\rho(r')$ der Atomformfaktor f_0 :

$$f_0(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') e^{iqr'} d^3 r' \quad (4.4)$$

Die Atomformfaktoren $f_j(q)$ können aus den International Tables of Crystallography [18] entnommen werden.

Für die Streuamplitude ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$A_a = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} p^{1/2} f_0(q) e^{iqr} \quad (4.5)$$

Aus dieser Streuamplitude eines einzelnen Atoms kann nun wiederum die Berechnung einer Einheitszelle mit N_e Atomen am Ort r_j mit dem dazugehörigen Atomformfaktor f_j erfolgen. Die so erhaltene Summe wird als Strukturfaktor F einer Einheitszelle bezeichnet. Der Strukturfaktor $F(q)$ einer Einheitszelle eines Kristalles mit N_e Atomen wird daher beschrieben als:

$$F(q) = \sum_j^{N_e} f_j(q) e^{iqr_j} \quad (4.6)$$

Thermische Schwingungen und die daraus resultierende Abweichungen $\langle u_j^2 \rangle$ aus den idealen Atompositionen werden mit einem Temperaturfaktor, dem Debye-Waller Faktor B_j berücksichtigt.

$$B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \quad (4.7)$$

Zusätzlich kann auch noch ein Besetzungsfaktor θ_j eingesetzt werden, welcher die statistische Besetzung einer Atomposition berücksichtigt. Der Strukturfaktor berechnet sich dann:

$$F(q) = \sum_j^{N_e} \theta_j e^{B_j \frac{q^2}{4\pi^2}} f_j(q) e^{iqr_j} \quad (4.8)$$

Die Streuamplitude (A_e) einer Einheitszelle folgt dann aus den Gleichungen 4.6, 4.7 und 4.8:

$$A_e = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} p^{1/2} \sum_{j=1}^{N_e} \theta_j e^{B_j \frac{q^2}{4\pi^2}} f_j(q) e^{iqr_j} = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} p^{1/2} F(q) \quad (4.9)$$

Um nun die Streuamplitude (A_k) eines Kristalles zu berechnen, wird über die Anzahl der Einheitszellen $N_{K_{1,2,3}}$ entlang aller drei Gittervektoren a_1, a_2, a_3 summiert.

Für die Streuamplitude des Kristalles ergibt sich dann:

$$A_k = A_0 \frac{e^2}{mc^2 r} F(q) \sum_{j_1=0}^{(N_1-1)} \sum_{j_2=0}^{(N_2-1)} \sum_{j_3=0}^{(N_3-1)} e^{iq(j_1 a_1 + j_2 a_2 + j_3 a_3)} \quad (4.10)$$

Im Experiment ist r der Abstand zum Detektor, A_0 die Amplitude der einfallenden Welle und $\frac{e^2}{mc^2 R}$ der klassische Elektronenradius. Die Gleichung 4.6 stellt die Strukturamplitude der Einheitszelle dar.

Die aus dem Experiment erhaltenen Intensitäten sind proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude. Das Betragsquadrat der Summen aus j_1 , j_2 und j_3 aus der Gleichung 4.10 liefert die jeweils zugehörige N-Spalt-Interferenzfunktion:

$$|S_{N_i}(qa_i)|^2 = \left| \sum_{j_i}^{N_i-1} e^{iq a_i j_i} \right|^2 = \frac{\sin^2 1/2 N_i q a_i}{\sin^2 1/2 q a_i} \quad (4.11)$$

Die gestreute Intensität $I(q)$ ergibt sich aus den Gleichungen 4.10 und 4.11 zu:

$$I_s(q) = A_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} |F(q)|^2 \frac{\sin^2(1/2 N_1 q_1 a_1)}{\sin^2(1/2 q_1 a_1)} \frac{\sin^2(1/2 N_2 q_2 a_2)}{\sin^2(1/2 q_2 a_2)} \frac{\sin^2(1/2 N_3 q_3 a_3)}{\sin^2(1/2 q_3 a_3)} \quad (4.12)$$

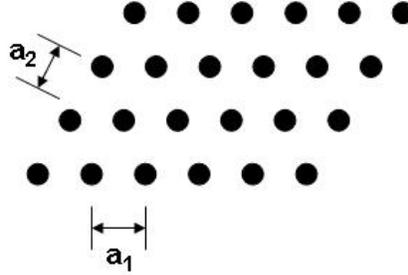


Abbildung 4.2: 2-Dimensionale Anordnung von Atomen an den Positionen $R=j_1 a_1 + j_2 a_2$ wobei $j_1=1\dots N_1$, $j_2=1\dots N_2$. a_1 und a_2 sind die Vektoren entlang der Atomreihen.

Der Term:

$$\frac{\sin^2(1/2 N_1 q_1 a_1)}{\sin^2(1/2 q_1 a_1)} \frac{\sin^2(1/2 N_2 q_2 a_2)}{\sin^2(1/2 q_2 a_2)} \frac{\sin^2(1/2 N_3 q_3 a_3)}{\sin^2(1/2 q_3 a_3)} \quad (4.13)$$

aus der Gleichung 4.12 wird als Gitterfunktion bezeichnet. Geht die Zahl N der Einheitszellen gegen unendlich, ergibt sich eine periodische Folge von Dirac'schen

Deltafunktionen mit einem Abstand von $q = 2\pi m/a_i$.

Die Lauebedingungen müssen dann in allen drei Dimensionen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} qa_1 &= 2\pi h \\ qa_2 &= 2\pi k \\ qa_3 &= 2\pi l \end{aligned} \tag{4.14}$$

h, k, l sind die Millerschen Indizes, welche für ein Maximum an Intensität ganzzahlig sein müssen, wobei Strukturfaktor $F(q)$ ungleich 0 sein muss. $I_{max}(q)$ ist dann proportional zu $N_1^2 N_2^2 N_3^2$. q kann dabei in Einheiten des reziproken Gitters (a_i^*) beschrieben werden:

$$q = ha_1^* + ka_2^* + la_3^* \tag{4.15}$$

Schreibt man nun die Intensität der Maxima in Abhängigkeit der Millerschen Indizes ergibt sich folgende Gleichung:

$$I(q) \equiv I_{hkl} = \left| \frac{e^2}{mc^2 r} A_0 F(q) (ha_1^* + ka_2^* + la_3^*) N_1 N_2 N_3 \right|^2 \tag{4.16}$$

Geht N_i gegen unendlich, wird die Intensität zwischen den Bragg-Reflexen null.

4.2 Röntgenbeugung an Oberflächen

Im 2-dimensionalen Fall reduziert sich die Gleichung 4.16 auf:

$$I_{2D}(q) = A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} |F(q)|^2 N_1^2 N_2^2 \tag{4.17}$$

Für spezielle Punkte (hk) ist die Intensität dann gegeben durch:

$$I_{hk} = \left| A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} F(j_1 a_1 + j_2 a_2) N_1 N_2 \right|^2 \tag{4.18}$$

Weil die Lauebedingungen in der Ebene der Monolage erfüllt sind, kann man eine kontinuierliche Intensität entlang der l -Richtung im reziproken Raum beobachten (siehe Abb.4.3a). Diese Intensitäten werden als reziproke Gitterstäbe bezeichnet.

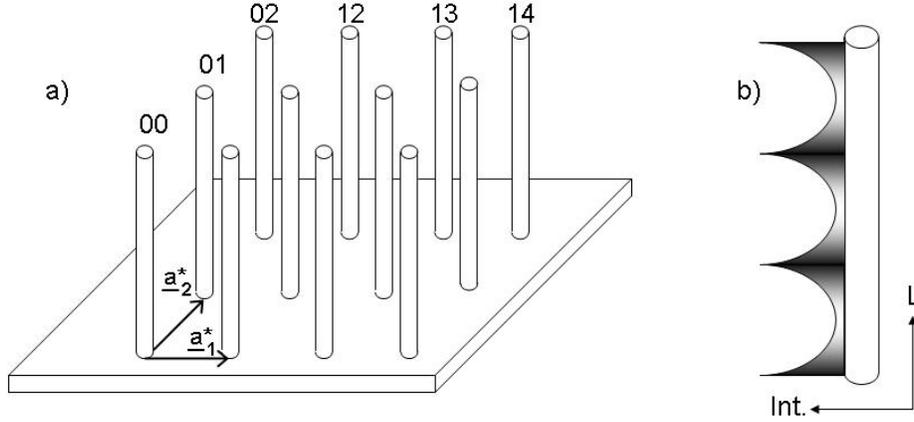


Abbildung 4.3: a) Reziproker Raum einer idealen periodischen Anordnung einer Monolage von Atomen b) Idealer Intensitätsverlauf entlang eines Gitterstabes mit Volumenanteil ohne Oberflächenrekonstruktion oder Adsorbat.

Bei einem halbumendlichen Kristall mit nicht relaxierter und nicht rekonstruierter Oberfläche läßt sich der Abbruch der Elektronendichteverteilung in der dritten Dimension durch Multiplikation der Elektronendichteverteilung des Volumenkristalls ($\rho(z)$) mit einer Stufenfunktion $h(z)$ berücksichtigen.

Die Amplitude der Streuung ist dabei proportional zu der Fouriertransformierten der Faltung von ($\rho(z)$) und $h(z)$. Anhand des Faltungstheorems muß die Streuamplitude auch proportional zu der Faltung der Fouriertransformierten von ($\rho(z)$) und $h(z)$ sein. Die δ -Funktion und i/q_z sind die zugehörigen Fouriertransformierten. Unter Vernachlässigung der Absorption ergibt sich das Betragsquadrat der Gittersumme senkrecht zur Oberfläche folgendermaßen [19]:

$$|S(qa_3)|^2 = \left| \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{iqa_3n_3} \right|^2 = \frac{1}{4\sin^2(1/2qa_3)} \quad (4.19)$$

Zusammen mit der Gleichung 4.17 kann nun die Intensität für die Gitterstäbe I_{CTR} mit folgender Formel berechnet werden:

$$I_{CTR} = A_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} |F(q)|^2 \left| \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=-\infty}^0 e^{iq(j_1 a_1 \hat{r}_1 + j_2 a_2 \hat{r}_2 + j_3 a_3 \hat{r}_3)} \right|^2 \quad (4.20)$$

Daraus folgt nach Gleichung 4.19:

$$I_{CTR} = A_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} |F(q)|^2 \frac{\sin^2(1/2N_1q_1a_1)}{\sin^2(1/2q_1a_1)} \frac{\sin^2(1/2N_2q_2a_2)}{\sin^2(1/2q_2a_2)} \frac{1}{4\sin^2(1/2q_3a_3)} \quad (4.21)$$

Streuung an einem halbbunendlichen Kristalls beinhaltet also eine Änderung der Intensität entlang der Gitterstäbe im Vergleich zur Beugung an einer Monolage.

Die Gitterstäbe enthalten dann zusätzlich Intensitätsmaxima an den Bragg - Punkten des Substratkristalls. In Abb. 4.3b ist der Intensitätsverlaufs eines Gitterstabes einer Oberfläche ohne Rekonstruktion oder Adsorbat dargestellt. Zusätzlich entstehen weitere Intensitätsunterschiede entlang der Gitterstäbe, die durch eine veränderte Anordnung der obersten Schichten erfolgen, also z.B. durch eine Rekonstruktion, eine Relaxation der obersten Schichten oder ein Adsorbat.

Informationen über die Oberflächenrekonstruktion sind in den Intensitäten zwischen den Braggpunkten entlang des Gitterstabes enthalten. Zusätzliche Gitterstäbe können ebenfalls entstehen, wenn das Adsorbat oder die Rekonstruktion die Symmetrie der Oberfläche verändern. Die dort gemessene Intensität stammt dann nur von der Oberfläche. Daher werden diese als Überstrukturgitterstäbe bezeichnet. Die Gitterstäbe, welche Intensität von Oberfläche und Volumen enthalten werden als Grundgitterstäbe (engl.= crystal truncation rod) bezeichnet.

4.3 Beugung langsamer Elektronen

Bei der Beugung mit Elektronen müssen wegen der großen Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe Vielfachstreuungseffekte mit einbezogen werden. Daher wird eine weit aus komplexere Berechnung für die theoretischen Intensitäten benötigt. Für weitere Details sei verwiesen auf [20].

Ausgehend von der Energie- und Impulserhaltung für die LEED-Intensitäten ist die einfallende Energie gleich der Ausfallenden:

$$E(k_0) = E(k) \text{ und } k_{\parallel} = k_{\parallel}^0 + 2\pi g \quad (4.22)$$

k_{\parallel} entspricht der Parallelkomponente des Wellenvektors des gebeugten Strahls und k_{\parallel}^0 entspricht der Parallelkomponente des Wellenvektors des einfallenden Strahls. Die zweite Gleichung beschreibt die Interferenzbedingungen für die Beugung am zweidimensionalen Gitter. Die Beugungsintensitäten sind abhängig von der Wechselwirkung zwischen den Elektronen, den Atomrümpfen und den Valenzelektronen des Kristalles an der Oberfläche. Des weiteren beeinflussen Positionen und die Schwingungen der Atome als Funktion der Temperatur die Intensitäten. Ausgehend von der Annahme, daß alle Atome starr in einem Gitter positioniert

sind, kann die Streuung der Elektronen im Kristallpotential mit folgendem Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p + V_0 \quad (4.23)$$

dabei ist V_0 das innere Potential und $V_p = \sum V_n(r - R_n)$. V_n ist das elektrostatische Potential eines Atoms mit seinem bei R_n positionierten Kern. Der Term $V_n(r - R_n)$ beschreibt das Potential eines einzelnen Atomes. Die Korrelations- und Wechselwirkungseffekte sind beinhaltet. Eine übliche Näherung in Form des Muffin-Tin-Modells wird anschließend für die Elektronenbeugung angewandt. Mit kugelförmigen Sphären um die jeweiligen Atomrümpfe wird ein kugelförmiges symmetrisches Potential angenommen. Das restliche Potential wird als konstant angenommen.

Damit kann nun die Streuung einer ebenen Welle des Wellenvektors k_o eines kugelförmig symmetrischen Potentials angenähert werden:

$$A = (\Theta) \quad e^{ik_0 r} + t(\theta) \frac{e^{ik_0 r}}{r}$$

$\Theta =$ Beugungswinkel
 $r =$ Abstand vom Kern
 $t(\theta) =$ Streuamplitude

(4.24)

Die Streuamplitude wird dann weiterentwickelt in Partialwellen:

$$t(\theta) = 2\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l P_l(\cos\theta)$$

t_l ist dabei:
 $t_l = \frac{\exp(2i\delta_l) - 1}{k_0}$

(4.25)

Die Phasenverschiebung δ_l beschreibt die Streuung des Atomes einer theoretischen LEED-Berechnung. Das innere Potential V_0 entspricht dem konstanten Anteil des Potentials. Es beschreibt die Tatsache, dass die potentielle Energie für Elektronen innerhalb eines Kristalles niedriger ist als im Vakuum. Dies führt zur Brechung an der Grenze und zur Veränderung der Wellenlänge der Elektronen.

Durch die kurze freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern ist eine hohe Oberflächensensitivität gegeben. Die Elektronen in einem Festkörper wechselwirken stark mit Valenzelektronen. Inelastische Plasmonen werden in die Rechnung einbezogen, indem man das innere Potential komplex beschreibt. Der imaginäre Teil

des K-Vektors ist dabei invers proportional zur freien Weglänge, und kann durch experimentelle Daten bestimmt werden. Der Wert des Wellenvektors ist ebenfalls komplex und gegeben durch :

$$k_0 = k + ik' = \sqrt{2(E - V_0 - iV_0')} \quad (4.26)$$

4.3.1 Berechnung der Mehrfachstreuung

Zur Veranschaulichung der Mehrfachstreuung kann die Streuung einer ebenen Welle an zwei Atomen betrachtet werden. Die effektiven Streuamplituden T der beiden Atome 1 und 2 müssen dazu bestimmt werden. Die Beträge setzen sich aus der Einfachstreuung (t) des jeweiligen Atoms zusammen, sowie aus den Mehrfachstreuern (T) des jeweils anderen Atoms, welche sich mit dem Propagator (Ausbreiter, G) ausbreiten und dann an dem Atom gestreut werden (Abb. 4.4). Dies kann mathematisch beschrieben werden als:

$$\begin{aligned} T_1 &= t_1 + t_1 G^{12} T_2 \\ T_2 &= t_2 + t_2 G^{21} T_1 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Der Propagator G wird durch eine Entwicklung des Wellenfeldes in Kugelwellen dargestellt. Auflösung nach den Streuamplituden ergibt:

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t_1 G^{12} \\ -t_2 G^{21} & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

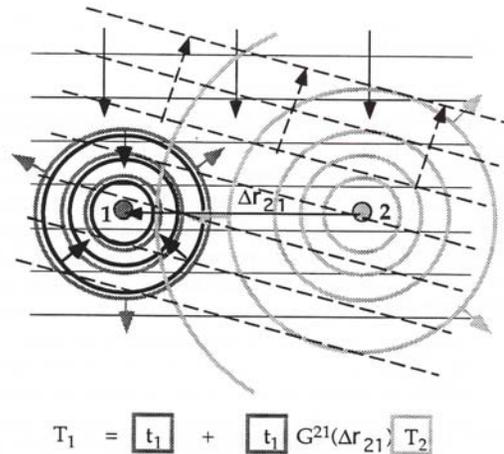


Abbildung 4.4: Mehrfachstreuung an zwei Atomen aus [21]

Die effektive Streuamplitude des kompletten Systems aus 2 Atomen, aus der Streuung der einlaufenden ebenen Welle k_{in} in die auslaufende Welle k_{out} ergibt:

$$T_{LL'} = e^{i(\vec{k}_{in} - \vec{k}_{out})r_1} T_{LL'}^1 + e^{i(\vec{k}_{in} - \vec{k}_{out})r_2} T_{LL'}^2 \quad (4.29)$$

dabei sind L und L' Kugelwellen der Mehrfachstreuung.

Zur Berechnung eines zweidimensionalen periodischen Kristalls wird dieser in planare Schichten aufgeteilt. Dabei werden Substrat und Oberflächenstruktur getrennt. Diese Schichten können mehrere Untergitter enthalten.

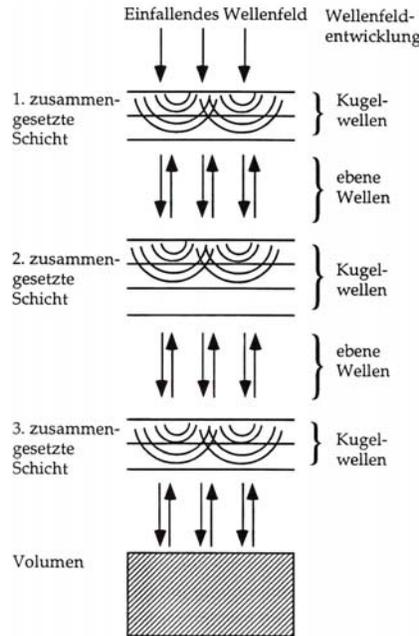


Abbildung 4.5: Elektronenwellenfeld im Kristall aus [21]

Zuerst erfolgt die Berechnung der Streumatrizen für die einzelnen Schichten. Für die Streumatrix einer einzelnen Schicht wird die Funktion des Propagator $G_{lmj,l'm'\mu}^{\mu,j}$ benötigt. Diese beschreibt den Transport einer Elektronenwellen von einem Untergitter μ zum Atom j . Dazu muß über alle Atome des Gitters μ summiert werden.

$$G_{l,l'}^{\mu,j} = e^{i\delta_l^j} \sin(\delta_l^j) 4\pi \sum_{l_1, m_1} a(lm, l'm, l_1 m_1) F_{l_1, m_1}^{\mu j} e^{-ik_g^\pm (\vec{r}_\mu - \vec{r}_j)} \quad (4.30)$$

Diese Funktion hängt von den Atompositionen der benachbarten Einheitszelle und deren Umgebung durch die als Gittersumme F bezeichnete Funktion ab. Der

Ausdruck für die Streumatrizen in Abhängigkeit von der Energie E definiert sich folgender Maßen:

$$M_{g',g}^{\pm\pm}(E) = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{k}_g^{\pm}, \vec{k}_{g'}^{\pm}) \vec{r}_j \quad (4.31)$$

wobei \vec{k}_g^+ eine ebene Welle mit der Ausbreitungsrichtung Volumen und \vec{k}_g^- eine ebene Welle mit der Ausbreitungsrichtung Vakuum ist.

Trotz des formal ähnlichen Ausdrucks ist, im Gegensatz zur kinematischen Theorie, der Atomformfaktor f_j nicht nur von den Streufaktoren des Atoms j , sondern auch von der lokalen Umgebung abhängig.

Das verwendete Strukturprogramm kann den Kristall aus Volumen und mehreren Überstrukturschichten aufbauen. Dabei werden als erstes die Reflexions- und Transmissionmatrizen der einzelnen Schichten ausgerechnet. Die Streumatrizen der Schichten werden dann mit der von Pendry entwickelten Layer-Doubling-Methode (siehe [20] S.169ff.) verbunden. Dabei wird die Streuung zwischen zwei Schichten berechnet. Diese beiden Schichten zusammen werden dann als eine Schicht angenommen, welche dann mit einer weiteren Schicht verknüpft werden kann (siehe Abb. 4.5).

4.3.2 Experimenteller Aufbau

Kommerzielle LEED-Systeme (Abb. 4.6) ermöglichen es, die Beugungsbilder durch einen Fluoreszenzschirm zu betrachten. Mit einer hochempfindlichen CCD Kamera können die Intensitäten der verschiedenen Reflexe mittels eines Steuerungsprogramms aufgezeichnet werden. Eine Hauptkomponente des LEED Systems ist die Elektronenkanone, welche einen parallelen, monoenergetischen Strahl in einem Energiebereich von 20-1000eV liefert. Der durchschnittliche Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von 1 mm auf der Kristalloberfläche. Die Energiebreite liegt bei 0.5eV und wird von der thermischen Energieverteilung der Kathode hervorgerufen. Der Emissionsstrom liegt im Bereich von $1\mu\text{A}$.

Als weitere wesentliche Komponente ist das Detektorsystem anzusehen. Normalerweise verlassen die Elektronen die Driftröhre und treffen mit der gewählten Energie eV auf die Oberfläche der Probe. Die rückgestreuten Elektronen passieren ein System von hemisphärisch konzentrischen Gittern und treffen dann auf den Fluoreszenzschirm. Um das ablenkende Erdmagnetfeld zu kompensieren, werden Helmholtzspulen zur Kompensation aufgebaut.

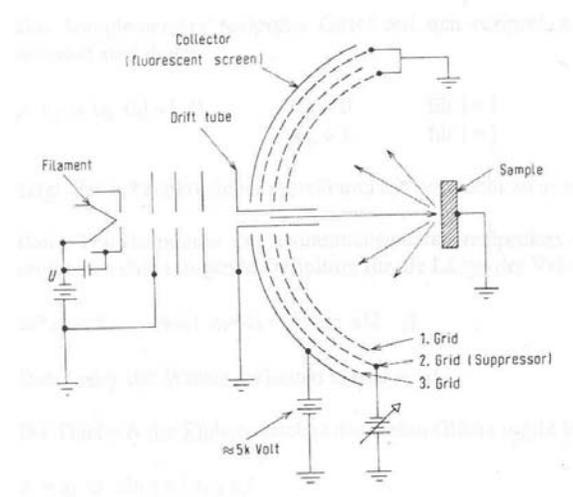


Abbildung 4.6: LEED Apparatur Anordnung aus [22]

Kapitel 5

Spektroskopie und Mikroskopie

5.1 Auger Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie stellt ein Teil des weiten Feldes der sekundären Elektronenenergie-Spektroskopie dar. Sie beschäftigt sich mit der Analyse des gesamten sekundären Elektronenenergie-Spektrums. Die Sekundärelektronen, die durch Elektronenbeschuss erzeugt werden, werden dabei energetisch analysiert um die Energieverteilung $N(E)$ zu erhalten.

Die Auger-Elektronenspektroskopie ermöglicht über charakteristische Übergangsenergien die Identifizierung von Elementen, welche mehr als 5 Elektronen besitzen, und ist sehr oberflächensensitiv. Die $N(E)$ Kurve beinhaltet die chemische Information und kann auch verschiedene chemische Umgebungen aufzeigen. Der Anteil des Energiespektrums, welcher vom Valenzband des Festkörpers stammt, spiegelt dabei die Bandstruktur und die Elektronendichteverteilung wieder.

5.1.1 Der Auger-Prozess

Der Auger-Prozess kann folgendermaßen beschrieben werden:

Durch das Emittieren eines Elektrons aus einer inneren Schale eines Atoms, wird dieses ionisiert. Um zu seinem elektronischen Grundzustand zurückzukehren, besetzt ein Elektron aus einem höheren Grundzustand das freigewordene Energieniveau. Die freigesetzte Energie kann dabei als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert werden oder aber sie wird an ein zweites Elektron transferiert, welches das Atom dann mit einer speziellen kinetischen Energie verlässt. Dieser Transfer und das darauffolgende Austreten eines Elektrons mit spezieller Energie wird als Auger-Prozess bezeichnet.

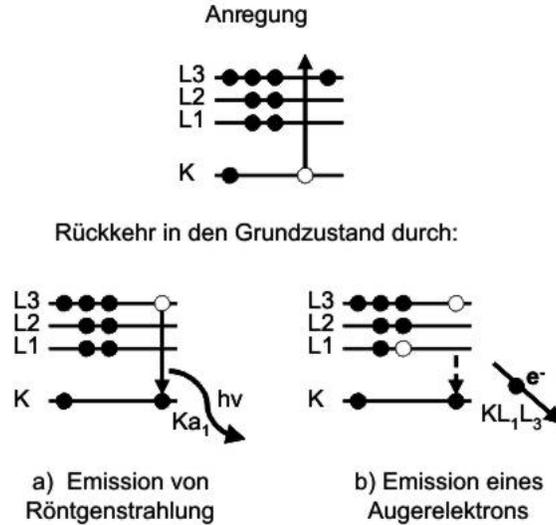


Abbildung 5.1: Entstehung einer Röntgenstrahlung oder einer Emission eines AES Elektrons nach Ionisierung eines Atoms

Ein freigewordenes Energieniveau kann durch verschiedene Elektronen aus höheren Schalen besetzt werden. Die Energie ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen der ursprünglichen Schale des Elektrons und dem freigewordenen Energieniveau, welches das Elektron besetzt.

Im Beispiel von Abb. 5.1 wird das freie Energieniveau einer K-Schale von einem Elektron aus der L_1 -Schale besetzt. Die freigewordene Energie wird von dem Elektron L_3 zum Verlassen des Atoms genutzt. Der dargestellte Übergang wird daher als Auger- KL_1L_3 Übergang bezeichnet.

Die vielfältigen Emissionslinien der verschiedenen Elemente, alle möglichen Intensitäten und Energien sind bei diesem Prozess abhängig von der Anzahl der möglichen Übergänge. Bei den gezeigten KLL Schalenübergängen gibt es verschiedene Möglichkeiten, weitere drei Übergänge können experimentell noch beobachtet werden, welche aufgrund der elektronischen Konfiguration entstehen können. Die Art der Übergänge können werden klassifiziert nach [23]:

Primär angeregte Schale	Elemente mit Atomzahl Z
K	3(Li) bis 13(Al)
L	11(Na) bis 35(Br)
M	19(K) bis 70(Yb)
N	39(Y) bis 94(Pu)

Ein weiterer Einfluss auf das Augerspektrum ist durch die Bindungen der Atome untereinander gegeben. Dabei muss das Valenzband mit delokalisierten elektro-

nischen Zuständen und einer definierten Energiebreite betrachtet werden.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendete Silizium muss das LMM Spektrum durch ein LVV Spektrum ersetzt werden (V steht hierbei für Valenzband). Bei Ionisation wird das entstandene Loch durch ein Elektron aus dem Valenzband aufgefüllt und ein weiteres Elektron aus dem Valenzband wird ins Vakuum emittiert.

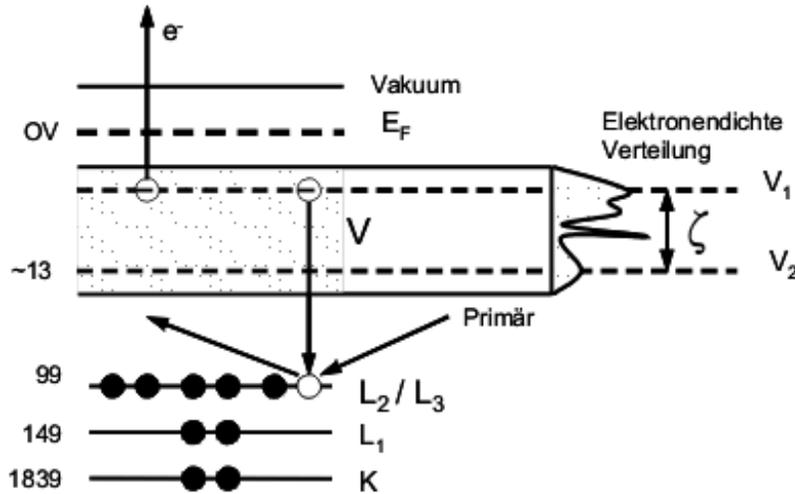


Abbildung 5.2: Energieniveau Diagramm bei einem AES-Prozess auf Silizium nach [24]

Betrachtet man das Energieniveau Diagramm aus Abb. 5.2 kann die kinetische Energie abgeschätzt werden. Die freigewordene Energie beträgt genau $E_{L_{2,3}} - E_{v1}$. Trotzdem verbraucht auch das Elektron, welches das Atom verlässt, eine bestimmte Energie dafür, welche als $E_1' (\approx E_{v1})$ angenommen wird. Daraus folgt folgende Formel zum Berechnen der freigewordenen Energie:

$$E_{L_{2,3}} - E_{v1} - E_1' \quad (5.1)$$

In dieser Arbeit wurde im wesentlichen eine Auswertung zur Bestimmung der Bindungsänderungen der Elemente durchgeführt. Allerdings kann auch die Anzahl eines Elementes auf der Oberfläche über die Intensität der Augerelektronen bestimmt werden. Die Intensität der Peaks eines bestimmten Elementes ist im wesentlichen abhängig von der Intensität des Primärstroms. Ein weiterer Faktor

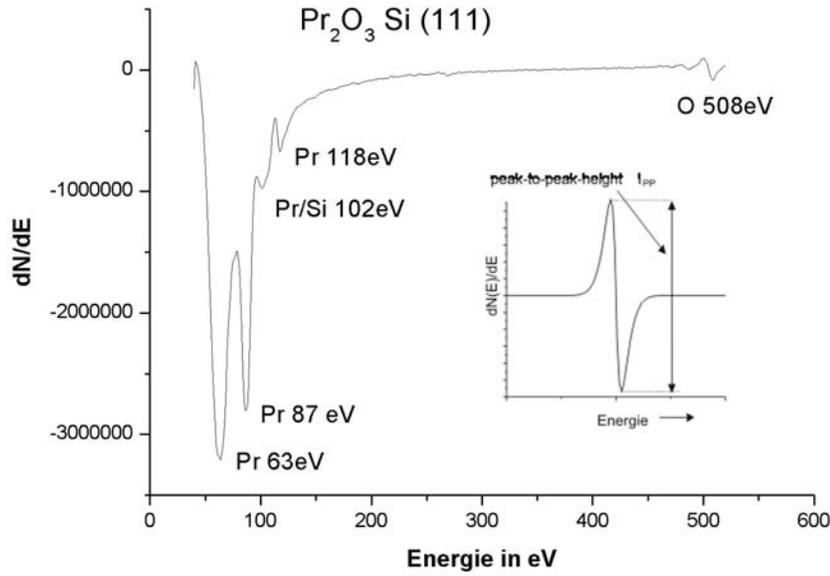


Abbildung 5.3: a) Differenziertes Spektrum dN/dE von Pr_2O_3 auf Si (111) b) Auswertung durch Peak-zu-Peak-Höhen aus [25]

ist die Dämpfung durch inelastische Streuprozesse. Zusätzlich müssen apparative Einflüsse wie der Einstrahlwinkel und der Abstand zur Probe einbezogen werden. Die erwartete Intensität I_a kann also bestimmt werden durch:

$$I_A \propto I_0 \int_0^\infty N_A(z) e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFW}(E_A) \cos(\theta)}} dz \quad (5.2)$$

wobei I_0 der Primärstrom und I_A die Intensität der Augerpeaks ist. θ ist der Winkel zwischen dem Analysator und der Oberflächennormalen. Die Dämpfung durch inelastische Streuprozesse wird durch den Term $e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFW}(E_A) \cos(\theta)}}$ als f_z (z =Abstand) zwischen Probe und Analysator beschrieben. E_A ist die Energie der Augerelektronen und λ_{IMFW} die inelastische freie Weglänge.

Durch den genutzten Manipulator ist weder der Abstand noch der θ Winkel genau bestimmbar. Die Probe kann an unterschiedlichen Stellen getroffen werden. Die Neigung der Probe wird gegebenenfalls im Verlauf eines Versuches mehrfach verändert. Daher erfolgt die übliche Methode zur quantitativen Auswertung über relative Intensitätsverhältnisse der einzelnen Augerpeaks zu einander. Diese können mit geeichten Standards verglichen werden. Mit den moderneren CMA-Analysatoren kann die Ableitung des Stroms $\frac{\partial I_a(E)}{\partial E}$ gemessen werden. Diese ist proportional zur Ableitung der Verteilung des jeweiligen Elements $\frac{\partial N_a(E)}{\partial E}$. Diese ist wiederum proportional zu der Peak-zu-Peak-Höhe (Bild 5.3) in der differen-

zierten Darstellung des Augerspektrums:

$$I_a(E) \propto N_a(E) \rightarrow \frac{\partial I_a(E)}{\partial E} \propto \frac{\partial N_a(E)}{\partial E} \propto \text{Peak} - \text{zu} - \text{Peak} - \text{Höhe} \quad (5.3)$$

Zum Vergleich der Intensitäten im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Bezug zur Auswertung der Daten genutzt. In Abb. 5.3 ist ein differenziertes Spektrum von Pr_2O_3 auf Si(111) zu sehen und es wird schematisch die Auswertung der Peak zu Peak Höhe gezeigt.

5.1.2 Geräteausstattung und Messtechnik

Zur Anregung der Elektronen ist prinzipiell jederlei Strahlung möglich, welche auch die inneren Schalen der Atome ionisieren kann. Standard ist die Anregung durch Elektronen, allerdings ist es prinzipiell auch möglich eine Anregung durch Röntgenstrahlung hervorzurufen, daher können AES-Elektronen auch mit XPS detektiert werden.

Die benutzte Elektronenkanone (Abb. 5.4) mit fokussierenden und beugenden Elektroden kann einen Strahl von mehr als 5 keV erzeugen. Normalerweise wird bei einer Energie von 3 KeV gemessen. Je nach Einfallswinkel kann der Ertrag an Augerelektronen von den oberen Lagen variieren. Nähert sich der Winkel einem streifenden Einfall, dringt der Strahl immer weniger in das Substrat ein und regt mehr Oberflächenatome an. Unter 6° fällt der Ertrag allerdings aufgrund der Oberflächenrauigkeit wieder.

Der in der AES-Anlage eingebaute Zylinderanalysator (Abb. 5.5) wird als DP-CMA (=Double Pass Cylindrical Mirror Analyser) bezeichnet. Er benutzt ein elektrisches Feld, um jeweils nur Elektronen einer bestimmten Energie messen zu können. Die rückgestreuten Elektronen werden durch mehrere Zylinder gebeugt und auf die Achse fokussiert. Gescannt wird das Potential des äusseren Zylinders, welches dann die Energieverteilung angibt. Die Transmission variiert abhängig von E_0 , daher ist die Verteilungableitung nicht $N(E)$, sondern $EN(E)$. Der Transmissionsgrad ist der wichtigste Parameter eines AES-Analysators, weil das Quellgebiet (fokussierter Strahl auf der Oberfläche) bei der Messung immer deutlich kleiner ist als das Aufnahmegebiet des Analysators. Das an der Anlage benutzte Double Pass CMA hat zwar einen etwas geringeren Transmissionsgrad als das einfache CMA, besitzt jedoch eine wesentlich höhere Auflösung und kann auch für XPS genutzt werden.

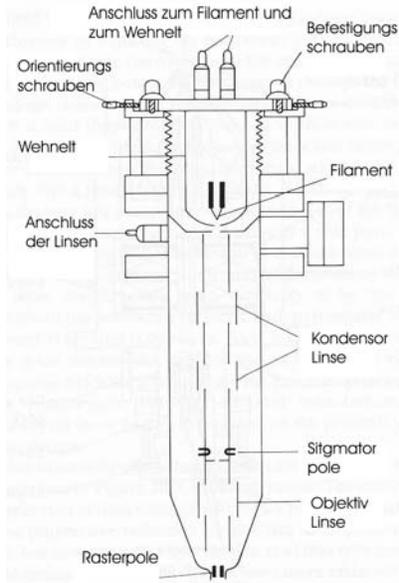


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau einer Elektronenkanone aus [25]

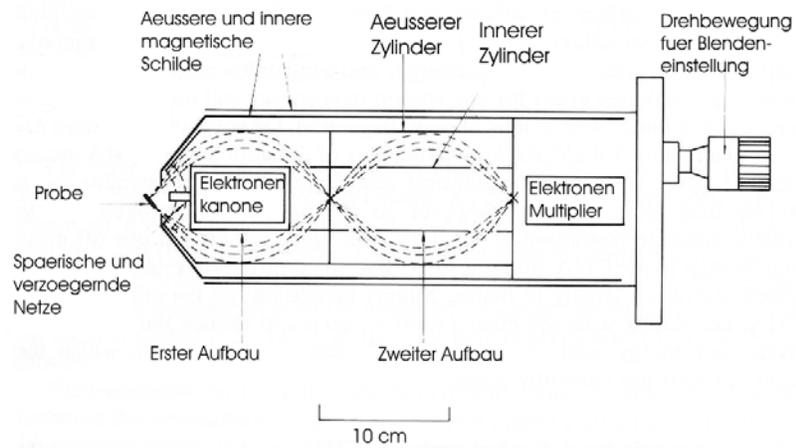


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau eines zweifachen Spiegelanalysators für AES aus [25]

5.2 Rasterkraftmikroskopie

5.2.1 Aufbau des Rasterkraftmikroskopes

Das Rasterkraftmikroskop wird für nicht leitende Materialien eingesetzt. Die in dieser Arbeit verwendeten Gerte konnten eine Auflösung von $0.5 \mu\text{m}$ erreichen. Die Probenoberfläche wird mit einer scharfen Spitze, befestigt an einer Blattfeder, zeilenweise abgetastet. Mit einer Spitze mit geringerem Radius als 20 nm sind hochauflösende Messungen möglich. Die Probe wird auf einer Rastereinheit fixiert. Diese wird dann durch eine Piezokeramik im Nanometerbereich positioniert (siehe Abb. 5.6).

Die Höhenunterschiede in der Topographie führen zu einer Auslenkung der Blattfeder. Diese wird mit einem Abstandsdetektor gemessen. Dies erfolgt mit einem Laser, der unter einem bestimmten Winkel auf die Oberseite der Feder gerichtet wird. Der dort fixierte Reflektor führt den Laserstrahl über weitere Spiegel auf einen Segmentdetektor. Ist der Laser korrekt justiert, trifft er alle Segmente gleichmäßig.

Bewegt man die Spitze über eine Oberfläche hinweg, so bewegt sich der Re-

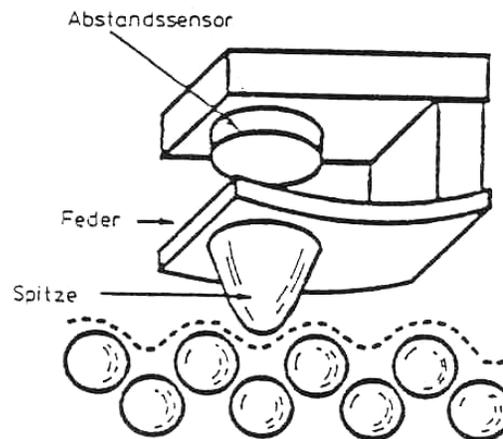


Abbildung 5.6: Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops aus [26]

flektor an der Oberseite mit. Kleinste Unebenheiten können über die Winkelveränderungen, mit welchen der Laserstrahl am Detektor ankommt, festgestellt werden. Durch Projektion kann man daher geringste Niveauunterschiede detektieren (Lichtanzeiger- oder Spiegelgalvanometerprinzip).

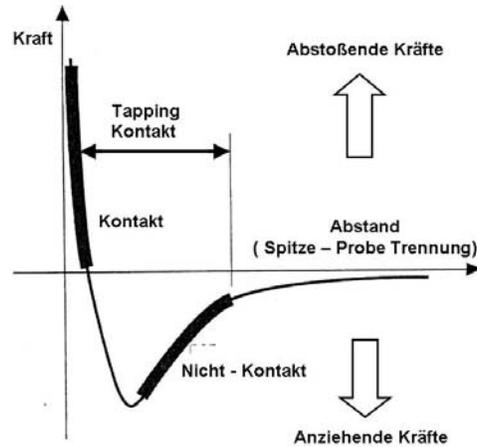


Abbildung 5.7: Interatomare Kräfte zwischen Spitze und Probe als Funktion des Abstands

5.2.2 Messmethoden des Rasterkraftmikroskopes

Bei der Rasterkraftmikroskopie gibt es eine Vielzahl von Betriebsmoden, mit welchen man jeweils spezifisch die Eigenschaften einer Probe, wie Topographie, Steifheit und Adhäsion bestimmen kann. Die wichtigsten werden im weiteren kurz angeführt. Sie sind jeweils von unterschiedlichsten Wechselwirkungskräften beeinflusst, welche in Abb. 5.7 dargestellt sind.

Konstanter-Höhen-Modus Die Spitze wird ohne weitere Nachregelung über die Probe gerastert. Die Auflagekraft der Spitze verändert sich dann abhängig von der Topographie der Probe. Diese Methode ist für glatte Oberflächen, zur Abbildung von Gittern geeignet, für empfindliche Proben oder Proben mit großem Unterschied in Z-Richtung jedoch nicht, da diese leicht beschädigt werden können.

Kontakt-Modus Die Spitze wird der Topographie der Probe so nachgeführt, dass die Auslenkung der Blattfeder und die Auflagekraft der Spitze auf der Probe immer konstant gehalten wird.

Nicht-Kontakt-Modus Der Nicht-Kontakt-Modus ist eine von mehreren Techniken, bei welchen die Blattfeder zu Vibration angeregt wird. Der Abstand zur Probe liegt zwischen einigen 10 bis 100 Å. Die eingesetzte Kraft zwischen Probe und der Spitze beträgt im Allgemeinen unter 10^{-12} N und es kommt normalerweise zu keinem Kontakt zwischen der Probe und der Spitze.

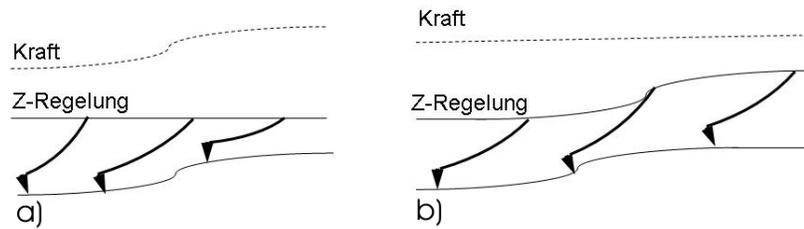


Abbildung 5.8: a) Konstanter-Höhen-Modus. Die Z Position des Blattfederhalter wird nicht nachgeführt. Die Kraft variiert in Abhängigkeit zur Topographie. b) Kontakt-Modus. Die Blattfeder wird der Topographie nachgeführt. Die Auflagekraft bleibt daher konstant.

In diesem Modus vibriert eine steife Blattfeder in der Nähe ihrer Resonanzfrequenz, die üblicherweise zwischen 100 und 400 kHz liegt, mit einer Amplitude von mehreren zehn bis hundert \AA . Gemessen wird entweder die Resonanzfrequenz oder die Vibration der Blattfeder mit Spitze (Cantilever). Diese ändern sich je nach Nähe der Spitze zur Oberfläche der Probe. Die Höhenunterschiede können bis unter 1 \AA genau gemessen werden. Die Resonanzfrequenz ist abhängig von der Krafteinwirkung, welche auf die Blattfeder wirkt. Daher kann der Wechsel in der Resonanzfrequenz als Messung zur Änderung des einwirkenden Kraftgradienten benutzt werden, welcher wiederum den Abstand zwischen Probe und der Spitze liefert und damit die Topographie der Probe darstellbar macht.

Während des Rasterns hält man entweder die Vibrationsamplitude der Blattfeder oder die Resonanzfrequenz mit Hilfe eines Feedbacksystemes konstant. Dadurch wird auch der durchschnittliche Abstand der Spitze zur Probe konstant gehalten. Wie beim Kontakt-Modus wird die Bewegung des Scanners benutzt, um den Datensatz zu erhalten. Die Vorteile des Nicht-Kontakt-Modus liegen vor allem in zwei Dingen. Die Spitze der Sonde berührt die Probe nicht und die eingesetzte Kraft ist extrem niedrig. Dies ist für empfindliche und elastische Proben von Vorteil, da diese nicht beschädigt werden und eine Verzerrung des Messbildes elastischer Proben reduziert wird. Außerdem kann eine Kontamination der Oberfläche durch die Spitze ausgeschlossen werden. Die unterschiedliche Krafteinwirkung zwischen dem Konstanten-Höhen-Modus und dem Kontakt-Modus ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Die kleinere Krafteinwirkung führt zu kleineren Magnituden, diese sind schwieriger zu messen. Es ist nötig, dass die Spitzen steifer sind als im Kontakt-Modus, da die Spitze sonst zu leicht auf die Probe gedrückt werden könnte. Bei der Messung einer Probe, welche mit einer ein- oder mehrschichtigen Lage Wasser bedeckt ist, misst man im Nicht-Kontakt-Modus die Wasserschicht, hingegen wird bei dem Kontakt-Modus das Wasser auf die Seite gedrückt und die darunterliegende

Schicht gemessen. Dies muß bei den Messungen berücksichtigt werden, da eine Benetzung mit Wasser bereits in der normalen Raumluft gegeben ist (siehe Abb. 5.9). Für beide Modi, Kontakt und Nicht-Kontakt-Modus, wird eine Spitze

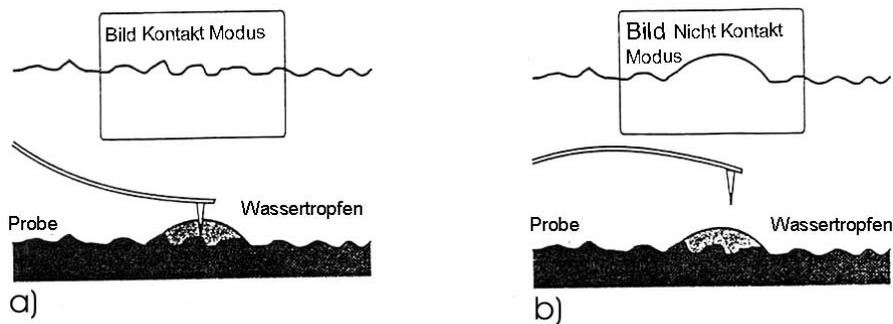


Abbildung 5.9: Bilder einer Wasseroberfläche im a) Kontakt und b) Nicht-Kontakt Modus

benötigt, welche kleiner ist als das kleinste Merkmal auf der Probe. Ist die Spitze größer als ein Probenmerkmal entsteht ein Artefakt, welches als Tip-imaging (=Spitzenabbildung) bezeichnet wird. Auf dieses Phänomen wird im nachfolgenden genauer eingegangen.

Tapping-Modus In diesem Modus (siehe Abb. 5.10) wird die Spitze zu einer Oszillation von ca. 20 nm angeregt. Diese liegt unter einem tausendstel einer Blattfederlänge. Die Spitze berührt bei dieser Methode die Probe im Umkehrpunkt der Schwingung. Mit einem mittleren Abstand wird dies reguliert und führt zu einer Einschränkung der Oszillationsamplitude. Im Regelkreis kann dies ausgewertet werden und die Spitze wird der Topographie nachgeführt. Am Um-

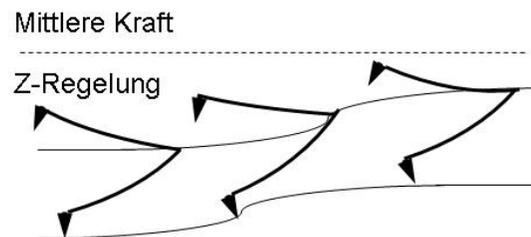


Abbildung 5.10: Tapping Modus

kehrpunkt einer freien Schwingung ist die Spitze kurzzeitig in Kontakt mit der Probe. Die Einschränkung der Amplitude wird als Abstandssignal für die Regelung verwendet.

5.2.3 Auflösung und Artefakte

Auflösung Die Auflösung wird von zwei Faktoren bestimmt, der maximale Höhenunterschied der Probenoberfläche und der Radius der Spitze der Blattfeder. Die dünnsten und schärfsten Spitzen, die im freien Handel erhältlich sind, haben einen Spitzenradius von 50 \AA . Damit kann beim Rastertunnelmikroskop eine Auflösung von $10\text{-}20 \text{ \AA}$ erreicht werden. Es ist eine reelle atomare Auflösung zu sehen. Aufgrund von Abstoßungskraften, welche zwischen Spitze und Probe während der Messung entstehen, interagiert nur das Probe am nächsten liegende Atom der Spitze mit dem nächsten Atom auf der Probenoberfläche.

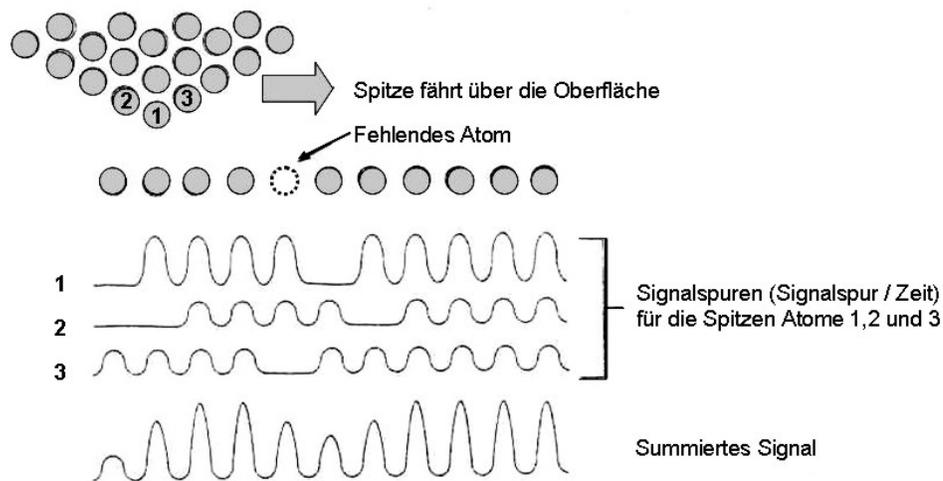


Abbildung 5.11: Auflösungsgrenze des Rastertunnelmikroskops wegen der größeren Interaktion der Spitze mit der Probe als beim Rastertunnelmikroskop

Beim Rasterkraftmikroskop ist die Wechselwirkung der Abstoßungskräfte zwischen Spitze und Probe deutlich geringer. Deshalb interagieren mehrere Atome der Spitze gleichzeitig mit einigen Atomen auf der Probe. Jedes Atom der Spitze, welches interagiert, gibt ein Bild der Probe als periodisches Gitter an die Messgeräte weiter. Die Atome haben jedoch auf der Oberfläche der Probe verschiedene laterale Positionen, daher ist das Gitter jedes interagierenden Atoms gegenüber seinem Nachbaratom versetzt. Eine wahre atomare Auflösung kann daher nicht erfolgen, da die einzelnen atomaren Signale sich zu einer Gesamtwelle überlagern, welche sich aus zeitversetzten Messungen des Gitters zusammensetzt (siehe Abb. 5.11).

Misst man zum Beispiel einen Punkdefekt, führt die Überlagerung zur einer Verwischung der reellen lateralen Position des Defekts. Ein Atom misst bereits wieder

ein Atom auf der Oberfläche und hat die Lücke im Gitter bereits überfahren, das zweite Atom misst gerade die Lücke und sendet kein Signal, das dritte Atom misst noch ein Atom vor der Lücke. Die einzelnen Signalspuren der Atome sind in Abb.5.11 dargestellt.

Zusammengenommen werden diese einzelnen Werte in einer Gesamtwelle gemessen. Hinzu kommt, dass die Intensität der einzelnen Signale der Atome abhängig ist, von dem jeweiligen Abstand der Atome zur Oberfläche. Das erhaltene Bild ist daher das Resultat aller Beiträge der Interaktionen der Spitzenatome mit der Probe. Das bei einer Lücke auftauchende Minimum ist nicht korrekt lokalisiert (siehe summiertes Signal der Abb. 5.11). Diese Überlagerung der verschiedenen Messsignale führt zu einer Delokalisation der eigentlichen Leerstelle.

Artefakte Rasterkraftmikroskop-Bilder sind einfacher zu interpretieren als die von einem elektronischen oder optischen Mikroskop, bei welchen der Kontrast von einer komplexen elektromagnetischen Differentiation abhängig ist. Ob ein Merkmal von der Oberfläche ist oder durch die Apparatur hervorgerufen wird, ist bei Elektronenmikroskopie nicht immer einfach zu unterscheiden.

Dagegen liefert die Rastertunnelmikroskopie dreidimensionale Daten. Bei Elektronenmikroskopen können solche Wirkungen auch künstlich auftreten, wenn eine Stelle der Probe stärker absorbierend oder reflektierend ist als die andere. Dagegen ist die Rasterkraftmikroskopie nicht so stark von optischen oder elektronischen Größen beeinflusst und misst die reelle Oberflächentopographie. Es treten jedoch einige spezifische Artefakte auf.

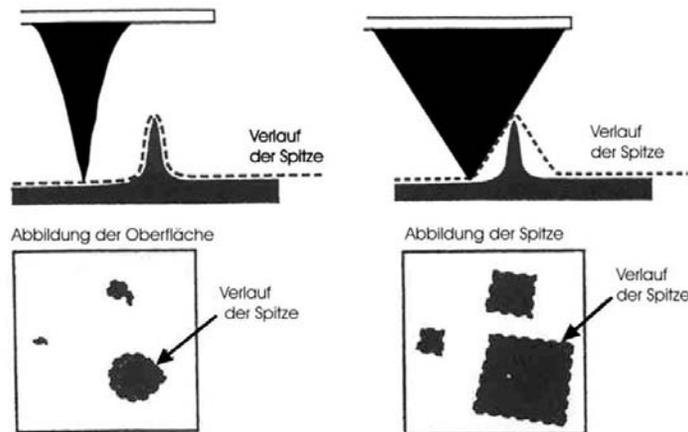


Abbildung 5.12: Vergleich Abbildung der Oberfläche a) und Abbildung der Spitze b)

Spitzenabbildung Ist die Spitze viel schärfer als das abgebildete Merkmal, wird das reelle Oberflächenprofil aufgezeichnet. Ist jedoch eine Oberflächenform

schärfer und steiler als die Spitze, sieht man in der Abbildung die Form der Spitze (Abb.5.12). Viele Proben weisen Oberflächenformen mit steilen Seiten auf, daher ist dieses Artefakt oft in den Bildern zu sehen. Die Höhe der Formen wird dabei immer korrekt bestimmt, sofern die Spitze nahe genug an die Probe gefahren wird. Die lateralen Größen können jedoch nur als Maximumwerte bestimmt werden.

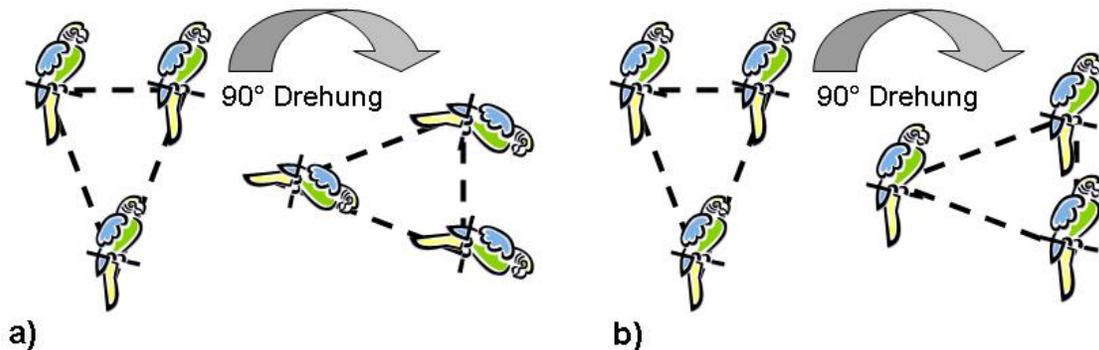


Abbildung 5.13: Abbildung in zwei 90° zu einander stehenden Scanrichtungen. Charakteristische Merkmale drehen sich bei wirklicher Abbildung (a) mit, bei Spitzenabbildung (b) nicht.

Zur Feststellung einer Spitzenabbildung wird die Probe um 90° gedreht. Dominiert die Spitze das Bild, ist die Orientierung der Oberflächenformen nicht verändert. Ansonsten, wenn die Formen sich mit der Oberfläche drehen, erfolgt eine reale Abbildung der Oberfläche (Abb. 5.13).

Feedback-Artefakt und andere Artefakte Weiche elastische Oberflächen können bei den Messungen unter dem Druck der Spitzen deformiert werden. Ist dann die Feedbackschleife nicht optimiert, führt das bei zu hoher Regelung zu einem periodischen Rauschen oder bei zu niedriger Regelung zum Verlust von Oberflächendaten. Die Oberfläche erscheint dann entweder glatter als sie wirklich ist oder verschwommen.

Schwerer zu erkennen ist das Ghosting. Bei einer scharfen Einstellung kann es zu einem Schatten-Effekt kommen. Die Seiten, auf denen die Spitze in Scanrichtung aufsteigend scannte, erscheint zu hell, während bei abwärts gescannten Seiten das Bild zu dunkel erscheint. Man erkennt dies an hellen Graden und Spitzen und an zu dunkel wirkenden Flanken. Dieses tritt meist bei sehr steilen Oberflächenformen auf.

Kapitel 6

Experimentelles

6.1 Versuchsaufbau der UHV-Anlagen

Die Röntgenbeugungs- und Elektronenbeugungsversuche wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt. Die Anlagen sind schematisch in Abb. 6.2 und 6.5 dargestellt. Originalaufnahmen sind in Abb. 6.1 und 6.4 zu sehen.

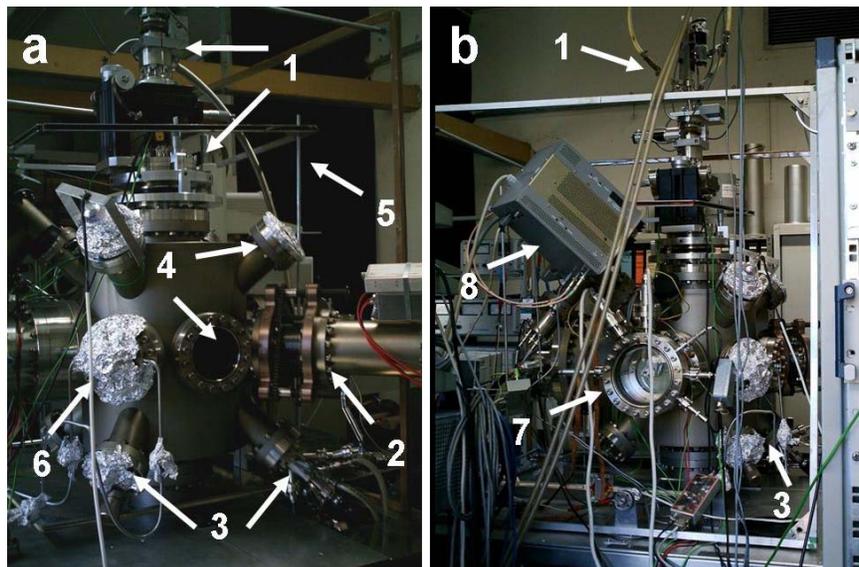


Abbildung 6.1: Aufnahme der SPA-LEED-Anlage, Seitenansicht a und b. 1. Manipulator mit Lasersystem zur Positionierung, 2. Augerelektronen-Spektrometer mit doppeltem CMA, 3. Verdampferquellen mit/ohne Wasserkühlung, 4. Fenster zur Einsicht in die UHV-Anlage, 5. Helmholtz-Spulen zur Kompensation des Erdmagnetfeldes, 6. Sputtergaseinlassventil, 7. SPA-LEED mit 4-Gitter-LEED-Schirm, 8. Massenspektrometer

Die UHV-Anlagen besitzen neben der Hauptkammer je ein Wechselsystem. Diese sind durch ein Ventil verbunden und der Kristall kann auf einer Platte fixiert einschleust werden. Die Kammern sind mit mehreren Pumpen ausgestattet, jeweils eine Drehschieber-Vorpumpe für den Druckbereich ab Normaldruck und eine Turbomolekularpumpe, welche erst ab einem Druckbereich von 10^{-2} mbar betrieben werden darf. Zwei weitere Pumpen sind an die Kammern angeschlossen. Die Titansublimationspumpe, welche zum schnellen Abpumpen eines Druckanstieges zusätzlich eingeschaltet werden kann und die Ionengetterpumpe, welche ab einem Druck von 1×10^{-8} mbar zugeschaltet wird. Die eingeschleuste Probe wird über einen Manipulator in Position gebracht. Der Kristallmanipulator kann außer in einer 360° Drehung auch in der Höhe und in zwei senkrecht zueinander stehenden Neigungsrichtungen verstellt werden. Kleine Verschiebungsbeträge lateral in x und y Richtung sind ebenfalls möglich. Außerdem kann nochmals separat der Tilt der Kristallplatte verändert werden.

Mittels einer Elektronenstossheizung wird der Kristall von der Rückseite der Kristallplatte erwärmt. Dabei können die Elektronen durch eine Maske in der Platte direkt auf den Kristall treffen. Ein Thermoelement auf der Kristallplatte misst die Temperatur. Die Kühlung der Proben erfolgt durch ein angebrachtes Wasserkühlsystem. Werden tiefere Temperaturen benötigt, kann auch flüssiger Stickstoff zur Kühlung eingefüllt werden. Schräg nach oben auf den Kristall gerichtet sind die Verdampferquellen angebracht. Sie werden ebenfalls mit Wasser gekühlt. In einen Wolframtiegel wurde das schwarze Praseodymoxidpulver Pr_6O_{11} eingefüllt und durch Ausgasen auf Pr_2O_3 reduziert. Die Heizung und Regelung der Emission erfolgen durch eine separate Steuerung.

Die Kammern sind mit folgenden Messgeräten ausgestattet: ein Quadrupol-Massenspektrometer, ein mit doppeltem CMA ausgestattetes AES, eine Back-View-LEED-Apparatur zur optischen Betrachtung der LEED-Bilder und in der SPA-LEED Kammer zusätzlich eine SPA-LEED-Einheit, welche eine genaue Reflexprofilanalyse der einzelnen LEED-Reflexe möglich macht. In der Röntgenkammer ist ein im Vakuum steuerbarer Detektor für die Röntgenmessungen eingebaut. AES und LEED bzw. SPA-LEED-Apparatur werden jeweils mit einer eigenen Steuereinheit betrieben. Die Auswertung der AES-Aufnahmen ist direkt durch einen angeschlossenen Rechner möglich. LEED-Bilder können mit einer digitalen Kamera aufgenommen und ebenfalls mit einem Computer direkt weiter verarbeitet werden.

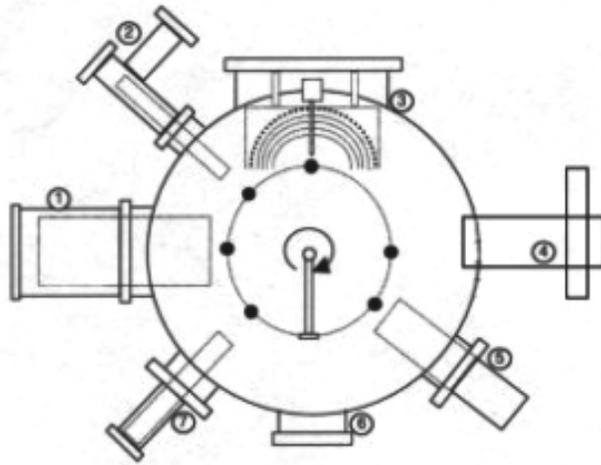


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der SPA-LEED Messanlage 1. SPA-LEED, 2. Massenspektrometer, 3. 4-Gitter-LEED, 4. Wechselsystem, 5. Augerelektronenspektrometer, darunterliegend nicht gezeichnet Praseodymaufdampfquelle 6. Fenster zur Einsicht in die UHV-Anlage, 7. Sputtergas-einlasventil, darunterliegend eine weitere Verdampferquelle.

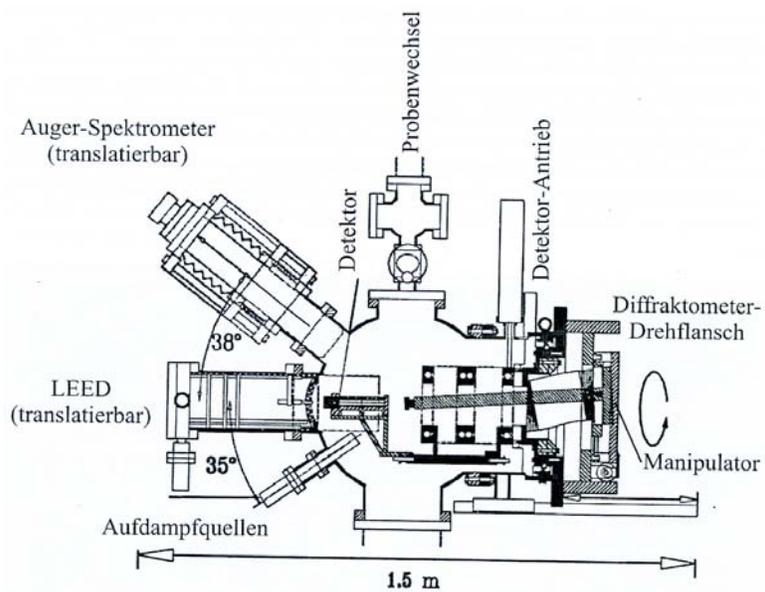


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Röntgen-Messanlage

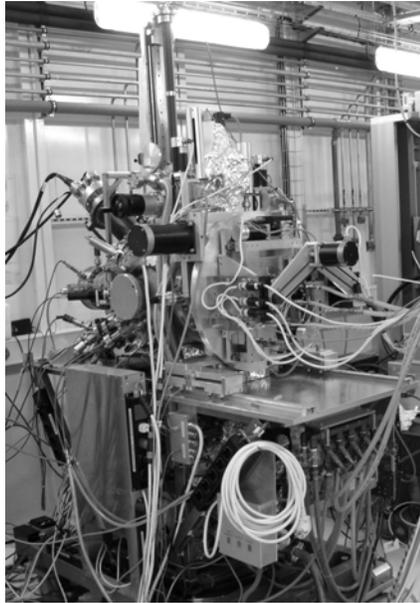


Abbildung 6.4: Die Röntgen-Messanlage an der Beamline BM25, ESRF, Grenoble, Juli 2004

6.2 Messungen mit dem 6-Kreis-Diffraktometer

6.2.1 6-Kreis-Diffraktometer

Das für die Versuche benutzte Diffraktometer ist ein 6-Kreis-Diffraktometer, welches im z -Achsenmodus betrieben wird. Die Probe ist auf dem Halter vertikal parallel zur Strahlrichtung angebracht. In Abb. 6.5 sind die Detektorwinkel und die Probenanbringung systematisch dargestellt. Zur feinen Abstimmung werden die Winkel χ_x χ_y genutzt. Mit ihnen ist es möglich die Oberflächennormale der Probe senkrecht zu dem Röntgenstrahl auszurichten. Die Winkel δ und γ werden für die Steuerung des Detektors benötigt. Mit dem Winkel δ werden die 'in-plane'-Reflexe angefahren. Eine Kombination aus δ und γ erlaubt die Ansteuerung der 'out-of-plane'-Reflexe. Dabei kann der δ Winkel einen Bereich von 120° erreichen, und der γ Winkel einen Bereich von 70° . Der maximale messbare Impulsübertrag wird durch die Detektorkreise, die Wellenlänge und durch den Polarisationsfaktor beschränkt. Um das Verhältnis zwischen Untergrund und dem Oberflächenignal möglichst groß zu halten, wird mit einem sehr flachen (=streifenden) Einfallswinkel α gemessen. Dieser wird durch das Drehen der gesamten Apparatur mit Hilfe des Winkels μ erhalten (siehe nochmals Abb. 6.5). Die Schrittmotoren zur Bewegung der Winkel werden dabei durch ein kommerzielles Diffraktometersteuerprogramm namens SPEC über einen Computer angesteuert.

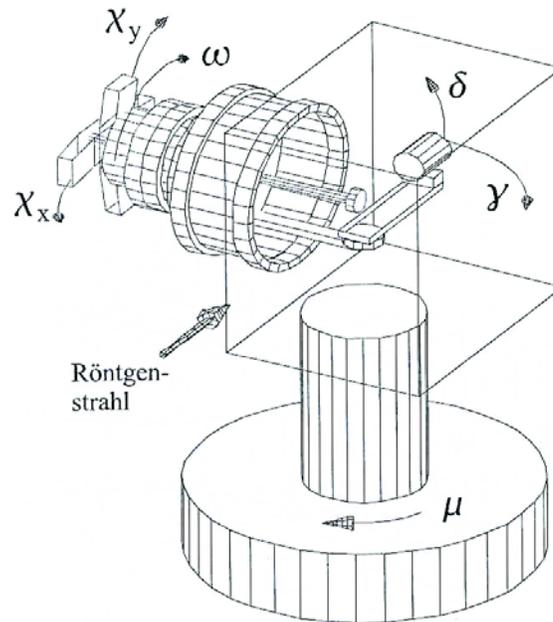


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Diffraktometergeometrie. Der Einfallswinkel α wird durch die komplette Drehung des Diffraktometers mit dem Winkel μ eingestellt. Die beiden χ Kreise können gemeinsam mit drei weiteren Translationsbewegungen (x , y , z) den Kristall positionieren. Die δ und γ Winkel werden zur Bewegung des Detektors benötigt. Das Besondere dieser Apparatur ist, dass sich der Detektor im Vakuum befindet. Durch Lineardurchführungen und Seilzüge wird er im Vakuum bewegt. Mit dem Winkel ω kann die Probe um die Oberflächennormale gedreht werden.

6.2.2 Strukturanalyseverfahren

In der Strukturverfeinerung wird ein Trial-and-Error-Verfahren angewandt. Man erstellt auf Basis von der Berechnung der Pattersonfunktion oder auf Basis von ab initio Rechnungen oder STM/AFM Simulationen, sowie auf Basis weiterer Daten zur Diffusion und Bindungschemie und mit Hilfe von Messungen (z.B. LEED, XPS, STM, AFM) ein Strukturmodell. Für dieses wird dann die Intensität I_{ber} berechnet. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit den experimentellen Daten I_{exp} . Das Modell wird durch weitere Rechenzyklen verfeinert, damit sich der Wert einer Vergleichsfunktion zwischen den experimentellen und den berechneten Werten minimiert. Die Vergleichsfunktionen werden als Reliability-Werte (= Zuverlässigkeitswerte) oder kurz als R-Werte bezeichnet. Es gibt einige, jedoch sind drei der Funktionen in der Literatur häufig und erlauben daher die Einschätzung der Qualität der Strukturlösung.

$$R_u(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{i,exp} - cI_{i,ber}|}{\sum_{i=1}^N I_{i,exp}} \quad (6.1)$$

$$R_w(I) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{|I_{i,exp} - cI_{i,ber}|^2}{\sigma_{I_{i,exp}}^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{(I_{i,exp})^2}{\sigma_{I_{i,exp}}^2}}} \quad (6.2)$$

$$\chi^2(I) = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(I_{i,exp} - cI_{i,ber})^2}{\sigma_{i,exp}^2} \quad (6.3)$$

N = Anzahl der gemessenen Intensitäten

P = Anzahl der freigegebenen Parameter

c = Skalenfaktor

(6.4)

Bei der Berechnung durch R_u werden alle Intensitäten als gleich bedeutend für die Analyse angenommen. Dagegen werden bei R_w die Differenz der Intensitäten nach ihren Standardabweichungen gewichtet. Das reduzierte χ^2 wird GOF (Goodness Of Fit) genannt und wichtet nach der Differenz zwischen der Anzahl der Verfeinerungsparameter und der Anzahl der Intensitäten.

6.2.3 Korrekturfaktoren

Um äußere Einflüsse, wie das Strahlenprofil der Röntgenquelle, Divergenz des Röntgenstrahls und Probeneigenschaften, welche die Halbwertsbreite und damit die maximale Intensität beeinflussen, zu minimieren, wird als Messgröße für die Strukturanalyse die integrierte Intensität eines Reflexes verwendet. Dabei wird ein Winkelscan über die Position des Reflexes im reziproken Raum gemessen.

Mit der Anpassung der Messpunkte an ein theoretisches Profil oder durch eine numerische Integration erhält man, nach Abzug des Untergrundes, den experimentellen Wert der integrierten Intensität des Reflexes. Die so erhaltenen Daten müssen, mit für die Beugungsanordnung spezifischen Korrekturen, korrigiert werden.

Es gibt vier verschiedene Faktoren, durch deren Produkt die integrierten Intensitäten dividiert werden:

$$I_{hkl_{kor}} = \frac{I_{hkl}}{LRPA} \quad (6.5)$$

wobei die Intensität $I_{hkl_{kor}} \propto |F_{hkl}|^2$ (F=Strukturfaktor) ist. Die Korrekturfaktoren L,R,P,A werden nun im Einzelnen kurz beschrieben. Für weitergehende Details sei auf [27, 28] verwiesen.

Lorentzfaktor Mit dem Lorentzfaktor werden die in Winkelschnitten gemessenen Reflexprofile auf reziproke Einheiten umgerechnet. Die Korrektur ist abhängig von der Geschwindigkeit von μ, δ, γ und von α . Für einen Θ -Scan zur Messung eines Gitterstabes bei einem 6-Kreis-Diffraktometer ergibt sich folgender Faktor:

$$Lorentz = (2\pi)\cos(\alpha)\sin(\delta)\cos(\gamma) \quad (6.6)$$

dabei ist α der Winkel des streifenden Einfalls der Röntgenstrahlung zur Oberflächennormalen, δ und γ sind die Detektorwinkel. Eine detaillierte Abhandlung ist zu finden in [28].

Polarisationsfaktor Die verwendete Synchrotronstrahlung ist senkrecht zur Kristalloberfläche polarisiert. Besitzt der gebeugte Röntgenstrahl eine Komponente senkrecht zur Oberfläche muß diese mit folgendem Faktor korrigiert werden:

$$p = 1 - [\sin(\alpha)\cos(\gamma)\cos(\delta) + \cos(\alpha)\sin(\gamma)]^2 \quad (6.7)$$

Dies ist für 'out-of-plane' Reflexe der Fall. 'In-plane' Reflexe haben keine Komponente in γ und müssen daher auch nicht korrigiert werden.

Rod-interception-Faktor Die Annahme eines Detektors dessen Schlitzbreite endlich ist, impliziert, daß während des Θ Scans eine Integration eines Stababschnittes erfolgt. Der Detektor ist durch die out-of-plane Schlitzbreite (S_γ) im γ Winkel und durch die in-plane Schlitzbreite (S_δ) im δ Winkels limitiert (siehe Abb. 6.6):

$$\Delta\delta = \Delta\delta_0/\cos(\gamma) \quad (6.8)$$

wobei

$$\Delta\gamma = s_\gamma/D$$

und

D=Abstand von Detektor zur Probe

(6.9)

Ob die Limitierung durch die out-of-plane Schlitze oder die in-plane Schlitze erfolgt kann mit folgender Gleichung festgestellt werden:

$$\frac{d\delta}{d\gamma} \frac{\Delta\gamma}{\Delta\delta} = \frac{s_\gamma}{s_\delta} \left| \frac{\cos(\gamma) - \cos(\alpha)\cos(\delta)}{\sin(\delta)\cos(\alpha)} \sin(\gamma) \right| \quad (6.10)$$

Ist das Verhältnis $\frac{d\delta}{d\gamma} \frac{\Delta\gamma}{\Delta\delta}$ in dieser Gleichung > 1 dann limitieren die 'in-plane' Schlitze, ansonsten für < 1 sind die 'out-of-plane Schlitze' limitierend. Erfolgt nun die Eingrenzung durch die 'out-of-plane' Schlitze des Detektors (häufigster Fall), kann integrierte Höhe des Gitterstabes durch folgende Gleichung erhalten werden:

$$\text{StabHöhe} = \delta q_\perp = (2\pi/\lambda)\Delta\gamma\cos(\gamma) \quad (6.11)$$

Dieser δq_\perp Wert führt zu einer Verbreiterung des Reflexprofiles. δq_\perp ist von den Detektorwinkeln und vom Einfallswinkel γ abhängig und gegeben durch:

$$\Delta\Theta_{\text{Gitterstabhöhe}} = [\sin(\gamma_0)/\cos(\alpha_0)\sin(\delta_0)]\Delta\gamma \quad (6.12)$$

Für detaillierte Herleitung der einzelnen Formeln sei auf [27] verwiesen.

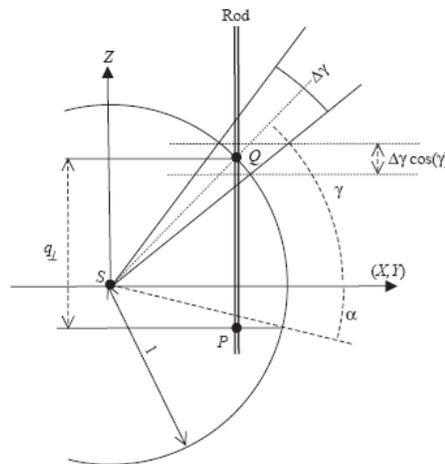


Abbildung 6.6: Projektion der Gitterstabhöhe, limitiert durch out-of-plane Schlitze von $\Delta\gamma$ aus [27]

Aera-Correction-Faktor Die Streuung des detektierten Strahls erfolgt an dem Teil der Probe, der von dem Röntgenstrahl getroffen wird. Erfasst wird allerdings nur der Teil der Probe, welcher zwar getroffen wird, aber dann auch vom Detektor betrachtet werden kann. Es ergibt sich ein Parallelogramm auf der Oberfläche des Kristalls, dessen Größe abhängig ist von der Breite des Primärstrahls S_1 und den Detektorschlitzbreiten S_2 (siehe Abb. 6.7)

$$A = \frac{s_1 s_2}{\sin \delta} \quad (6.13)$$

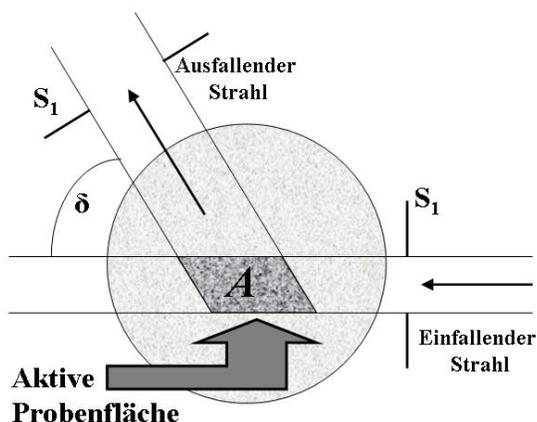


Abbildung 6.7: Darstellung des aktiv streuenden Bereichs der Probe. Die Begrenzung des einfallenden und des ausfallenden Strahls erfolgt durch die Schlitze.

6.2.4 Messfehler

Systematische Fehler können bereits durch die Präparation entstehen. Inhomogen gereinigte oder bedampfte Kristalle können zu erheblichen Messfehlern führen. Durch Fehlstellung des Kristalles, teilweiser Abschattung des einfallenden oder reflektierten Strahls, wie auch durch Defekte im Kristall, kann die Intensität ebenso variieren. Um den systematischen Fehler zu definieren, werden symmetrieäquivalente Datenpunkte (z.B. symmetrische Gitterstäbe) gemessen. Man kann durch diese Methode einen Wert, der den systematischen und statistischen Fehler beinhaltet, berechnen. Zunächst werden alle symmetrisch äquivalenten Datensätze I_i gemittelt und der statistische Fehler σ_{stat} wird für die gemittelten Intensitäten I_a bestimmt:

$$I_a = \left(\sum_{i=1}^N \frac{I_i}{\sigma_i^2} \right) / \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \right) \quad (6.14)$$

Durch Fehlerfortpflanzung erhält man den statistischen Fehler σ_{stat} :

$$\sigma_{stat} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\delta I_a}{\delta I_i}\right)^2} = 1/\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (6.15)$$

Aus dem Mittelwert der Quadrate $\langle I^2 \rangle$ und dem quadratischen Mittelwert der Intensitäten $\langle I \rangle^2$ wird die Standardabweichung berechnet.

$$\sigma_{standard} = \sqrt{\frac{N}{N-1} (\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2)} \quad (6.16)$$

$$= \sqrt{\frac{N}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{I_i^2}{\sigma_i^2} \right) / \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \right) - I_a^2} \quad (6.17)$$

Sind alle mittleren Intensitäten (M) von symmetrisch äquivalenten gemittelten Datensätzen (also ebenfalls M) berechnet, wird der mittlere relative Fehler ε durch eine weitere Mittelung berechnet:

$$\varepsilon = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_{standard,j}}{I_{a,j}} \quad (6.18)$$

Dieser mittlere, relative Fehler wird als Fehlerwert für den ganzen Datensatz angenommen, also auch für jene Daten, die keinen äquivalenten Messwert haben. Die Standardabweichung für alle Datenpunkte ist dann:

$$\sigma_{standard,j} = \sqrt{\sigma_{stat,n}^2 + (\varepsilon I_n)^2} \quad (6.19)$$

wobei I_n die mittlere Intensität und $\sigma_{stat,n}$ der mittlere statistische Fehler, für die Messpunkte ist, die gemittelt wurden. Ansonsten wird die direkt gemessene Intensität und der zugehörige statistische Fehler in die Formel eingesetzt.

6.3 Präparation der Kristalle

Die Proben, n-dotierte Wafer (1 Ohm/cm², 10 mm x10 mm, 0.525 mm dick) wurden mehrfach mit einer 40 prozentigen HF-Säure geätzt und dannach mit H₂O₂ erneut oxidiert. Dadurch wurde das natrliche Siliziumoxid an der Oberfläche entfernt und eine dünnere Oxidschicht hergestellt. Nach dieser Prozedur wurden die Proben sofort auf den Mo-Kristallhalter montiert, welcher die Proben mit Molybdänklammern fixiert. Die Proben wurden über ein Wechselsystem in die Hauptkammer eingeschleusst. Diese besitzt einen Basisdruck von 5 x 10⁻¹¹ mbar. Die Proben mussten über mehrere Stunden mit Hilfe einer Elektronenstossheizung ausgegast werden. Dannach erfolgte die eigentliche Reinigung der

Oberfläche durch rasches kurzes Erhitzen (Flashing) der Proben auf $1150-1200^{\circ}\text{C}$ für 10-20 Sekunden. Es erfolgte eine Überprüfung der Reinheit der Proben durch LEED-Bilder der jeweiligen Rekonstruktionen für die Siliziumoberflächen und durch AES-Messungen. Als effektiv erwies sich das zyklische Erhitzen, hierbei wurde die Probe mehrfach kurz auf die Temperatur von 1150°C gebracht und bei Erreichen eines Drucks höher als 8×10^{-9} mbar sofort abgekühlt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt bis der Druck 15 s unterhalb von 8×10^{-9} mbar blieb.



Abbildung 6.8: LEED Bild einer sauberen $\text{Si}(111)(7 \times 7)$

Das Verdampfen des zuvor reduzierten Praseodymoxides Pr_2O_3 erfolgte aus einem Wolframtiegel mittels eines Elektronenstrahlverdampfers. Die Eichung erfolgte durch Kalibrierung des Ionenpartikelflusses des Elektronenstrahls.

Zur Darstellung der $p(1 \times 1)$ -Phase auf $\text{Si}(111)$, welche epitakisch aufwächst und

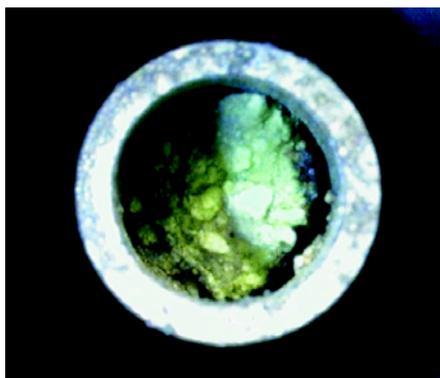


Abbildung 6.9: Wolframtiegel mit Pr_2O_3 Pulver

als Ausgangsphase der weiteren Wachstumsversuche genutzt wurde, war eine Substrattemperatur von 550 °C notwendig. Ein epitaktisches Wachstum bei Raumtemperatur ist nicht möglich. Weitere Details über die Wachstums- und Stabilitätsbedingungen werden in Kapitel 10 behandelt. Während der Bedampfung der Proben wurde der Druck von 9×10^{-9} mbar nicht überschritten.

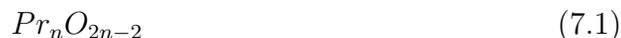
Kapitel 7

Eigenschaften der Praseodymoxide

7.1 Kristallographie

7.1.1 Verschiedene Oxide des Praseodyms

Das Praseodym gehört zu der Reihe der seltenen Erden. Es gibt zahlreiche stöchiometrisch unterschiedliche Sauerstoffverbindungen (siehe Abb. 7.1) mit dem Verhältnis Pr:O von 1:1 bis 1:1.5, die mit folgender Formel beschrieben werden:



Alle Verbindungen können in eine Untergruppe, des Fluoritstrukturtyps von PrO_2 eingeordnet werden [30]. Die Verbindung Pr_6O_{11} wurde in den Versuchen als Ausgangsmaterial benutzt. Durch Erhitzen des Materials im UHV desorbiert Sauerstoff und man erhält Pr_2O_3 .

Es gibt drei Strukturtypen der Sesquioxide mit dem Verhältnis Metall zu Sauerstoff = 1:1.5. Die als A-, B- und C-Phasen bezeichneten Strukturen treten jeweils abhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen auf. Diese sind in der Abb. 7.3 gezeigt [31, 29]. Bei dem Typ A handelt es sich um einen pseudohexagonalen Strukturtyp, Raumgruppe $P\bar{3}m1$ [32, 33], der Typ B kommt bei den Atomen mit niedrig besetzten 4f Orbitalen, also auch bei Pr_2O_3 , nicht vor (siehe Abb. 7.2). Der C-Typ wird mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ angegeben. Es ist durch Strukturanalysen nicht eindeutig bewiesen, dass es einen C-Typ der Pr_2O_3 -Verbindung gibt. Allerdings geben zahlreiche ältere Aufzeichnungen die Gitterkonstante der C-Verbindung an, ebenso die Raumgruppe [34, 30]. Ein berechnetes Pulverdiagramm ist seit 2004 in der NIST Datenbank zu finden.

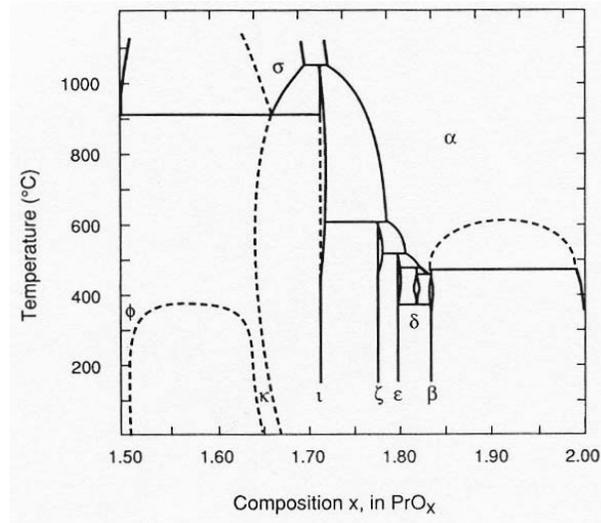


Abbildung 7.1: Phasendiagramm für das $\text{PrO}_x\text{-O}_2$ -System aus [29] α = weitreichende nicht stöchiometrische fluoritverwandte Phase, σ = weitreichende nicht stöchiometrische C-Typ verwandte Phase, ϕ = kubischer-C-Typ, ι $\text{RO}_{1.714\pm\delta}$, ϵ $\text{RO}_{1.800\pm\delta}$, δ $\text{RO}_{1.818\pm\delta}$, β $\text{RO}_{1.833\pm\delta}$

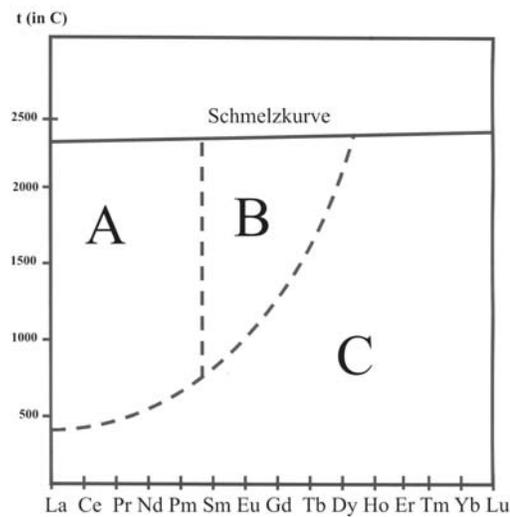


Abbildung 7.2: Auftreten der verschiedenen Strukturtypen für Sesquioxide bei verschiedenen Temperaturbedingungen nach [31]

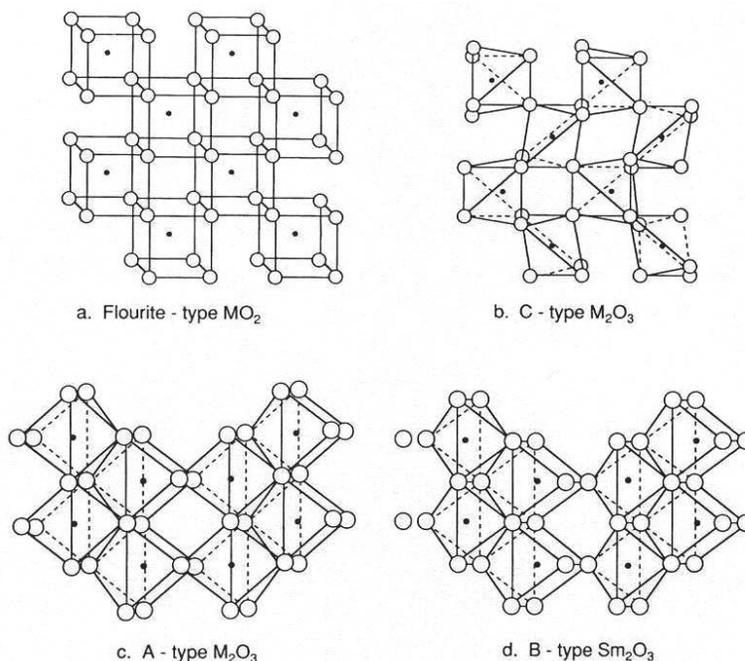


Abbildung 7.3: Vier verschiedene Strukturtypen der Sesquioxide aus [29]

7.1.2 Der A-Typ des Pr_2O_3

Der klassische A-Typ ist die bei Raumtemperatur im UHV stabile Phase für Pr_2O_3 . Er wird als Lanthanoxid-Typ bezeichnet [32]. Diese Verbindung weist für die Raumgruppe $P3m\bar{1}$ folgende Lagen der Atome auf:

$$\begin{aligned} Pr & \text{ in } 1/3, 1/3, 0.24630 \\ O_1 & \text{ in } 0, 0, 0 \\ O_2 & \text{ in } 1/3, 1/3, 0.6555 \end{aligned}$$

Die Koordination der Pr-Atome ist 7. Es handelt sich um eine hexaedrische Position. Die Bezeichnung der Atome entspricht der Nummerierung in Abb.7.4. Das O_1 befindet sich in einer oktaedrischen Umgebung. Dies führt zu einer sechsfachen Koordination. O_2 ist in einer tetraedrischen Position, entsprechend ist die Koordinationszahl 4. Dabei haben drei Bindungen des O_2 eine Bindungslänge von 0.2305 nm und die vierte Bindung eine Länge von 0.2461 nm. Im Gegensatz dazu ist die Bindung zwischen Pr und O_1 immer 0.2675 nm. In Abb. 7.5 a) und b) sind die Atome in den Einheitszellen mit der Koordination nochmals gezeigt.

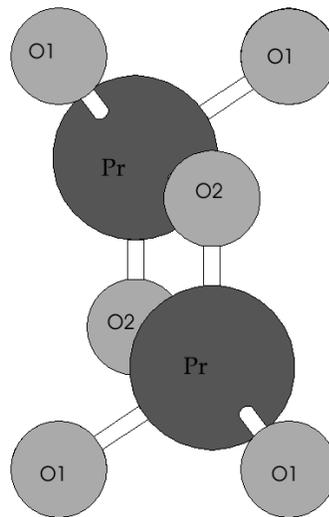


Abbildung 7.4: A-Typ von Pr_2O_3 , Raumgruppe $P\bar{3}m1$, (Pr=dunkelgrau, O=hellgrau)

Die Gitterparameter der Struktur sind folgende:

$$\begin{aligned} a &= b = 0.38598 \text{ nm} \\ c &= 0.60131 \text{ nm} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \\ \gamma &= 120^\circ \end{aligned}$$

7.1.3 Der C-Typ des Pr_2O_3

Auch die C-Typ Modifikation des Pr_2O_3 muss im Hinblick auf die Struktur der Oxidschichten betrachtet werden. Der C-Typ ist stabil unter 400°C und wird als Manganoxid-Strukturtyp bezeichnet. Die Positionen der Atome entsprechend der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ sind folgende:

$$\begin{aligned} \text{Pr}_1 &\text{ in } 0, 0, 0 \\ \text{Pr}_2 &\text{ in } 0.28508, 0, 0.25 \\ \text{O} &\text{ in } 0.1293, 0.14708, -0.08347 \end{aligned}$$

Weitere Gitterparameter der Struktur nach [34] sind:

$$\begin{aligned} a &= b = c = 1.114 \text{ nm} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned}$$

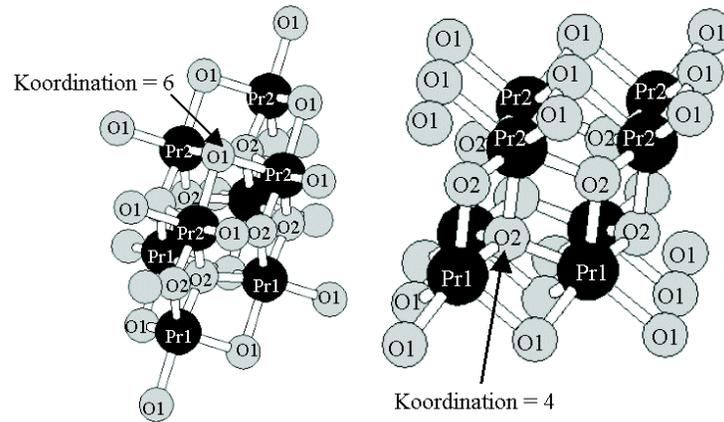


Abbildung 7.5: A-Typ von Pr_2O_3 , Koordinierung der Sauerstoffe an Pos. O1 und O2. (Pr=dunkelgrau, O=hellgrau)

Diese Struktur lässt sich, wie viele andere Mischphasen der Praseodymoxide, von der Kalziumfluoritstruktur ableiten, in welcher 1/4 der Sauerstoffatome entfernt wurden.

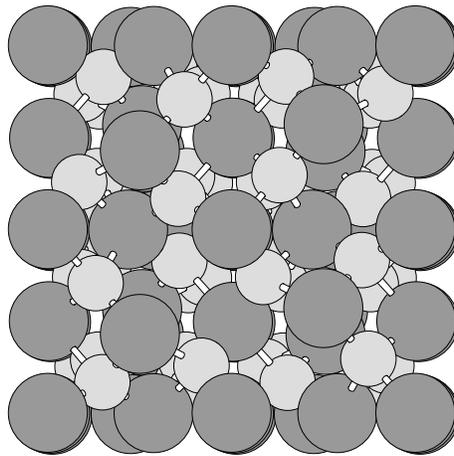


Abbildung 7.6: Einheitszelle des C-Typs von Pr_2O_3 , Raumgruppe Ia-3, Pr=dunkelgrau, O=hellgrau

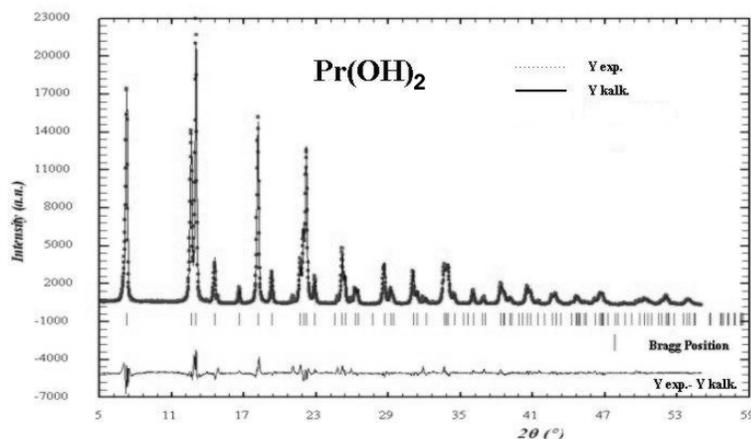


Abbildung 7.7: Rietveldanalyse 1 des Praseodymoxidpulvers. Pr₆O₁₁ wurde im Vakuum zu Pr₂O₃ reduziert. Nach dem Belüften der Kammer hydroxierte das Pulver zu einer Pr(OH)₂-Phase

7.2 Röntgenanalysen des Praseodymoxidpulvers

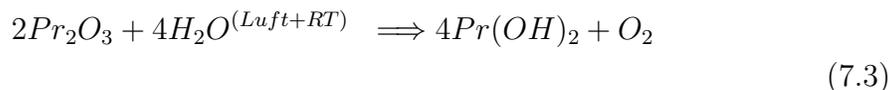
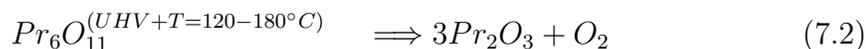
Zur Präparation wurde ein Pr₆O₁₁-Pulver von Alfa Aesar mit einer Reinheit von 99.9% gekauft. Laut Hersteller erfolgt keine Zersetzung bei Normaldruck und Raumtemperatur. Durch längeres leichtes Erhitzen, welches als Ausgasen bezeichnet wird, konnte die Phase reduziert werden. Bekannt ist, dass das hexagonale Pr₂O₃ eine dunkelgrüne Farbe besitzt. Die meisten anderen stöchiometrischen Phasen sind weiß, außer dem Pr₆O₁₁, welches schwarz ist.

Um zu klären, wie das reduzierte Pulver reagiert, wenn die UHV-Kammer belüftet wird und ob sich andere Phasen bilden, wurden mehrere Pulverproben untersucht. Dazu eignete sich eine Rietveldanalyse zur genauen Bestimmung von Phasenanteilen im Pulver. Für eine genaue Beschreibung des Verfahrens wird auf [35] S. 109-117 verwiesen.

Die erste untersuchte Probe war ein im UHV ausgegast und reduziertes Pr₆O₁₁-Pulver. Zur Messung wurde die Kammer belüftet und das Pulver, welches in einem Wolframtiegel ausgegast wurde, entnommen. Die Messung des 2θ-Spektrums erfolgte an einem Pulverdiffraktometer von STOE. Durch mehrfache Aufnahme und Addition der Intensitäten wurde eine Mittelung der Daten erzielt.

Die in Abb. 7.7 gezeigte Grafik stellt einen Vergleich des Pulvers mit der theoretisch angepassten Phase Pr(OH)₂ dar. Das Pr₆O₁₁-Pulver wurde in der UHV-Kammer zu Pr₂O₃ reduziert, dies war bereits wegen der Farbveränderung des

Pulvers geklärt. Das Pulver reagierte an Atmosphäre nach einigen Stunden nahezu vollständig (98%) zu $\text{Pr}(\text{OH})_2$. Dabei war eine deutliche Volumenzunahme erkennbar. Die Farbe des Pulvers änderte sich von schwärzlich dunkelgrün in ein gelblich, hellgrün.



Diese Messung zeigte bereits, dass das reduzierte Pulver unter Atmosphäre schnell hydroxyiert. Um zu klären, welche Phasen das Pulver auch nach längerer Zeit an Atmosphäre enthält, wurde das Pulver nach einem Jahr nochmals gemessen. Das Pulver war nach einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur immer noch grünlich, allerdings nicht mehr mit der grell gelben Färbung, sondern deutlich dunkler. In Abb. 7.8 ist diese Messung zu sehen. Dabei zeigte sich, dass ein Teil des Pulvers Wasserstoff abgegeben hatte. Die Rietveldanalyse des Pulvers bestimmte einen Anteil von 13.53 % PrO_2 . Ein großer Anteil, 86.47 % des Pulvers war weiterhin die $\text{Pr}(\text{OH})_2$ Phase.

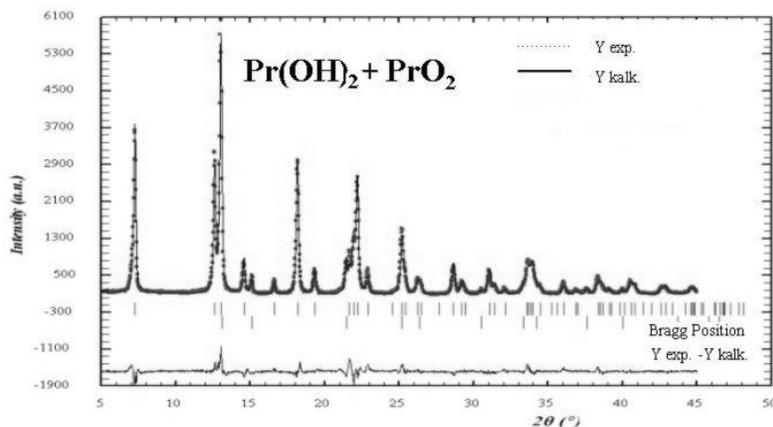
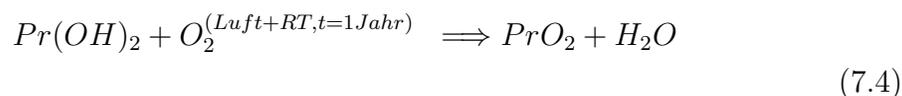


Abbildung 7.8: Rietveldanalyse 2 des Praseodymoxidpulvers. Im Vakuum reduziert zu Pr_2O_3 , an der Atmosphäre hydroxyiert zu einer $\text{Pr}(\text{OH})_2$ -Phase. Nach Lagerung von über einem Jahr an Luft reagierten 13.53 % des Pulvers unter Abgabe von H_2 zu PrO_2 .



Auch das bei Alfa Aesar erhältliche Pr_2O_3 zeigte nach einer Rietveldanalyse einen Anteil von über 30% $\text{Pr}(\text{OH})_2$. Eindeutig war, dass Pr_2O_3 an Luft und bei Raumtemperatur nicht stabil ist.

Es zeigte sich nach Reduktion der verschiedenen Pulver in den UHV-Versuchen kein Unterschied. Im Vakuum, nach entsprechendem Ausgasen, konnte jede Phase zur Präparation auf Pr_2O_3 reduziert werden und war daher für die Durchführung der Versuche geeignet.

Kapitel 8

Praseodymoxid auf Siliziumoberflächen

8.1 Literatur über Proxide auf Silizium

Eine erste Untersuchung eines Praseodymoxides, PrO_2 auf Si(111), wurde von Fork et al. [11] bereits im Jahre 1990 durchgeführt. Dabei erfolgte die Abscheidung des PrO_2 mittels einem gepulsten Laser (PLD) bei einem Basisdruck von 1×10^{-6} mbar. Das Targetmaterial Pr_6O_{11} wurde bei einer Substrattemperatur von 550 - 600 °C abgeschieden. Die geringe Abweichung der Gitterkonstante (PrO_2 , $a = 5.4694 \text{ \AA}$, $\text{Si} = 5.43 \text{ \AA}$) von 0.73% zu der Gitterkonstante des Siliziums führte zu einem glatten, epitaktischen Film, welcher auch an Luft mehrere Monate stabil war. Es wurden Röntgenbeugungsstudien durchgeführt. Einige der verbotenen und trotzdem gemessenen Reflexe der CaF_2 -Struktur von PrO_2 , wie (200), (222) und (420), konnten zum Nachweis und Charakterisierung des Filmes dienen. Ein Wachstum in 25 mTorr O_2 führte zu einer Verringerung und Verbreiterung der gemessenen Intensitäten.

Das Wachstum von Pr_2O_3 auf Silizium (111) wurde 1993 von Tarsa et al. [36] ebenfalls mit der Methode der gepulsten Laser- Abscheidung untersucht. Die geringe Abweichung der Gitterkonstante des A-Typs des Praseodymoxides von 0.5% zu der des Siliziums hatte auf eine mögliche stabile und epitaktische Schicht hoffen lassen. Die optimale Substrattemperatur wurde mit 600 °C beschrieben. Ein Wachstum erfolgte mit der (001)-Fläche der hexagonalen Phase (=A-Typ) des Pr_2O_3 auf Si(111). Die in-plane Anordnung wurde mit $[110]_{\text{Pr}_2\text{O}_3} \parallel [1-10]_{\text{Si}}$ angegeben. TEM-Elektronenbeugung, sowie ein $\theta - 2\theta$ -Scan mit Röntgenstrahlung ($\text{FWHM} = 0,8^\circ$), hatten dies neben den RHEED-Messungen bestätigt. Das auf die Pr_2O_3 -Schicht aufgewachsene Silizium zeigte eine Rotationsverzwillingung um 180° . Ein übliches Resultat für (111)-Flächen, die auf hcp-Oberflächen aufwachsen. Eine hohe Defektdichte und Versetzungen wurden in beiden Schichten beobachtet. Die kubische Phase des Pr_2O_3 würde mit $a/2$ ($c\text{-Pr}_2\text{O}_3$) = $5,567 \text{ \AA}$

eine Abweichung von 2.5% zu $a_{Sifcc} = 5,41 \text{ \AA}$ ergeben. Diese trat bis zu einer maximalen Schichtdicke des Praseodymoxides von 25 \AA nicht auf.

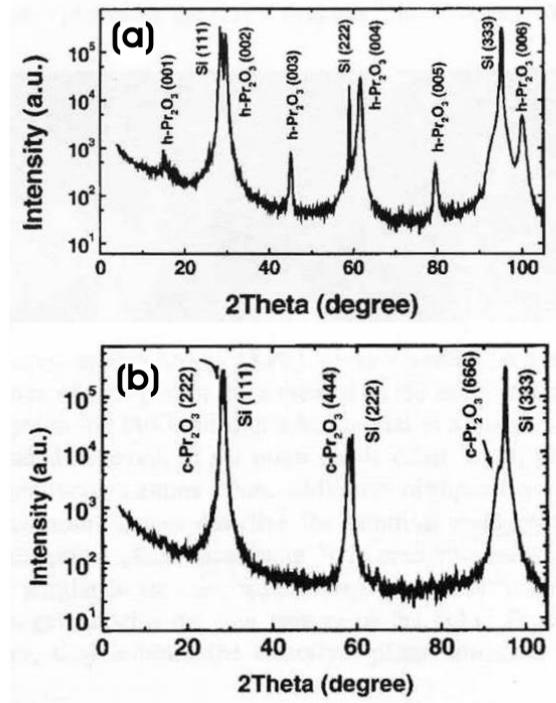


Abbildung 8.1: $\theta/2\theta$ -Scans eines Pr₂O₃-Films auf Si(111). (a) **A-Typ** vor dem Phasenübergang (b) **C-Typ** nach dem Phasenübergang durch Tempern in N₂ aus [37]

Müssig und Osten et al. führten weitere zahlreiche Untersuchungen [38, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] an der epitaktischen Schicht des Praseodymoxides auf Si(111) und Si(001) durch. Sie versuchten ein epitaktisches Wachstum auf Si(001) darzustellen. STM-Bilder (Abb. 8.2) von Osten et al. zeigen zwei orthogonal zueinander orientierte Schichten von Dimerketten auf der Oberfläche nach einer 3-minütigen Bedampfungszeit bei $T = 600 \text{ °C}$ [38]. Weitere Untersuchungen der Fläche mit STM zeigten einen Übergang von Dimerketten zu einer $p(3 \times 1)$ -Struktur. Mit XPS-Messungen konnte eine Verschiebung des $3d_{5/2}$ -Überganges zu niedrigerer Energie bei steigender Schichtdicke beobachtet werden. Müssig et al. sahen dies als Nachweis einer stetigen Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung. Eine erste sauerstoffreiche Zwischenschicht bildete sich an der Grenzfläche zwischen dem Silizium und dem Oxid. Es wurde vermutet, dass es sich aufgrund der kleinen Abweichung zwischen der PrO₂-Gitterkonstante und dem Si-Si Abstand um PrO₂-Inseln handelt. Dieser Film, welcher langsam von PrO₂ in Pr₂O₃

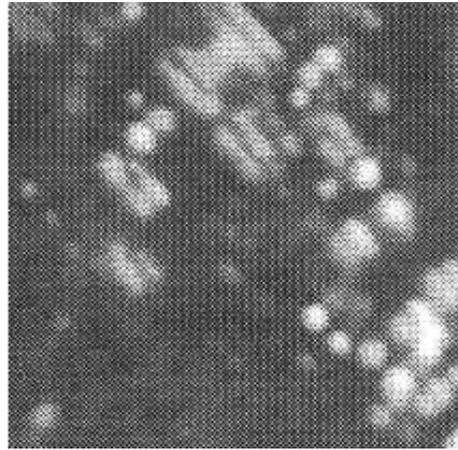


Abbildung 8.2: STM Bilder einer Si(001)-Fläche nach 3 min. Bedampfung mit Pr_2O_3 bei $T=600\text{ °C}$ ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) [38] [42]

übergeht, bedeutet erhöhten Stress an der Zwischenschicht. Daher wurde von Müssig et al. angenommen, dass sich nach einer kritischen Menge von Sauerstoff und ab einer gewissen Schichtdicke eine Amorphisierung zu einer Zwischenlage aus PrO_x bildete. Ab initio Berechnungen bestätigten die Annahme, dass sich eine Zwischenlage als Puffer zum Ausgleich der Gitterfehlanspassung gebildet hatte [39].

$\theta/2\theta$ Messungen von dickeren Schichten (z. B. 18 nm) zeigten nur einen Peak, der als (440)-Netzebene des kubischen C-Typs von Pr_2O_3 indiziert wurde. ϕ -Scans klärten die Orientierung der (001)-Fläche des Oxides. Die [100]-Richtung lag mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder parallel zu [011] oder zu $[01\bar{1}]$. Es handelte sich um zwei gleichwertige (110)-Domänen des Pr_2O_3 , die um 90° zueinander gedreht sind. RHEED und plan-view TEM-Aufnahmen bestätigten dies. Eine Überwachung dieser Schicht mit Silizium führte zu einem polykristallinen Film. Die Zwischenschicht zwischen dem Praseodymoxid und dem polykristallinen Silizium war sehr viel rauher als die Grenzschicht zwischen Si-Substrat und der Praseodymoxid-Schicht (siehe Abb. 8.3). D. Schmeisser et al. untersuchten ebenfalls mit XPS den Praseodymoxidfilm auf Si(001) und kamen zu der Annahme, dass sich eine Silikatzwischenlage bildet [46]. Weitere Studien [47] und Wachstumstechniken [48] führten alle weiterhin zu dem Ergebnis, dass sich eine Zwischenschicht an der Grenze von Silizium und dem Oxidfilm bildet. Eine weitere Präparationsmethode wurde von Whang et al. [49, 50] angewandt: Verdampfen von metallischem Pr unter Sauerstoffumgebung. Das Aufdampfen erfolgte auf ein SiO_2/Si -Substrat. Dies führte bereits bei Raumtemperatur zu einer Silikatbildung an der SiO_2 -Zwischenschicht.

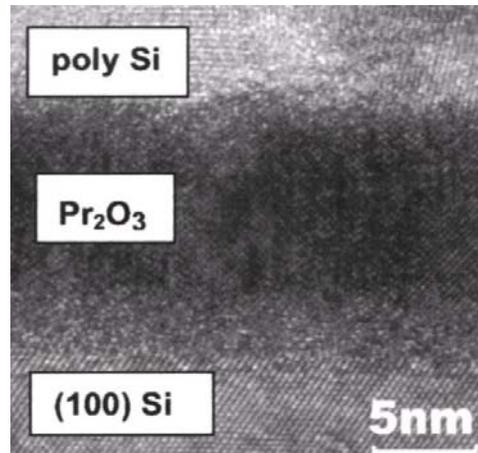


Abbildung 8.3: Querschnitt TEM-Aufnahme eines Pr_2O_3 -Filmes auf $\text{Si}(001)$, bedeckt mit Poly-Si aus [38] [40]

Die Ergebnisse auf $\text{Si}(111)$ von Tarsa et al. wurden durch erneute Experimente von J. Liu et al. bestätigt [37]. Eine erneute TEM-Aufnahme und eine $\theta/2\theta$ -Messung wurden durchgeführt. Desweiteren wurde nach Tempern in N_2 mit leichtem Sauerstoffgehalt für 5 min bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 8.1) ein Phasenübergang von dem A-Typ in den C-Typ von Pr_2O_3 entdeckt. Röntgenbeugungsmessungen von Schröder et al. [51] über den Relaxationsmechanismus von Pr_2O_3 -Filmen zeigten bei 2Θ -Messungen an einem $4,2\text{ nm}$ dicken Film deutlich Intensitäten der hexagonalen Phase. Die vertikale Stapelung wurde mit PrO , PrO_2 angegeben. Der Oxidfilm wurde mit verschiedenen Dicken ex-situ mittels Röntgenbeugung untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich das Wachstum von einem pseudomorphem Verhalten bei dünnen Schichten zu einem Festkörperwachstum entwickelte. Oberhalb einer kritischen Dicke wurde eine Phasenumwandlung in der c-Phase des Pr_2O_3 entdeckt. Diese Phasenumwandlung wurde damit begründet, dass die Umordnung von der hexagonalen zur kubischen Phase im wesentlichen durch eine Reorganisation der Sauerstoffatome erfolgte. Die Praseodymatome dagegen benötigten nur eine kleine Änderung ihres Untergitters zur Bildung der kubischen Phase.

Eine aktuelle Studie von Libralesso et al. [52] über das Wachstumsverhalten von Pr_2O_3 auf $\text{Si}(111)$ wurde mit STM durchgeführt. Bei sehr niedriger Bedeckung wurden Linienstrukturen entdeckt, die bei weiterer Bedampfung dreieckige Flächen auf der Oberfläche ausbildeten. Weitere Bedampfung führte zu einem geschlossenen Pr_2O_3 -Film. Die Morphologie des Filmes war äußerst flach, nur Stufen die bereits im Siliziumsubstrat vorhanden waren, konnten beobachtet

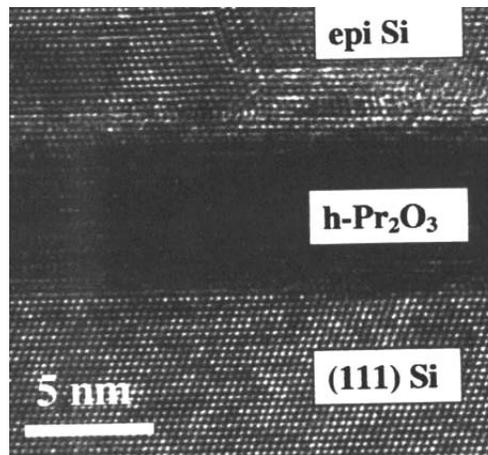


Abbildung 8.4: Querschnitt TEM-Aufnahme eines Pr_2O_3 -Filmes auf $\text{Si}(111)$, bedeckt mit Epi-Si aus [37][40]

werden (siehe Abb. 8.5). Das linienförmige Wachstum begann bei den Dimeren der (7×7) -Struktur des Siliziums. Auch die dreieckigen Flächen endeten an den Dimerreihen der (7×7) -Rekonstruktion. An den Rändern der Flächen waren jeweils die Hälften der (7×7) -Rekonstruktion zu sehen, welche einen Stapelfehler besitzen. Die angrenzende (7×7) -Rekonstruktion blieb bis zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche erhalten. Der geschlossene Pr_2O_3 -Film ragte nur 0.8 \AA über die (7×7) -Rekonstruktion des Siliziums. Dies war durch eine thermisch aktivierte chemische Reaktion der Pr_2O_3 -Moleküle mit dem Silizium zu erklären. Dabei wird die (7×7) -Rekonstruktion vollständig zerstört. Die niedrige Höhe des Films erklärte sich aus diesem Auflösen der Rekonstruktion, welche normalerweise 5.2 \AA beträgt. Die Pr_2O_3 -Moleküle besetzten diesen Platz. Die Dicke der ehemaligen Rekonstruktion von 5.2 \AA , zusammen mit der Höhendifferenz zu den Oxidflächen von 0.8 \AA , ergibt 6 \AA . Die Filmdicke entsprach daher der Höhe der C-Gitterkonstante der h- Pr_2O_3 -Phase.

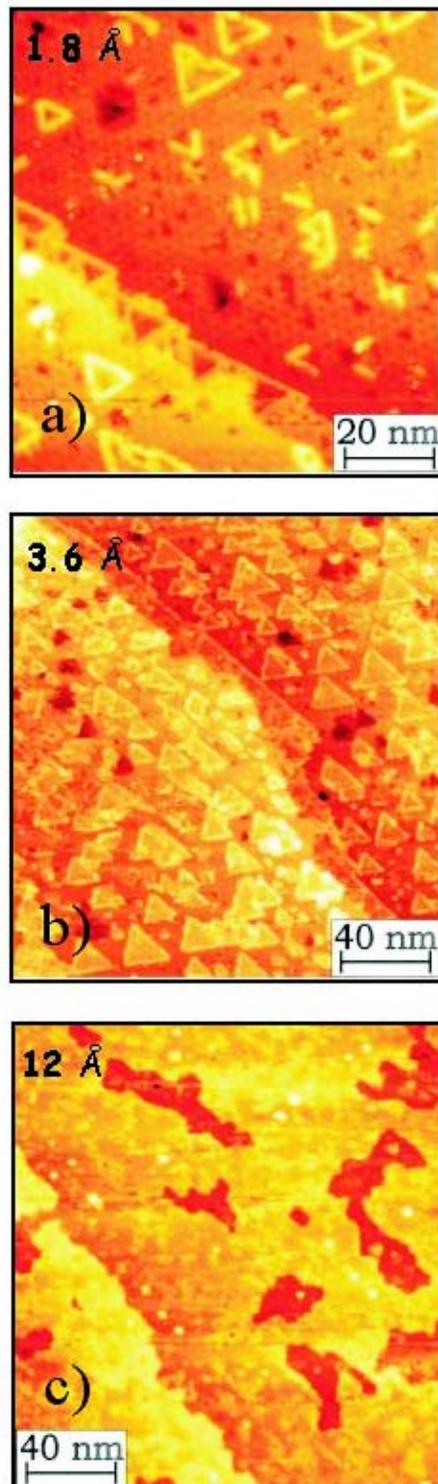


Abbildung 8.5: STM-Bilder einer Si(111)-Fläche mit unterschiedlicher Bedeckung von Pr₂O₃ aus [53]

Kapitel 9

Strukturanalyse mit Röntgenbeugung

9.1 Messungen mit dem Röntgendiffraktometer

Die Experimente wurden an der MPI-MF Beamline der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA), Deutschland durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Pr-Adsorptionskanten der K und L Schalen (siehe Tabelle 9.1) wurde eine Wellenlänge von 1.298 Å (Energie = 10KeV) gewählt. Damit die Oberflächennormale der Probe parallel zur Drehachse des ω -Kreises stand, wurde die Probe mit einem Laser positioniert und mit den Winkeln¹ χ_x und χ_y korrigiert. Mit Hilfe des Röntgenstrahles erfolgte dann eine letzte Feinjustierung. Der Einfallswinkel α für das Auftreffen des primären Röntgenstrahles wurde auf 3° gestellt.

¹Die Winkel der Röntgenapparatur sind in dem Kap. 6.2 erklärt und in Abb. 6.5 dargestellt.

Schalen	Energie in KeV	μ / ρ in cm ² /g
M3	1.24220	7.224 E+03
M2	1.33740	6.513 E+03
M1	1.51100	5.235 E+03
L3	5.96430	5.214 E+02
L2	6.44040	5.857 E+02
L1	6.83480	5.836 E+02
K	41.9906	2.518 E+01

Tabelle 9.1: Die Adsorptionskanten von Praseodym

Um die Oberfläche der Si(111) Probe zu beschreiben, wurde eine Transformation der Festkörperkoordinaten in Oberflächenkoordinaten mit folgender Matrix durchgeführt:

$$\begin{pmatrix} h_s \\ k_s \\ l_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_b \\ K_b \\ L_b \end{pmatrix} \quad (9.1)$$

Die Beschreibung der Reflexe erfolgt daher im Folgenden mit den berechneten Oberflächenkoordinaten. Diese lauten für die Oberfläche folgendermaßen:

$$\begin{aligned} a(\text{Si}_{111}) &= b(\text{Si}_{111}) = 3.8402 \text{ \AA} \\ c(\text{Si}_{111}) &= 9.405 \text{ \AA} \\ \alpha, \beta &= 90^\circ, \gamma = 120^\circ \end{aligned}$$

Für das Silizium fcc-Gitter ist die Gitterkonstante $a = 5.4309 \text{ \AA}$, die Winkel $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$. Eine Rückrechnung von den Oberflächenkoordinaten in die fcc-Gitterkoordinaten ist durch eine Matrixinversion möglich.

Nachdem die Probe die notwendigen $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hatte, wurde mit der Verdampfung des Pr_2O_3 begonnen. Der Druck in der Kammer blieb dabei unter 10^{-8} mbar. Währenddessen wurden in-situ Messungen durchgeführt, um das Wachstum des Filmes zu beobachten. Dabei wurde die Intensität der Gitterstäbe mit einem I-Scan gemessen. Es wurden Messungen über spezielle Maxima mit einem Winkelscan (ω -Scan) vorgenommen. Danach wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Die $p(1 \times 1)$ -Phase wurde dann mit LEED überprüft (siehe Abb. 9.1). Dann erfolgte die genaue Messung der Gitterstäbe für die Strukturanalyse.

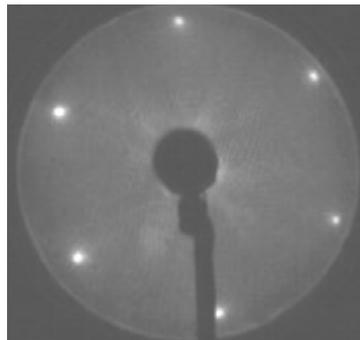


Abbildung 9.1: LEED-Bild der $p(1 \times 1)$ -Phase bei 32 eV

9.2 Modelle zur $p(1 \times 1)$ Struktur auf Si(111)

9.2.1 Modellentwicklung

Die gemessenen Daten, zehn Gitterstäbe $[(0\bar{1})(\bar{1}1)]$, $[(\bar{1}2)(1\bar{2})]$, $[(\bar{1}3)]$, $[(0\bar{2})(\bar{2}2)]$, $[(02)(2\bar{2})]$, $[(01)]$, davon sechs unabhängige, wurde detailliert mit ω -Winkelscans gemessen. Die Intensität der gemessenen Reflexe wurde mittels einer Lorenzfunktion bestimmt und mit allen Korrekturfaktoren korrigiert. Wegen der geringen Gitterfehlpassung von 0.5% war eine der ersten Annahmen, dass das hexagonale Pr_2O_3 mit der (0001)-Fläche auf der Si(111)-Oberfläche wächst. Das wurde auch durch die gleiche Symmetriegruppe $P3m1$ der beiden Flächen deutlich. Außerdem wurde auch bereits in einigen Untersuchungen [36, 40] über das Wachstum mit der (0001)-Fläche berichtet. Das LEED-Bild zeigte ebenfalls, dass die Symmetrie und die Gitterkonstante erhalten geblieben sind. Eine Orientierung der Gitter war durch diese Angaben bereits bekannt, wie sich jedoch die Grenzfläche genau bildet, konnte dadurch nicht festgestellt werden.

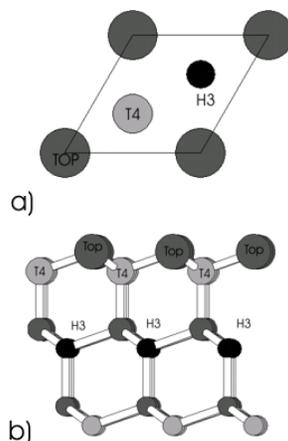


Abbildung 9.2: Adsorptionsplätze auf der Si(111)-Oberfläche, a) Aufsicht b) Seitenansicht

Zur Modellentwicklung musste als erstes die Oberfläche des Siliziums betrachtet werden. In Abbildung 9.2 sind die möglichen Adsorptionsplätze gezeigt. Da Praseodym ein starker Streuer ist, bringt es den wesentlichen Beitrag zur Intensität entlang der Gitterstäbe zwischen den Braggreflexen. Der Intensitätsverlauf der Gitterstabmessungen deutete auf eine Interferenz von zwei stark streuenden Atomen hin. Damit konnte bei der Modellvorstellung von zwei Praseodymatomen pro Einheitszelle ausgegangen werden. Auch die Dicke der Schicht wurde in einem

ersten Schritt als mindestens so dick wie der Abstand zwischen zwei Praseodymatomen angenommen. Ausgehend davon, dass die (0001)-Fläche des $h\text{-Pr}_2\text{O}_3$ auf der Oberfläche aufwächst, entstehen dabei bereits in erster Betrachtung zwei Modelle, welche die Symmetrie erhalten (siehe Abb.9.3). Die Einheitszelle des $h\text{-Pr}_2\text{O}_3$ wächst direkt auf der Einheitszelle der ideal terminierten Siliziumsoberfläche auf.

Modell 1a:

Der Adsorptionsplatz H_3 (Abb.9.2a) ist der des ersten Praseodyms auf der Oberfläche. Der erste Sauerstoff adsorbiert auf dem Top-Adsorptionsplatz Abb.9.2 und Abb. 9.3a.

Modell 2a:

Sitzt das Praseodymatom auf dem Adsorptionsplatz T_4 (siehe Abb. 9.2 und Abb. 9.3b) kann dies ausgehend von Modell 1a als Rotation der Einheitszelle des Praseodymoxides um 60° betrachtet werden. Der Sauerstoff adsorbiert bei diesem Modell ebenfalls auf dem Top-Adsorptionsplatz.

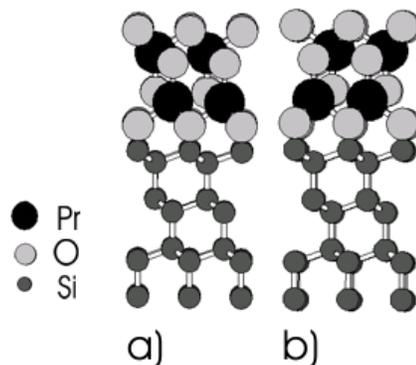


Abbildung 9.3: a) Modell 1a Pr^1 über dem H_3 Platz, O^1 auf Top b) Modell 2a Pr^1 über dem T_4 Platz, O^1 auf Top

Zum Vergleich sind in Abb. 9.4 die zugehörigen Intensitätsverteilungen der beiden Modelle 1a und 2a dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass eine Drehung der Einheitszelle eine Verschiebung der Intensitäten bezogen auf die Braggpunkte zur Folge hat.

Ein erster Vergleich mit den experimentellen Daten zeigte sofort, dass das Modell 1a nicht passend war. Die berechnete Kurve war gegenüber den experimentellen Daten verschoben. Dagegen zeigte Model 2a eine erste Ähnlichkeit zwischen den

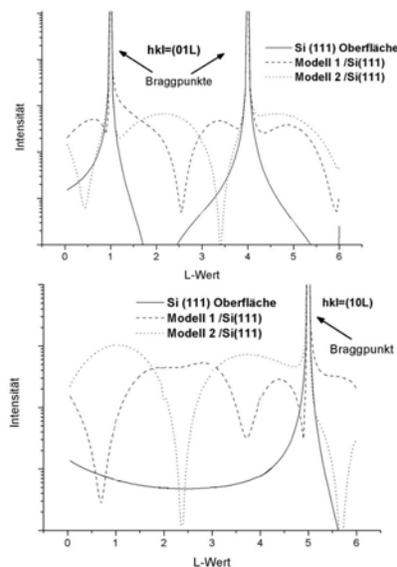


Abbildung 9.4: Intensitätsverteilung an den Gitterstäben (01) und (10). Vergleich der theoretischen Modelle für eine Siliziumoberfläche (durchgezogene Linie), für das Modell 1a (gestrichelte Linie) und für das Modell 2a (gepunktete Linie).

berechneten und den experimentellen Werten. Dies favorisierte den Adsorptionsplatz T_4 für Praseodym (siehe Abb. 9.5).

Ausgehend von der Raumgruppe des $h\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $P3m1$ würde die Symmetrie im Beugungsbild auch bei einer Verschiebung der Einheitszelle des Adsorbats entlang der Gleitspiegelebene auf die drei Plätze der Schraubenachsen erhalten bleiben. Daher mussten auch Modelle der verschobenen Einheitszelle erstellt und gerechnet werden (siehe Abb. 9.6). Dabei handelt es sich um eine Verschiebung der Modelle 1a und 2a entlang der Gleitspiegelebene der Si-Einheitszelle. Um $+0.333$ bzw. -0.333 in der a und b Richtung der Gitterkonstanten der Einheitszelle wurden die Modelle verschoben. Die Modelle sind entsprechend ihrer ursprünglichen Modelle als Modell 1b und 2b bezeichnet.

Das Modell 1b zeigte im Vergleich ähnlich schlechte Werte wie bereits Modell 1a. Die Orientierung der Einheitszelle, ob direkt auf der des Substrats oder auch leicht verschoben, machte dabei keinen Unterschied. Auch nicht bei Modell 2b, welches in einem ersten Vergleich ebenso gute Werte erzielte wie Modell 2a. Bei genauerer Betrachtung und weiteren Vergleichsrechnungen zeigte sich allerdings, dass der Abstand zwischen dem adsorbierten Sauerstoff und dem obersten Siliziumatom unrealistisch hoch war. Um dies anzugleichen, wurde der Höhenabstand zwischen Adsorbat und Substrat verringert. Dann ergab sich jedoch ein zu kleiner Abstand zwischen dem adsorbierten Praseodym und dem nächstliegenden Silizi-

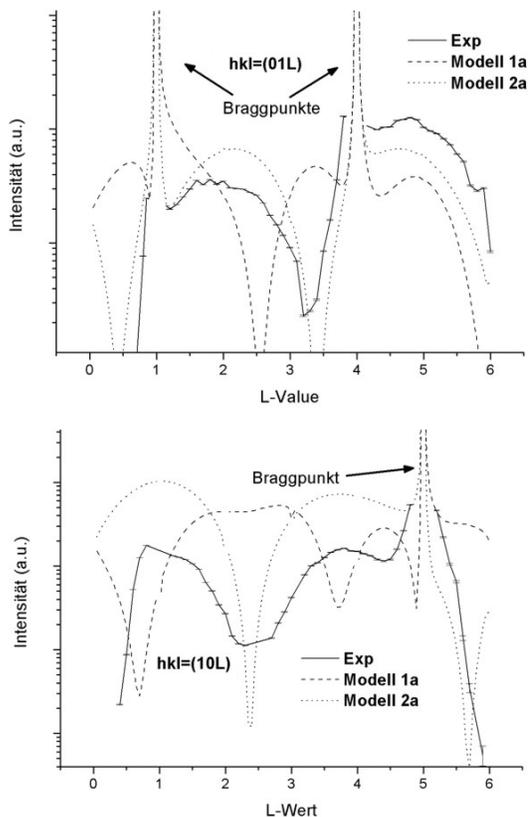


Abbildung 9.5: Vergleich der experimentellen Daten mit den Modellen 1a und 2a. Deutlich erkennbar ist, daß die Intensitätswerte bei Modell 1a völlig verschieden sind im Vergleich zum Experiment. Modell 2a zeigt dagegen einige Ähnlichkeit.

umatom. Daher wurde auch Modell 2b verworfen.

Weiterhin war es möglich, dass die Stapelung des $h\text{-Pr}_2\text{O}_3$ gar nicht mit der ersten Schichtfolge A, sondern mit der zweiten Schichtfolge B auf dem Substrat begann. Dafür mussten weitere Modelle aus den ursprünglichen Modellen 1a und 2a entwickelt werden. Der Beginn mit der zweiten Schichtfolge entspricht einer Verschiebung von 0.5 der Länge der Gitterkonstante C . Die resultierenden Modelle wurden als Modell 1az und Modell 2az bezeichnet (siehe Abb. 9.7), z für die Verschiebung des Modells entlang z .

Ebenso wurden die verschobenen Modelle 1b und 2b nochmals mit der veränderten Stapelung modifiziert. Die als Modell 1bz und Modell 2bz bezeichneten Strukturvorschläge sind in Abbildung 9.8 gezeigt. In allen vier Modellen mit der veränderten Stapelfolge (1az, 1bz, 2az, 2bz) existierte ein kurzer Abstand zwischen den Pr-Pr Positionen. Der kalkulierte Abstand war deutlich kleiner als der im Experiment

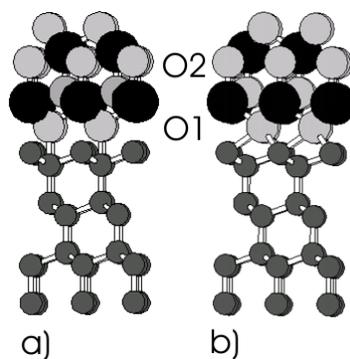


Abbildung 9.6: a) Modell 1b: Pr¹ auf Top, O¹ über dem T₄ Platz b) Modell 2b: Pr¹ auf Top, O¹ über dem H₃ Platz

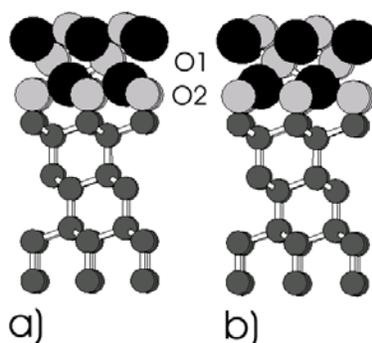


Abbildung 9.7: a) Modell 1az: Pr² über H₃, O¹ auf Top b) Modell 2az: Pr über T₄, O¹ auf Top

beobachtete Abstand. Dies zeigte sich deutlich, da Praseodym der Hauptstreuer in der Messung war. Diese Modelle passten daher nicht zu den experimentellen Daten.

Eine Bindung des Praseodymatomes direkt an das Silizium war aufgrund des mitverdampften Sauerstoffs nicht zu erwarten. Studien von Dąbrowski et al. [54] über die Bildungsenthalpie der Oxidation von Praseodym wurden als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt. Die Reaktion von Praseodymsiliziden mit Sauerstoff ist exotherm. Ist also Sauerstoff vorhanden, reagiert dieser sofort mit dem Silizid und formt bereits bei Raumtemperatur ein Praseodymsilikat. Da Pr₂O₃ verdampft wurde, konnte davon ausgegangen werden, dass genügend Sauerstoffpartialdruck vorhanden war und keine Pr-Silizidbildung erfolgte.

Weiterhin stellte sich die Frage, ob eine Sauerstoffterminierung an der Oberfläche

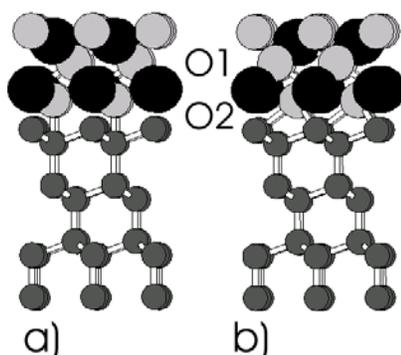


Abbildung 9.8: a) Modell 1bz: Pr² auf Top, O² über T₄ b) Modell 2bz: Pr² auf Top, O² über H₃

des Films, analog zu der klassischen Einheitszelle des Praseodymoxides, vorlag oder nicht. Aufgrund der starken Streukraft des Praseodyms gegenüber dem Sauerstoff war dies mit einem ersten Modell nicht sofort zu bestimmen. Das gut angepasste Modell 2a konnte mit Sauerstoffterminierung eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen. Die endgültige Strukturlösung wurde mit einer least-squares Verfeinerung von allen strukturellen Parametern gefunden.

9.3 Ergebnisse der Strukturlösung

Bei dem endgültigen Modell der Strukturlösung handelt es sich um eine Verfeinerung von Modell 2a (siehe Abb. 9.10). Die experimentellen Daten im Vergleich zu dem verfeinerten Modell sind in Abbildung 9.9 aufgetragen.

Die Filmdicke entspricht der *c*-Gitterkonstante einer Einheitszelle des h-Pr₂O₃, welche 6.0131 Å beträgt. Die Einheitszelle des Oxides ist um 60° zu der Si(111) Einheitszelle gedreht. Dabei liegt das erste adsorbierte Praseodymatom oberhalb des T₄ Adsorbatplatzes. Damit ist die [100]-Richtung der Einheitszelle des Oxides in der [110]-Richtung der Si(111)-Zelle orientiert. Die bereits angegebene Richtung aus den Studien [36, 40] wurde bestätigt. Das Model 2a zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die genau bestimmten Positionen der symmetrisch unabhängigen Atome sowie der systematischen Fehler sind in der Tabelle 9.2 in relativen Koordinaten angegeben.

Die Bindung an das Substrat konnte durch diese Verfeinerung bestimmt werden. Die Zwischenschicht bildet sich durch eine Si-O-Pr Bindung. Dies bestätigt auch,

Atom	x	y	z	δz
Si1	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0150
O1	0.0000	0.0000	0.1754	0.0000
Pr1	0.6667	0.3333	0.3359	0.0012
O21	0.3333	0.6667	0.3999	-0.0152
O22	0.6667	0.3333	0.6026	0.0116
Pr2	0.3333	0.6667	0.6666	0.0117
O1	0.0000	0.0000	0.7920	-0.02275

Tabelle 9.2: Koordinaten der symmetrisch unabhängigen Atome in der Oberflächeneinheitszelle in relativen Einheiten der Si(111)-Einheitszelle, inkl. der Abweichung von den Festkörperkoordinaten. Die Symmetrie für die bedeckte Oberfläche ist die Gleiche wie die der Si(111)-Oberfläche, ebenso die Länge der a und b Vektoren, $p\bar{3}m1$, $a=b=3.84 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Die z-Koordinaten beziehen sich auf die Länge des C-Gittervektors der Si(111)= 9.405 \AA .

dass keine Pr-Si Bindung präsent ist. Die theoretischen Rechnungen [54] sind im Einklang mit diesem Ergebnis. In der hexagonalen Festkörpereinheitszelle von Pr_2O_3 besitzt der Sauerstoff (O1), welcher an das Silizium bindet, eine sechsfache Koordination. Drei $1/3$ Elektronen des Sauerstoffes (O1) sind bei Ausbildung eines epitaktischen Filmes auf Si(111) mit Praseodym abgesättigt. Das verbleibende Elektron des Sauerstoffes bindet sich an das Silizium des Substrates. Die Koordinationszahl ändert sich auf 4, die Bindungsabstände zwischen Pr1 und O1 sind dabei identisch mit der Festkörperphase. Die mittleren Sauerstoffe O2) des Filmes sind im Film gleich koordiniert wie in der hexagonalen Festkörperphase. Das obenauffliegende Sauerstoffatom (O1) des Filmes ist an drei Praseodymatome des Filmes gebunden ($3 \times 1/3 \text{ Elektron} = 1$). Um diesen Sauerstoff abzusättigen, müssten alle drei Praseodymatome statt $3 \times 1/3 \text{ Elektronen} (=1)$ dann $3 \times 2/3 \text{ Elektronen} (=2)$ an den Sauerstoff abgeben. Dies entspricht einer Koordinationsveränderung von Pr^{3+} zu einer Pr^{4+} . Andererseits könnte die Kompensation auch durch statistische Fehlordnungen im Film ausgeglichen werden. Dafür spricht die bekannte, hohe Sauerstoffmobilität durch die Praseodymoxide, welche in den Festkörperphasen besteht. Dies zeigen die verschiedenartigen Sauerstoffabsättigungen der verschiedenen Untergruppen der Sesquioxid-Phasen. Der Sauerstoff bevorzugt eine Bindung mit Praseodym, nur falls dies nicht möglich ist, erfolgt eine Pr-O-Si Bindung. Die ungesättigten Sauerstoffatome diffundieren teilweise und ein elektronischer Ausgleich erfolgt durch statistische Fehlstellen.

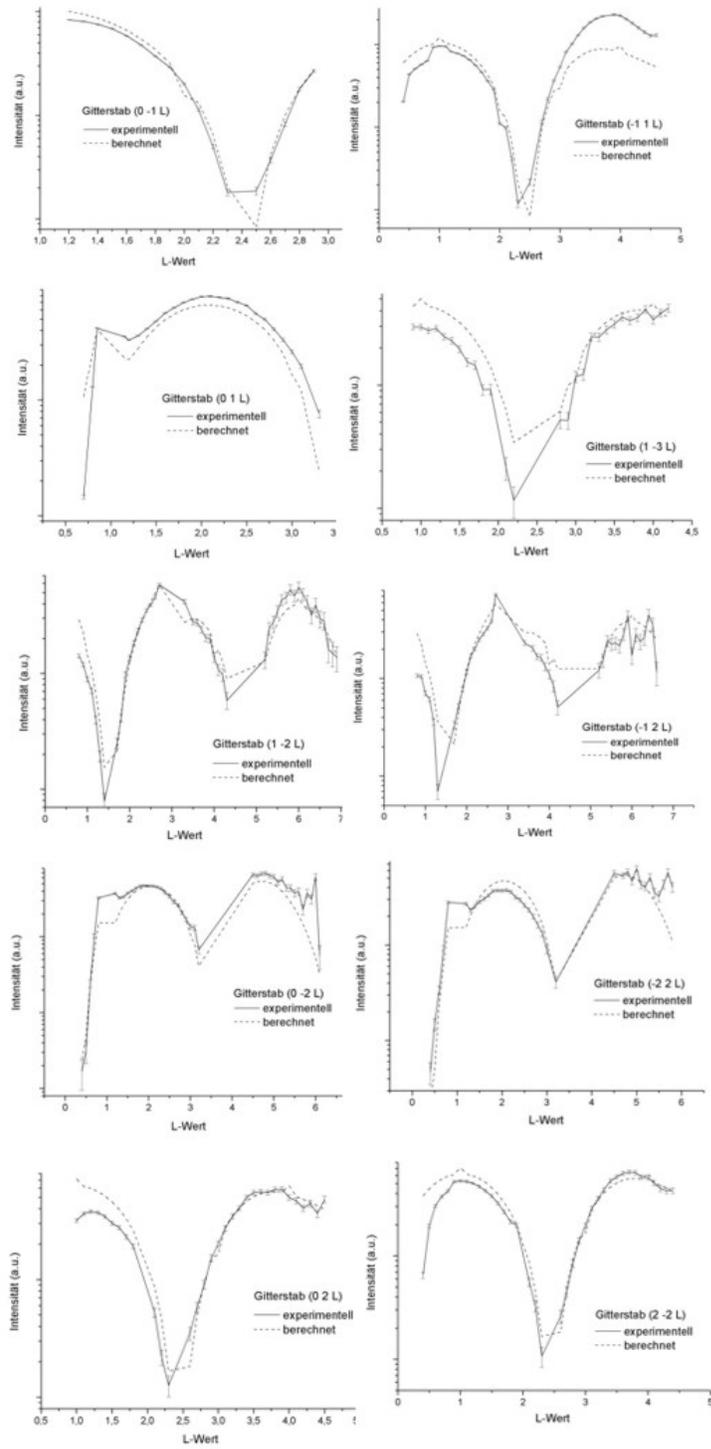


Abbildung 9.9: Experimentelle Daten und das modifizierte Modell 2a im Vergleich

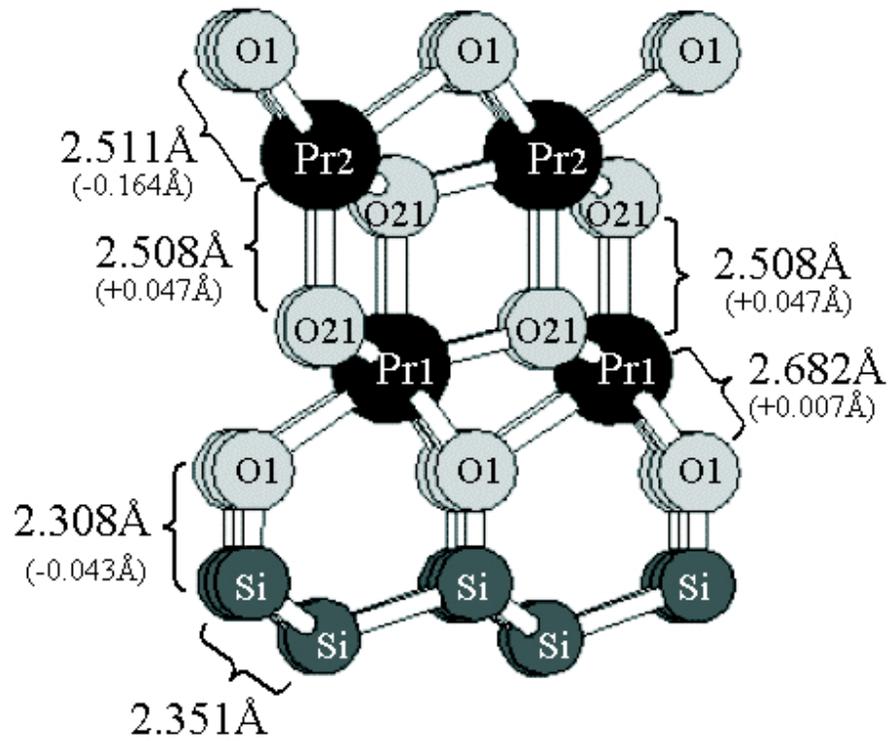


Abbildung 9.10: Endgültiges Modell 2a. Angabe der Bindungslängen inkl. Abweichung zum Volumen

Kapitel 10

Stabilität und Wachstumsverhalten

10.1 Wachstum der p(1x1) Phase

Das Wachstumsverhalten von Pr_2O_3 ist deutlich abhängig von der Temperatur des Substrats und dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung. Zahlreiche Versuche [36, 37, 40, 51] haben gezeigt, dass eine epitaktische Schicht, welche im Rahmen dieser Arbeit als p(1x1) identifiziert wurde, sich am Besten bei einer Substrattemperatur von 500-550 °C bildet. Ein epitaktisches Aufwachsen bei Raumtemperatur ist nicht möglich. Auch späteres Tempern, des bei Raumtemperatur, aufgedampften Praseodymoxides führt nicht zur Bildung einer epitaktischen Schicht.

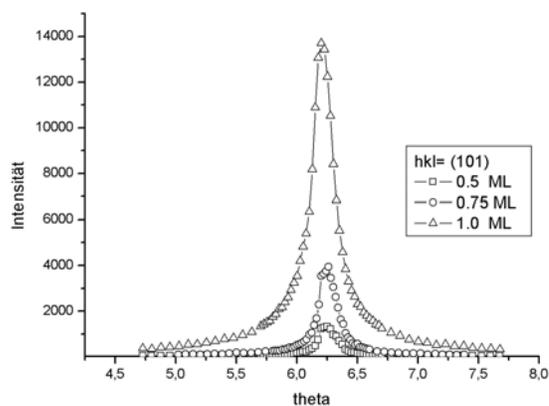


Abbildung 10.1: ω -Scans eines (101) Reflexes eines Pr_2O_3 Films auf Si(111) bei unterschiedlicher Bedeckung. Die Messwerte wurden für die Gitterstabmessungen der Abb. 10.2 benötigt.

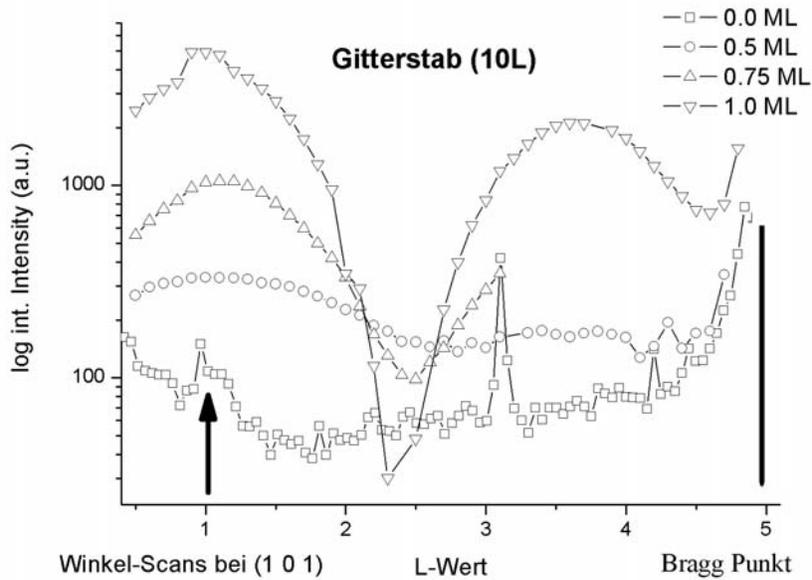


Abbildung 10.2: Intensitätsmessungen entlang des Stabes (1 0 L) eines Pr₂O₃-Filmes auf Si(111) bei unterschiedlicher Bedeckung. Die zugehörigen ω -Scans bei (hkl)=(101) sind in Abb. 10.1 dargestellt.

STM-Untersuchungen von Libralesso et al. [52] erklären, wieso eine Temperatur des Substrats von 500-550 °C erforderlich ist. Eine Aufhebung der (7x7)-Rekonstruktion erfolgt an der Wachstumsstelle des Oxides. Dazu ist eine Diffusion der überzähligen Siliziumatome notwendig. Das Wachstum des Praseodymoxides beginnt linienförmig auf der Si(111)(7x7)-Einheitszelle, entlang der Adatome zwischen der Hälfte mit und der Hälfte ohne Stapelfehler. Eine Vergrößerung zu dreieckigen 2-dimensionalen Inseln geschieht bevorzugt in der Einheitszellenhälfte der (7x7)-Rekonstruktion ohne Stapelfehler. Die zusätzlichen Siliziumatome der (7x7)-Rekonstruktion müssen sich an Stufen und Kanten des Substrates anlagern. Bei weiterem Wachstum der 2-dimensionalen Inseln wird dann auch die Hälfte der Substrateinheitszelle mit Stapelfehlern überwachsen. Dennoch ist der Energieunterschied für die Bildung der Schicht zwischen dem Teil der Einheitszelle mit Stapelfehler und dem Teil ohne Stapelfehler, deutlich auszumachen. Die Ausdehnung der Inseln ist meist begrenzt durch die Einheitszellenhälften der (7x7)-Rekonstruktion mit Stapelfehler. Die auftretenden dreiecksförmigen 2-dimensionalen Inseln ragen dabei nur 0.8 \AA über die (7x7)-Rekonstruktion hinaus. Die (7x7)-Rekonstruktion auf den freiliegenden Flächen bleibt erhalten. Daher ist erst bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche ein reines p(1x1)-Bild im LEED zu sehen.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Substrattemperatur von mindestens 550 °C gewählt. Die Bedampfung erfolgte in Schritten von 5 Minuten, bei ei-

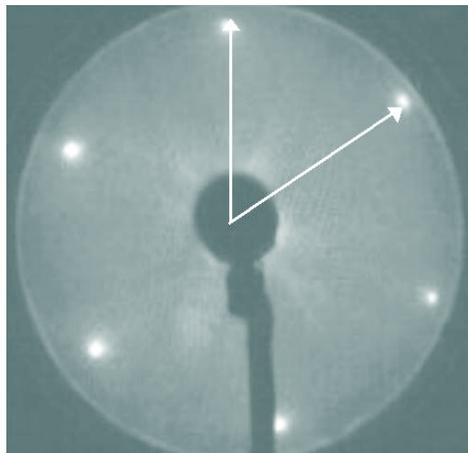


Abbildung 10.3: LEED Aufnahme p(1x1)-Phase des Pr_2O_3 auf Si(111) bei 32 eV. Die Pfeile kennzeichnen die Einheitszelle,

nem Flux von $\pm 5\mu\text{A}$. Da die Verdampferquelle nicht zu eichen war und kein Quarz-Monitor zur Verfügung stand, wurde die Eichung anhand der Verdampfungszeit und Emissionsstromes der Heizwendel, welche für die Darstellung der p(1x1)-Phase notwendig ist, durchgeführt. Die p(1x1)-Phase wurde dann als 1 ML definiert. Bereits bei einer Bedeckung von 0.5 ML konnte eine Veränderung der Intensität des (101)-Reflexes mittels Oberflächenröntgenbeugung beobachtet werden (siehe Abb. 10.1). Da das Praseodym ein starker Streuer ist, zeigten sich die Intensitätsveränderungen entlang des L-Stabes (siehe Abb. 10.2) deutlich. Im LEED-Bild konnte weiterhin eine (7x7)-Rekonstruktion beobachtet werden, wenn auch diffuser und mit höherem Untergrund als bei der reinen Fläche. Dies steht im Einklang mit der Arbeit von Libralesso et al. [52].

Nach weiterer Bedampfung des Kristalls und nachfolgendem Abkühlen des Substrates, war die p(1x1)-Phase des Praseodymoxides in LEED sichtbar (siehe Abb. 10.3). Der Unterschied zwischen einer p(1x1)-Phase des Praseodymoxides und einer fehlgeordneten Si(111)(1x1) wurde durch I(V) Kurven festgestellt. Dabei wurden die Intensitäten der Reflexe (01) und (10) für die Si(111)(7x7) und die p(1x1)-Phase bei Praseodymbedeckung verglichen. (siehe Abb. 10.4). Dadurch konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem LEED-Bild tatsächlich um eine p(1x1)-Phase des Praseodymoxides handelt und nicht um eine fehlgeordnete Si(111)-Oberfläche.

Mit Röntgenbeugung war die Form der Kurve bei 1 ML deutlich zu erkennen. Sie ist durch die Anordnung der Einheitszelle des Adsorbates auf dem Substrat zu erklären. Die Interferenz der stark streuenden Praseodymatome trug im Wesentli-

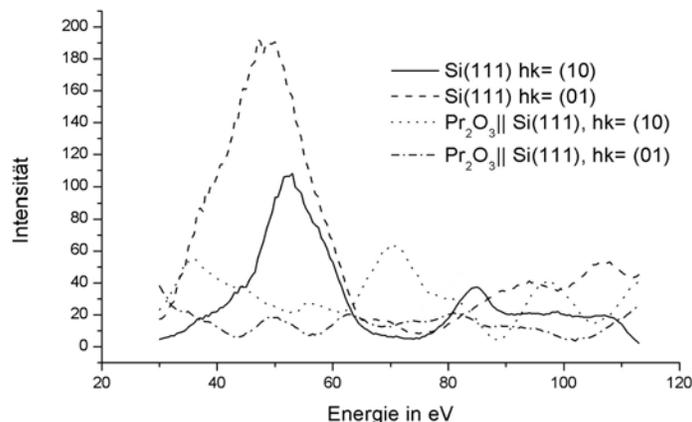


Abbildung 10.4: Vergleich der LEED I(V)-Kurven, Si(111) mit Pr₂O₃ und reinem Si(111)(7x7)

chen zu dem veränderten Intensitätsverlauf entlang der Gitterstäbe zwischen den Volumen Braggpunkten bei. Die Sauerstoffatome tragen im Vergleich zum Praseodym nur mit kleinen Anteilen zum Intensitätsverlauf bei. Durch die Streuung mit zwei Praseodymatomen entstehen zwei Maxima und ein Minimum. Ein Vergleich der gemessenen Intensität zu einem Modell mit 1 ML (2 Pr-Atome) und einem Modell mit 2 ML ist in Abb. 10.5 dargestellt. Mit dem Auftreten einer solchen Kurve wurde eine erste Annahme über die Dicke der Schicht gemacht. Der Intensitätsverlauf entspricht der Interferenz von zwei Praseodymatomen innerhalb einer Oberflächeneinheit. Der Abstand zwischen den zwei Atomen konnte dann bereits grob berechnet werden. Das Aufwachsen erfolgte mit einer Doppelschicht von Praseodymatomen, welche genau im gleichen Abstand angeordnet waren, wie in der hexagonalen Festkörperphase des Pr₂O₃. Die Strukturlösung in Kapitel 9, die im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde, zeigte, dass auch die Anordnung der Sauerstoffatome entsprechend der A-Typ-Festkörperphase war.

Die p(1x1)-Phase wurde ex-situ im Tapping Modus untersucht. Die Abb. 10.6 zeigt, dass die Oberfläche relativ gleichmässig und fast vollständig mit Pr₂O₃ bedeckt war. Die RMS-Werte wurden berechnet mit $RMS = 1.07$ nm. Dies bestätigte die Bildung eines 1 ML-dicken Filmes auf der Oberfläche. Es zeigte auch die maximale Höhendifferenz, welche im Bereich bis zu 1 nm lag. Bei dem genutzten AFM war dieser Bereich bereits im Maximum der vertikalen Auflösungsgrenze. Ein Fehleranteil bei diesem Höhenprofil könnte daher bis 50% der gemessenen Höhe betragen. Das heißt, dass bei einer glatten Fläche mit einem Höhenunterschied von 0.6 nm möglicherweise ein vertikaler Höhenunterschied von 1 nm gemessen wird. Allerdings kann ein höherer Unterschied als 1 nm aufgrund der

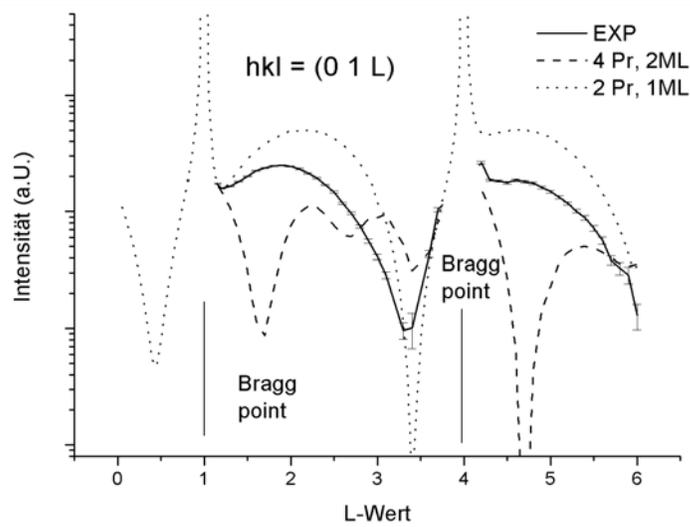


Abbildung 10.5: Vergleich der experimentellen Daten der p(1x1)-Phase mit einem Modell mit 1 ML und mit einem Modell mit 2 ML, entsprechend einer bzw. zwei Einheitszellen der hexagonalen Festkörperphase des Pr_2O_3 .

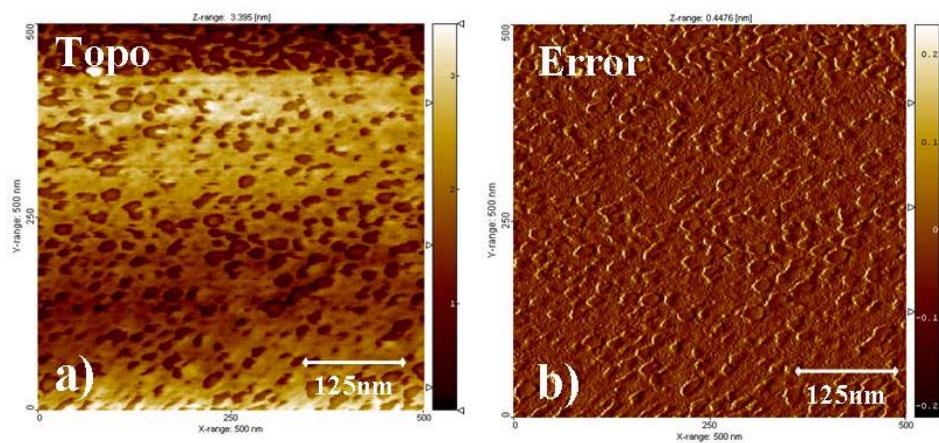


Abbildung 10.6: a) Topographie der p(1x1)-Phase b) Fehlerabweichung von a)

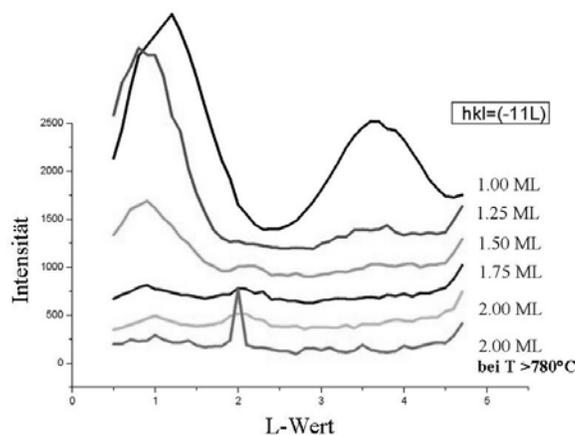


Abbildung 10.7: Messungen entlang des Stabes $(-1\ 1\ L)$ eines Pr_2O_3 -Filmes auf $\text{Si}(111)$ bei einer Bedeckung größer 1 ML. Die Darstellung ist in der Y-Achse mit einem Offset von 50% der Kurven untereinander zur besseren Übersicht versehen.

AFM-Daten ausgeschlossen werden. Damit sind diese Ergebnisse mit den Röntgenmessungen im Einklang.

Weiteres Wachstum von mehreren Lagen Pr_2O_3 auf der (111) -Fläche wurde von Schröder et al. [51] ex-situ mit Oberflächenröntgenstreuung untersucht. Die Messungen ergaben eine Veränderung der Struktur des Substrates bei zunehmender Dicke des Films. Bei Filmen mit einer Dicke von mehr als 4nm trat ein Phasenübergang vom A-Typ auf den C-Typ des Pr_2O_3 auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Messungen mit einer Filmdicke größer als 1 ML durchgeführt. Ein weiteres Wachstum auf dieser Fläche zeigte keine Bildung einer zweiten Praseodymoxidschicht. Nach weiterer Bedampfung konnte bereits bei 1.5 ML eine deutliche Abnahme der Intensität im Maximum ($L=1$) der Kurve $(hk) = (-11)$ festgestellt werden. Ein leichter Anstieg bei $L=2$ wurde ebenfalls beobachtet (siehe Abb. 10.7). Die Abflachung der Intensität setzte sich bis zu 2 ML deutlich fort. Der leichte Anstieg bei $L=2$ verblieb, aber die Intensität nahm nach einer Bedeckung von 1.5 ML nicht weiter zu. Von einem Lagen für Lagen-Wachstum kann daher nicht ausgegangen werden. Vielmehr scheint es sich um ein Stranski-Krasnov-Wachstum zu handeln. Nach einer größeren Bedeckung ist dann einen Phasenübergang zur kubischen Pr_2O_3 -Phase zu beobachten.

LEED I(V) Kurven

I(V) Kurven wurden unter senkrechtem Einfall des Primärstrahles auf die Kristalloberfläche gemessen. Zur Einstellung des Einfallswinkels auf 90° wurden die I(V) Kurven symmetrieäquivalenter Reflexe verglichen. Zur Kompensation des Erdmagnetfeldes wurden bei den durchgeführten Experimenten Helmholzspulen außerhalb der UHV-Kammer aufgestellt. Die Justierung wurde durch mehrere Messungen verfeinert. Mit dem angebrachten Laser konnte die Einstellung zwischen den einzelnen Präparationsschritten reproduziert werden.

Die Aufnahme der I(V) Kurven erfolgte mittels einer CCD-Kamera. Die Steuerung der Energien erfolgte durch das Computerprogramm EE2000, welches auch zur Auswertung der I(V) Kurven genutzt wurde. Die Intensitäten wurden über einen Energiebereich von 28-200 eV aufgenommen. Die Intensitätswerte der Reflexe wurden über die ganze Energiebreite ausgewertet. Die symmetrieäquivalenten Kurven wurden gemittelt, die erhaltenen Kurven wurden an der Primärstrahlintensität normiert. Die experimentellen Kurven konnten dann mit den theoretischen Modellen verglichen werden.

Die Strukturlösung erfolgte wie bei der Röntgenstrukturanalyse über das Trial-Error-Verfahren, welches in Kapitel 6.2 genauer beschrieben wird. Eine theoretisch entwickelte Modellvorstellung und deren simulierte I(V) Kurven wurden mit den experimentellen Daten verglichen. Das benutzte Rechnerprogramm wurde von Over et al. [55] weiterentwickelt und speziell modifiziert. Vielfachstreuungseffekte und nichtstrukturelle Parameter, wie der anisotrope Temperaturfaktor und der Besetzungsfaktor, wurden in die Kalkulation integriert. Die Berechnung der Vielfachstreuungseffekte erfolgte mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Layer Doubling-Methode.

Die theoretisch aufgestellten Modelle entsprachen Modell 1a und Modell 2a der Röntgenstrukturanalyse. Es handelt sich um eine Einheitszelle Pr_2O_3 in der hexagonalen Phase direkt auf die ideale (1×1) -Terminierung der Si(111)-Einheitszelle gesetzt (Modell 1a) oder um 60° dazu gedreht (Modell 2a). Der Vergleich zwischen den theoretischen Modellen und den ersten experimentellen Daten ist in Abb. 10.8 gezeigt. Verfeinerungen der Modelle führten zu keinem akzeptablen Ergebnis. Bei der Wiederholung des Experimentes änderten sich die I(V) Kurven in der Lage der Peaks und der Intensität. Eine Eichung der Bedeckung war durch die Verdampferquelle nicht möglich. Da in dieser Kammer auch kein Quarzmonitor existierte, konnte die genaue Bedeckung nicht reproduziert werden. Ohne gleichmäßige vollständige Bedeckung waren die I(V) Kurven nicht aussagekräftig.

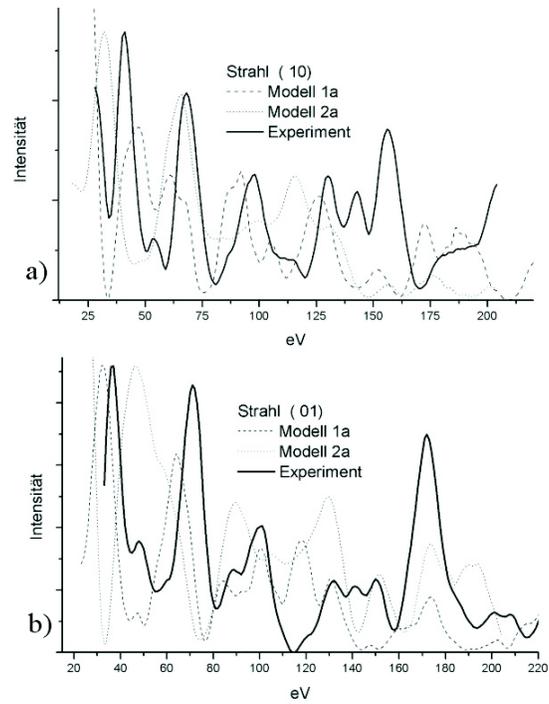


Abbildung 10.8: Vergleich der experimentellen $I(V)$ Daten mit den theoretischen Modellen a)(10) und b)(01).

10.2 Bildung von Silikatinsele

Eine $p(2 \times 1)$ -Phase auf Si(111) erschien nach dem Tempern einer $p(1 \times 1)$ -Phase auf über 730°C in LEED. Zunächst konnten deutlich schärfere LEED-Reflexe in situ während des Tempens beobachtet werden. Beim Abkühlen wurden neben den $p(2 \times 1)$ auch weitere Reflexe sichtbar, die einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase zugeordnet werden konnten, welche koexistent auftritt (Abb. 10.9).

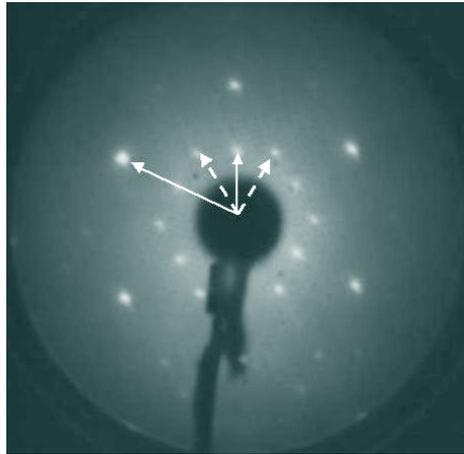


Abbildung 10.9: LEED-Aufnahme $p(2 \times 1)$ mit $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase bei 60 eV. Die durchgehenden Pfeile kennzeichnen die Einheitszelle der $p(2 \times 1)$ -Phase, die gestrichelten die der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Phase

Auch von dieser Phase wurden $I(V)$ Kurven aufgezeichnet. Auf eine Auswertung wurde aufgrund von weiteren Ergebnissen mit Röntgenbeugung verzichtet. Mittels Röntgenbeugung wurde eine Inselbildung auf der Oberfläche festgestellt. Es konnte die Bildung eines Intensitätsmaximums bei $(\bar{1}12)$ beobachtet werden (siehe Abb. 10.7, 2 ML, T) 780°C). Der 2θ -Winkel für dieses Intensitätsmaximum betrug 26.216° . Unter Berücksichtigung der Auflösung (und somit auch der Fehlergröße) des Detektors und der Geometrie, konnte dieser Winkel einem d_{hkl} -Wert einer PrSi_2 -Verbindung zugeordnet werden. Zahlreiche weitere bestimmte d_{hkl} -Werte weiterer Messungen bestätigten die Annahme der Bildung dieser Phase als Inseln auf der Oberfläche.

Weiteres Überwachsen der Inseln mit Pr_2O_3 ist in Abb. 10.10 dargestellt. Während der Messung entlang des Gitterstabes änderte sich die Intensität nicht. Nur der Untergrund der Messung erhöhte sich. Eine erneute Bildung einer epitaktischen Schicht war nicht möglich.

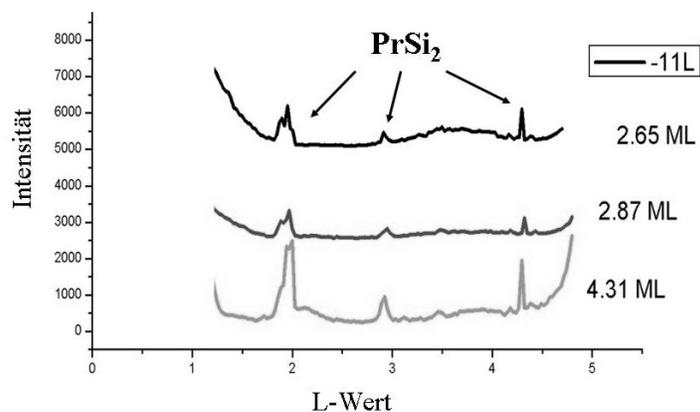


Abbildung 10.10: Überwachen der PrSi₂-Inseln mit Pr₂O₃ auf Si(111), Messungen entlang des Gitterstabes (-11L) bei verschiedener Bedeckung. Die Darstellung ist in der Y-Achse mit einem Offset von 50% der Kurven untereinander zur besseren Übersicht versehen.

Die mit LEED beobachtete p(2x1) und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstrukturen konnten als Submonolayer-Bedeckung von Praseodym auf Silizium identifiziert werden. Das LEED-Bild ist identisch mit einer Beschreibung eines LEED-Bildes von metallischem Praseodym auf Si(111) von Grill et al. [56]. Die p(2x1)-Phase wird als stabile Phase bei Temperaturen von über 450 °C bezeichnet. Die koexistente $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase gilt als die stabile Phase unterhalb einer Temperatur von 350 °C.

Die Probe wurde ex-situ mit AFM im Tapping Modus untersucht. Während bei der p(1x1)-Phase eine relativ geschlossene und gleichmäßige Fläche beobachtet werden konnte, wurde bei der Untersuchung dieser Probe eine deutliche Inselbindung festgestellt (siehe Abb. 10.11). Ein Höhenprofil (siehe Abb. 10.11b)) entlang der gestrichelten Line von Abb. 10.11a) zeigt, wie groß die Inseln sich ausbildeten. Die Inseln waren zwischen 45-65 nm hoch und durchschnittlich 250 nm im Durchmesser. Sie zeigen eine dreieckige Form. Diese ist jedoch nicht die wirkliche Form der Inseln. Es handelt sich hierbei um die bereits beschriebene Spitzenabbildung. Daher konnte eine eindeutige Orientierung der Inseln zum Substrat nicht festgestellt werden. Die Höhenunterschiede sind dagegen richtig aufgelöst.

Die Fläche zwischen den Inseln war sehr gleichmäßig und flach. Durch das Tempern über längere Zeit ist kein Pr₂O₃ auf der Oberfläche verblieben. Es hat sich nahezu vollständig in PrSi₂ und SiO dekomponiert, welches von der Oberfläche abgedampft ist. Die verbliebenen Praseodymatome auf der Siliziumfläche zwischen den Inseln formten dann die in der Literatur [56] bezeichnete p(2x1)-Phase von metallischen Praseodym auf der Oberfläche.

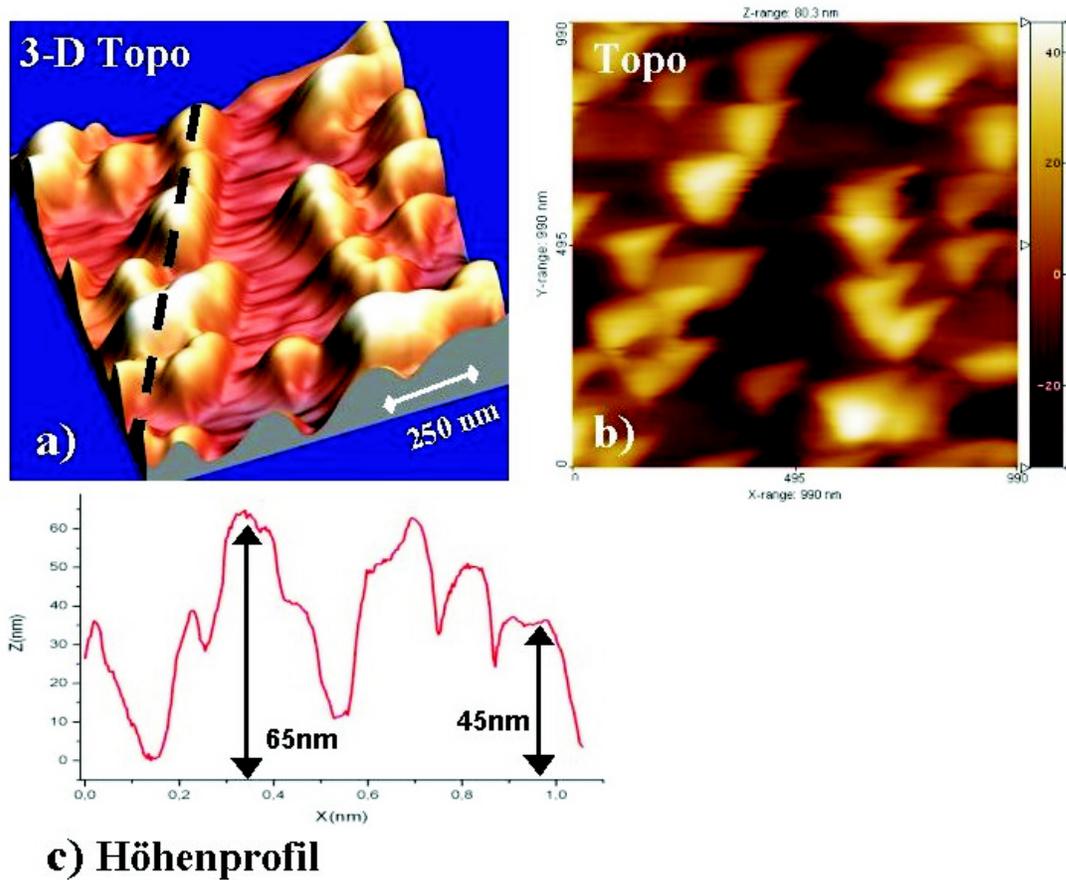


Abbildung 10.11: a) 3-dimensionale Darstellung der PrSi_2 -Inseln b) Topographie-Messung c) Höhenprofil entlang der in a) gezeichneten Linie. Die dreieckige Form ist eine Folge der Spitzenabbildung und nicht die reale Ausdehnung der Inseln.

10.3 Die p(5x1)-Phase

Eine ungeordnete p(5x1)-Phase konnte durch längeres Tempern über 730 ° C der zuvor beschriebenen p(2x1)($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)-Phase beobachtet werden. Im LEED-Bild entlang der Richtungen [10] und [01] trat eine Streifung auf (siehe Abb. 10.12). Die Reflexe der anderen beiden Phasen verschwanden. Durch einen Linien-Scan konnte eine fehlgeordnete p(5x1)-Phase bestimmt werden.

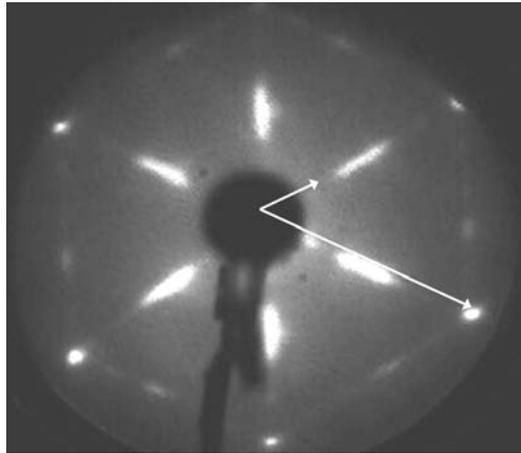


Abbildung 10.12: LEED-Aufnahme p(5x1) ungeordnete Phase nach weiterem Tempern der p(2x1)($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)-Phase. Die Pfeile kennzeichnen die Einheitszelle.

Dabei handelte es sich um eine Phase mit geringerer Bedeckung von Praseodym auf der Oberfläche als bei der p(2x1) Phase. Dies konnte durch ein Zusammenlaufen und Wachsen der Inseln erklärt werden. Es bildeten sich größere Inseln des Silizides PrSi₂. Das notwendige Praseodym diffundierte zu den Inseln und eine Submonolage zwischen den Inseln mit weniger Praseodym auf Si(111) begann sich zu bilden. Diese konnte allerdings aufgrund der Inseln keine großflächige Ordnung bilden und daher war im LEED-Bild eine statistische Fehlordnung zu sehen.

Bei Versuchen, bei welchen das Substrat nicht vollständig mit Pr₂O₃ bedeckt wurde und die Proben auf Temperaturen größer als 700-730 °C gebracht wurden, konnte die Bildung einer geordneten p(5x1)-Phase in LEED beobachtet werden (siehe Abb. 10.13).

Messungen in der hk0 Ebene mit Röntgenstrahlung wiesen jedoch keine Bildung von Überstrukturgitterstäben nach. Der Intensitätsverlauf der Grundgitterstäbe entlang L entsprach weder der p(1x1)-Fläche noch der sauberen Silizium(111)-Fläche. Während bei dem Gitterstab (10) eine leichte Erhöhung der Intensität im Bereich von L = 1-2.5 im Vergleich zum reinen Silizium (siehe Abb. 10.15)

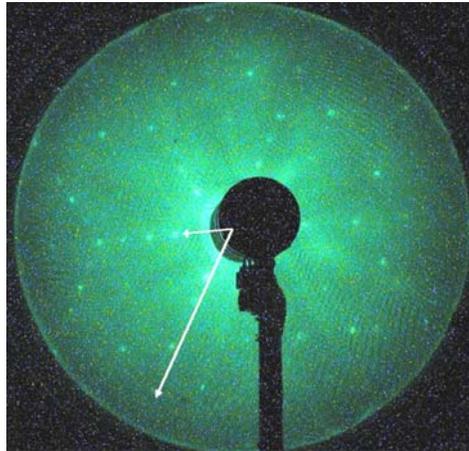


Abbildung 10.13: LEED Aufnahme p(5x1)-Phase, geordnet. Auftreten nach Tempern einer mit $2 \text{ \AA} \text{ Pr}_2\text{O}_3$ bedeckten Si(111)-Oberfläche. Pfeile kennzeichnen die Einheitszelle

auftrat, zeigte sich bei dem Gitterstab (01) eine deutliche Änderung zwischen $L = 2-3.5$. Diese Kurvenform (siehe Abb. 10.14) ist typisch für eine Vergrößerung der Abstände zwischen den oberen Lagen des Kristalles (siehe auch [19]). Die Reaktion von Praseodym mit Silizium hat zu der Abstandsveränderungen innerhalb Siliziums geführt. Die Intensitätswerte in der Nähe des Braggpunktes waren dagegen genauestens reproduzierbar und identisch mit den Werten der p(1x1)-Phase. Das Auftreten einer p(5x1)-Phase einer dünn präparierten Probe bestätigte, dass sich diese Phase bei niedriger Pr-Bedeckung und anschließendem Tempern bildet.

Zu den Röntgenmessungen auf Si(111) wurden begleitend AES-Messungen durchgeführt. Dabei ging es vor allen Dingen um die Frage, wie bzw. ob sich die Sauerstoffkonzentration während des Temperns an der Oberfläche verändert. Um einen Vergleich zwischen verschiedenen Messungen zu erstellen, genügt es bei AES nicht, die einzelnen Messkurven übereinander aufzutragen. Abhängig von Schwankungen der Primärspannung der Elektronenkanone sowie der Positionierung des CMA-Zylinders und der Probe fällt die Intensität unterschiedlich aus. Daher wurde, wie im Kapitel 5.1 beschrieben, die Peakhöhe der einzeln gemessenen AES-Übergänge bestimmt und ein Verhältnis der Peak-zu-Peak-Höhe gebildet.

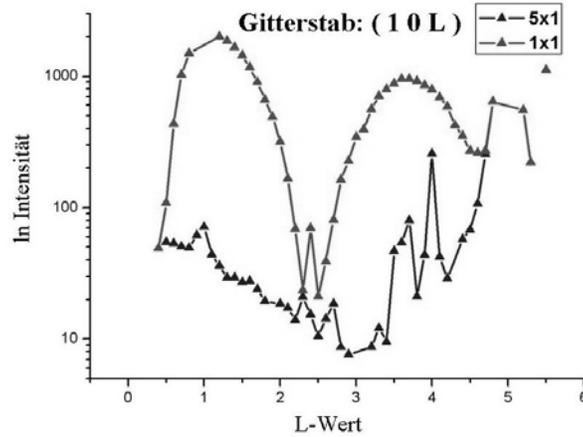


Abbildung 10.14: Vergleich der Intensitätswerte entlang des Gitterstabes (10L) für die p(1x1)-Phase und die p(5x1)-Phase

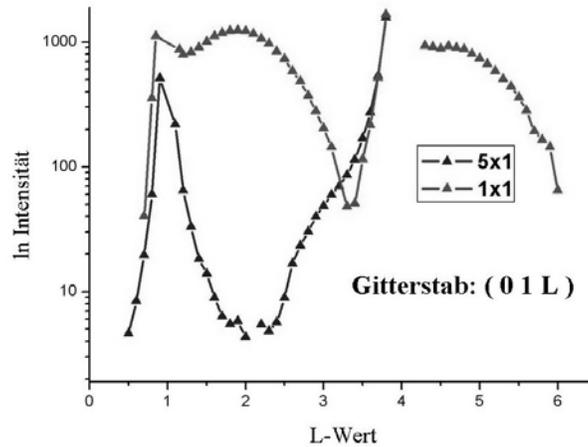


Abbildung 10.15: Vergleich der Intensitätswerte entlang des Gitterstabes (01L) für die p(1x1)-Phase und die p(5x1)-Phase. Die Abstände zwischen den obersten Lagen des Kristalls haben sich vergrößert. Dies ist durch die Veränderung der Intensität zwischen L=2-3 erkennbar.

Fläche	Theo.E.	Exp.E	Ratio zu 119 ev	Ratio zu 87/92 eV
p1x1	508	509.90	0.03896	0.03244
p5x1	508	508.87	0.25012	0.03824
Pr ₂ O ₃ Inseln	508	509.40	0.26313	0.05038

Tabelle 10.1: Messwerte des AES-Überganges bei 508 eV (Sauerstoff), Verhältnis zu den AES-Übergängen von Pr bei 119 eV und von Pr/Si bei 87/92 eV.

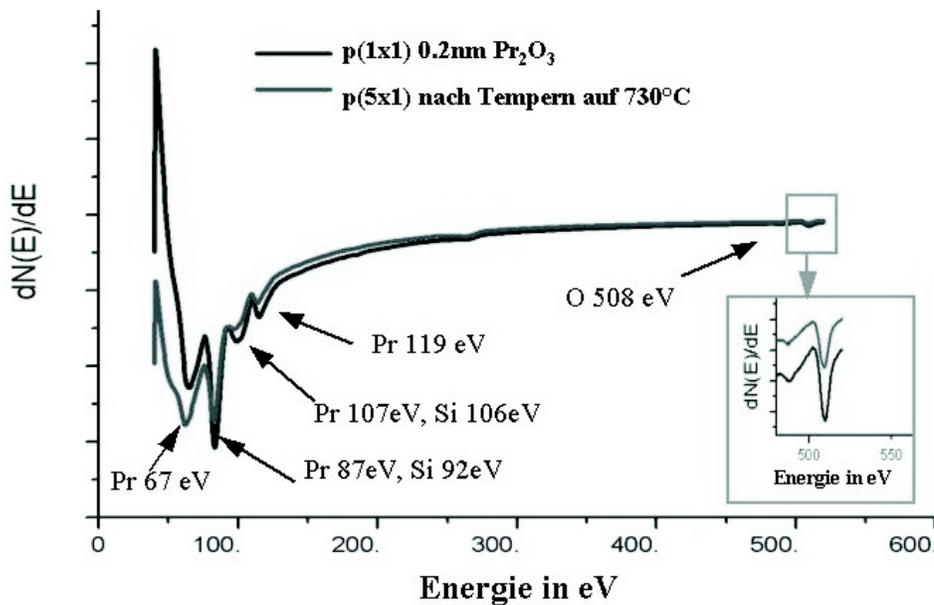


Abbildung 10.16: AES-Kurven p(1x1) und p(5x1) im Vergleich. Die einzelnen AES-Übergänge sind beschriftet. Die Übergänge von Pr bei 87 eV und von Si bei 92 eV sind nicht einzeln aufzulösen.

Die Schwierigkeit bei diesem System war allerdings, dass bei der Bedeckung der Silizium-Oberfläche beide Silizium-AES-Übergänge (92 eV und 102 eV) von Praseodym AES Übergängen überlagert wurden. Die Messungskurven der AES-Übergänge bei einer p(1x1)-Phase und bei einer p(5x1)-Phase sind in Abbildung 10.16 dargestellt.

Um den Unterschied der Sauerstoffmenge an der Oberfläche und eine Veränderung der Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs zwischen den Phasen p(1x1) und p(5x1) zu betrachten, wurden die Verhältnisse des Sauerstoffübergangs zu dem reinen Praseodymübergang bei 119 eV und dem Übergang von Praseodym und Silizium bei 87/92 eV gebildet (siehe Tab. 10.3).

Fläche	Theo.E.	Exp.E	Ratio zu 119 eV	Ratio zu 508 eV	Ratio zu 87 eV
p1x1	67	65.17	0.54133	13.89397	0.45073
p5x1	67	62.78	7.05341	28.20002	1.07834

Tabelle 10.2: Messwerte des AES-Überganges bei 67 eV (Praseodym), Verhältnis zu den AES-Übergängen von Pr bei 119 eV, von Sauerstoff bei 508 eV und von Pr/Si bei 87/92 eV.

Es ist eine Veränderung der Position des KLL-Sauerstoff-Übergangs zu beobachten. Eine Verschiebung von über 1 eV zu niedrigen Energien von 509.9 eV zu 508.87 eV wurde festgestellt. Dies deutete auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs hin. Allerdings liegt laut Literatur [57] der KLL-Übergang bei verschiedenen Oxidationstufen von Sauerstoff mit Silizium immer bei einem stabilen Wert von 505 eV. Das Verhältnis zwischen dem KLL-Sauerstoff-Übergang und dem Pr-AES-Übergang bei 119 eV ändert sich deutlich. In diesem Fall liegt eine starke Verringerung der Intensität des Übergangs bei 119 eV bei der p(5x1)-Phase gegenüber allen anderen Übergängen vor. Leider konnte kein Vergleich zur Deutung dieses Intensitätsabfalls in der Literatur gefunden werden.

Jedoch ist ein Intensitätsabfall des Si-LVV-Übergangs für eine erhöhte Oxidation bekannt [57]. Dieser ist verbunden mit einer Verschiebung zu niedrigeren Energien. Ein solcher Abfall der Intensität konnte beobachtet werden im Ratio zu dem KLL-Sauerstoff-Übergang bei 508eV (10.4). Auch eine Verschiebung des Si-LVV-Übergangs niedrigeren Energien, von 82.64 eV zu 81.58 eV wurde festgestellt. Dies deutet auf eine Oxidation des Siliziums an der Oberfläche. Allerdings kann diese Annahme nur eingeschränkt in Betracht gezogen werden, weil dieser AES-Übergang von einem Pr-AES-Übergang überlagert wurde.

Eine deutliche Intensitätsveränderung konnte bei den AES-Übergängen von Praseodym festgestellt werden. Das Verhältnis zwischen dem Pr-AES-Übergang bei 67 eV zu dem Sauerstoff Übergang bei 508 eV, sowie zu dem Pr/Si-Übergang bei 87/92 eV ist deutlich angestiegen (siehe Tab. 10.3). Dieser AES-Übergang tritt deutlich häufiger bei der p(5x1)-Phase auf. Neben der Abschwächung des AES-Übergangs von Pr bei 119 eV ist der Anstieg des AES-Übergangs bei 67 eV ein deutliches Zeichen der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Phasen. Gemeinsam mit den Röntgenmessungen kann dies als Bildung von Pr-Si Bindungen gedeutet werden.

10.4 Bildung von Praseodymoxidinseln

Zur Untersuchung der Reaktion mit Sauerstoff wurde eine atomare Sauerstoffquelle verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 10.17 dargestellt. Der Sauerstoff wurde dazu in ein Quarzglasrohr außerhalb der Hauptkammer eingelassen. Mittel eines Mikrowellengenerators wurde der Sauerstoff angeregt und dann wurde das Plasma gezündet. Die Abbildung 10.18 zeigt das Translationssystem mit dem im Quarzrohr dem Sauerstoffplasma.

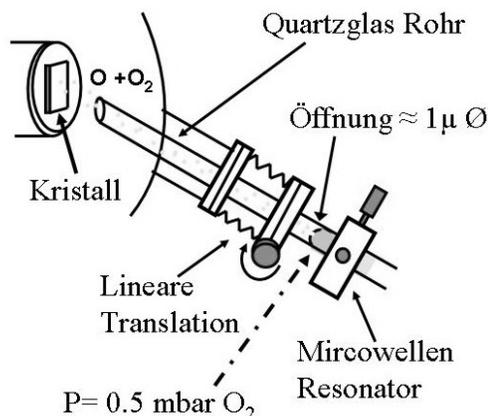


Abbildung 10.17: Aufbau der genutzten atomaren Sauerstoffquelle

Über ein kleine Öffnung zwischen dem Quarzglasrohr und der UHV-Hauptkammer konnte der Sauerstoff dosiert werden. Dabei wurde über eine lineare Translation das Glasrohr direkt vor den Kristall gefahren. Dies ermöglichte, dass der Druck in der Hauptkammer deutlich niedriger gehalten wurde als der Sauerstoffdruck, der die Probe umgab. Die Quelle lieferte 80% molekularen und 20% atomaren Sauerstoff. Der maximale Druckanstieg in der Versuchskammer betrug 2×10^{-8} mbar.

Eine p(5x1)-Phase wurde bei einer Temperatur von 550 °C atomarem Sauerstoff ausgesetzt. In-situ Messungen mit Röntgenbeugung zeigten eine Inselbildung. Bei Messungen entlang von Gitterstäben konnten mehrere Intensitätsmaxima beobachtet werden. Der 2Θ -Wert dieser Intensitäten wurde berechnet, um die entstandene Phase zu identifizieren. Die Messanordnung zur Bestimmung der Inseln ist in Abbildung 10.19 schematisch dargestellt. Daten aller bekannten Verbindungen aus den Atomen Pr, O und Si wurden zur Identifikation herangezogen. Die 2Θ -Werte konnten eindeutig der hexagonalen Phase von Pr₂O₃ zugeordnet werden. Zur Kontrolle wurde der 2Θ -Wert einer noch nicht gemessenen Netzebe-

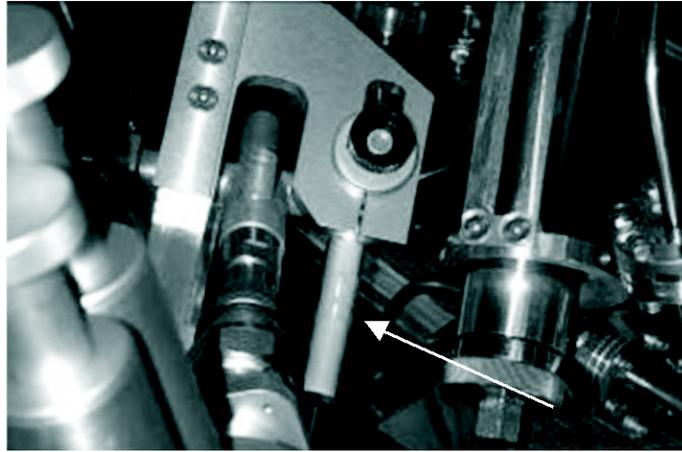


Abbildung 10.18: Aufnahme der Sauerstoffquelle im Betrieb. Das Quarzglasrohr mit dem Sauerstoff ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

2Θ	hkl	Messung Nr.
22.80°	(011)	206
32.21°	(102)	139, 173, 192, 194
21.43°	(210)	140

Tabelle 10.3: Gemessene 2Θ -Werte und die zugehörigen (hkl) Ebenen. Die Auswertung ergab, dass es sich um h-Pr₂O₃-Inseln handelte.

ne $d_{hkl} = (0 \bar{1} 1)$ berechnet und nach der zugehörigen Intensität gesucht. Auch diese konnte gemessen werden. Alle dazu bestimmten Werte sind in Tab. 10.4 dargestellt.

Weiteres Tempern der Fläche bis über 900°C unter Sauerstoffzugabe zeigte weiterhin Intensitäten, die der hexagonalen Praseodymoxidphase zugeordnet werden konnten. Um die Verteilung der Inseln und deren laterale Orientierung zum Substrat festzustellen, wurde die Probe bei der Messung über einen Winkelbereich von 120° mit einem fixen 2Θ -Wert für die Netzebene $(h k l) = (1 0 2)$ gedreht. Diese Messung wurde mehrfach während des Temperns durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.20 dargestellt. Es zeigte sich, dass mehrere Inseln mit unterschiedlicher Rotation gegeneinander entstanden waren. Die meisten Inseln waren weniger als 20° gegeneinander gedreht. Die gemessene Netzebene (102) der Inseln zeigte eine Vorzugsrichtung in der Orientierung zum Substrat. Die Häufung der gemessenen Bragg-Punkte der Inseln um 68° Theta ist in der Abb. 10.20 zu sehen. Dieser Theta Wert entsprach der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Siliziumkristalls. Damit kann als Vorzugsrichtung der Inseln eine Orientierung der $[100]$ -Richtung der

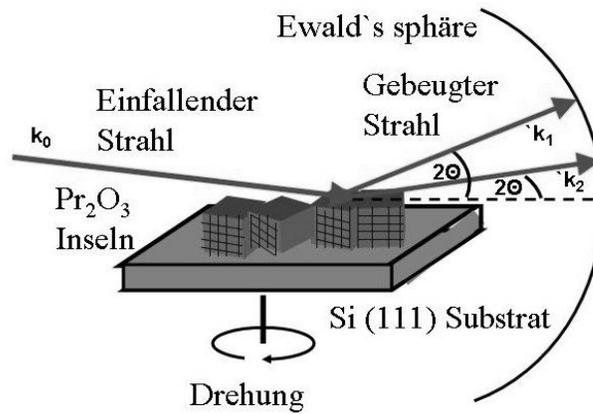


Abbildung 10.19: Messung der Reflexe der Pr_2O_3 -Inseln auf der Siliziumoberfläche mit Röntgenbeugung. Zur Berechnung wurde davon ausgegangen, daß die Inseln mit der (001)-Fläche aufwachsen. Die Reflexe der Inseln konnten dann als hexagonale Phase des Praseodymoxides identifiziert werden.

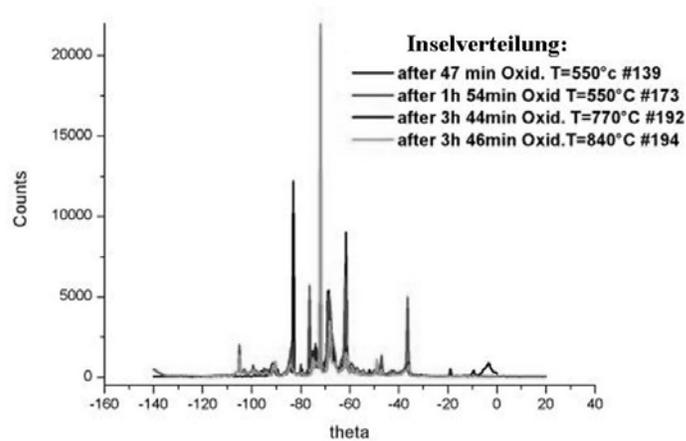


Abbildung 10.20: Verteilung der Praseodymoxid-Inseln entlang eines 2θ -Rings der Netzebene (1 0 2) während des Temperns

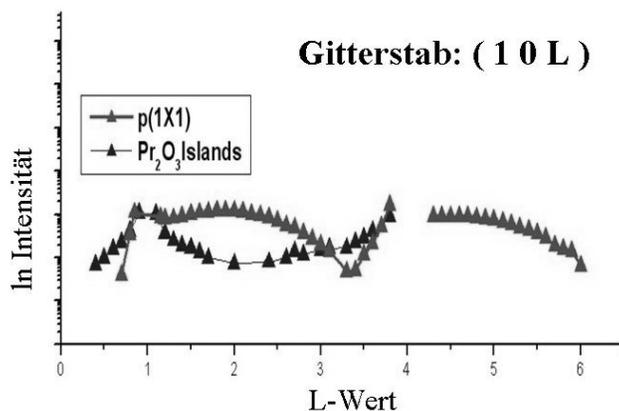


Abbildung 10.21: Messung des Gitterstabes (1 0 L). Vergleich zwischen der p(1x1)-Phase und der Inselbildung nach Tempern

hexagonalen Praseodymphase zu der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Siliziums angegeben werden. Dies entspricht der selben Orientierung wie in dem epitaktischen Film der p(1x1)-Phase. Als Ursache der anderen lateralen Orientierung einiger Inseln ist das vorher gebildete Silizid und die Oxidation der freiliegenden Silizium Fläche anzusehen, welche eine Orientierung am Substrat verhinderte.

Beim Vergleich der einzelnen Messungen über den Temperzeitraum konnte allerdings auch festgestellt werden, dass sich die Intensitäten der verschieden orientierten Inseln veränderten. Die Veränderung war teilweise so stark, dass eine Intensität zwischen zwei Messungen komplett verschwand, dafür wurden andere Intensitäten erschienen oder größer wurden. Dies erklärt sich durch die Desorption von Si-O von der Oberfläche, welche bei den höheren Temperaturen erfolgte. Durch diese Desorption an der Oberfläche konnten weitere Inseln eine Orientierung entlang der Vorzugsrichtung einnehmen.

Es wurde bei dieser Probe mit der Praseodymoxid-Inselbildung eine Messung des Gitterstabes (10L) durchgeführt. Ein Vergleich der Intensitäten mit der p(1x1)-Fläche ist in Abbildung 10.21 aufgetragen. Im Gegensatz zu der p(1x1)-Fläche war bei der Inselbildung der Intensitätsverlauf fast identisch mit der reinen Silizium-Fläche. Nur im Bereich $L = 2.5 - 3.2$ konnte eine leichte Erhöhung der Intensität festgestellt werden, welche auf eine Oberflächenrauhigkeit oder eine Änderung des interatomaren Abstandes der Substratome in den oberen Lagen zurückzuführen sein könnte.

Ex-situ AFM-Messungen bestätigten die Röntgenergebnisse. Die Abbildungen

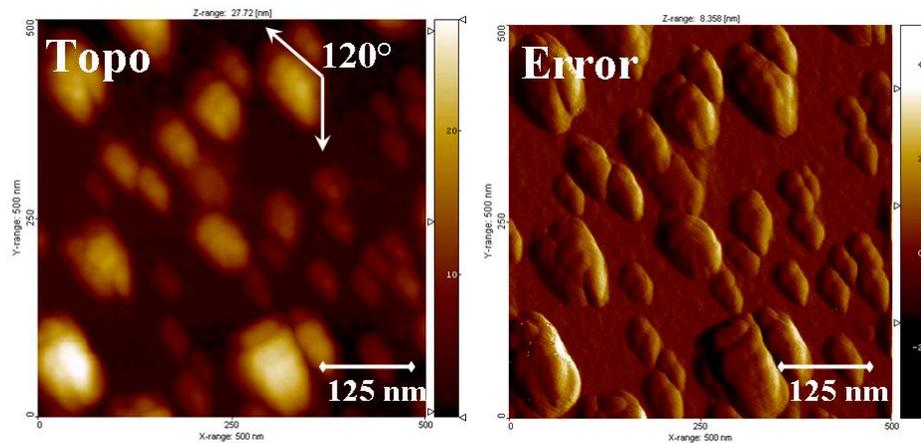


Abbildung 10.22: a) Topographische Darstellung der Pr_2O_3 -Inseln, eine hexagonale Phase ist makroskopisch gekennzeichnet durch einen 120° -Winkel b) Fehlerabweichung von a)

10.22 und 10.23 zeigen die Messungen der Oberfläche. Eine Inselbildung war eindeutig zu erkennen.

Bei einigen Inseln konnte man die hexagonale Phase durch die Form der Inselränder erkennen, sie zeigten 60° und 120° Winkel. In der topographischen Abb. 10.22a ist dies dargestellt. Auch die leichte Rotation zwischen den einzelnen Inseln, welche bereits durch die 2θ -Messung festgestellt wurde, ist mit AFM-Messungen bestätigt. Die Drehung der Orientierung zwischen den einzelnen Inseln ist in der Abb. 10.23b mittels Tangenten an den einzelnen Inseln dargestellt. In der dreidimensionalen Darstellung 10.24a von der Topographiemessung aus 10.22 ist deutlich zu sehen, dass es sich um sehr steile, meist einzeln stehende Inseln handelt. Im Gegensatz zu den Silikatinseln, welche deutlich an vielen Stellen zusammengewachsen sind. Die Fläche zwischen den Inseln ist etwas rauher und zeigt keine Gleichmäßigkeit, wie bei den Silikatinseln.

Die Inselhöhe liegt in dem gezeigten Höhenprofil 10.24b zwischen 7 und 12 nm. Dies entspricht dem Durchschnitt der Inseln auf dieser Fläche. Inselgrößen liegen für die größeren und höheren Inseln bei 80-125 nm, für die kleineren und niedrigeren Inseln bei 40-60 nm. Das die Inseln stark in die Höhe wachsen, ist im Einklang mit der Annahme der theoretischen Rechnungen aus [54], dass sich bei Temperaturen des Substrats bis zu 1000°C keine stabile Bindung zwischen Si-O-Pr bilden kann. Die niedrigere Höhe der Inseln, verglichen mit den aus Silikat gebildeten Inseln, ist auf die ursprüngliche Bedeckung der Fläche mit Pr_2O_3 zurückzuführen. Diese war bei dem ersten Versuch mit mehreren Monolagen erheblich höher. Bei diesem Versuch war die ursprüngliche Bedeckung nur ca. 2 \AA ,

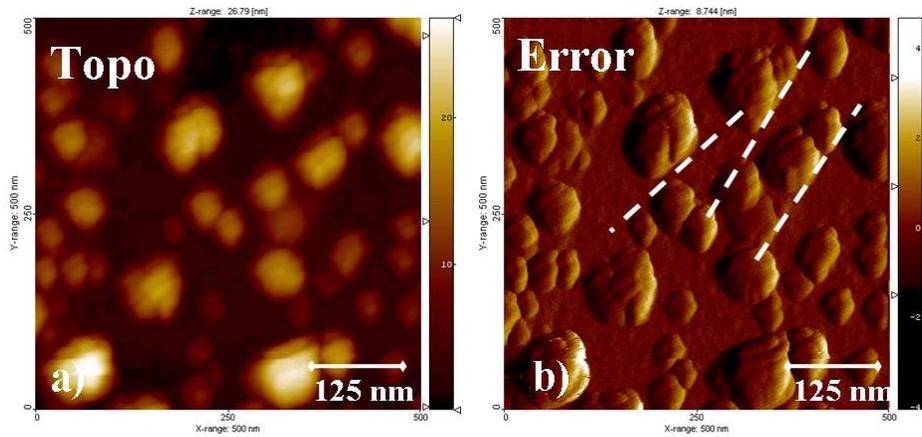


Abbildung 10.23: a) Topographische Darstellung der Pr_2O_3 -Inseln b) Fehlerabweichung von der durchschnittlichen Höhe, gestrichelte Linien zeigen die unterschiedlichen Rotationen der Inselcluster

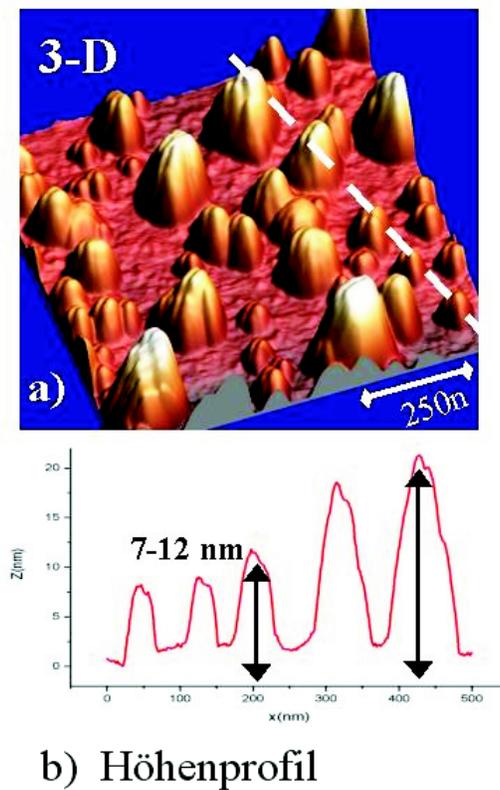


Abbildung 10.24: a) 3-dimensionale Darstellung der Pr_2O_3 -Inseln aus Abb.10.22 b) Höhenprofil der Inseln entlang der gezeichneten Linie in a)

Fläche	Theo.E.	Exp.E	Ratio zu 119 eV	Ratio zu 508 eV
p1x1	87	82.64	1.20102	30.82548
p5x1	87	81.58	6.54098	26.1513
in O ₂ getempert	87	82.64	5.22299	19.84961

Tabelle 10.4: Messwerte der AES-Übergänge bei 87-92 eV (Praseodym und Silizium) Verhältnis zu den AES-Übergängen von Pr bei 119 eV und von O bei 508 eV.

also ein Drittel der Monolage.

Die ergänzend durchgeführten AES-Messungen zeigten keinen großen Unterschied zwischen den Bindungsverhältnissen des Sauerstoffs bei der Pr₂O₃ p(1x1)-Phase und den Pr₂O₃- Inseln. Der KLL-Übergang des Sauerstoffs, welcher bei der p(5x1)-Phase eine Verschiebung zu niedrigen Energien erfuhr, zeigte bei der Messung der Pr₂O₃-Inseln einen nahezu gleichen Wert wie bei der p(1x1)-Phase (siehe Tab. 10.3). Dies führte zu der Annahme, dass der Sauerstoff-AES-Übergang für eine Verschiebung bei 509 eV die Bindung zu Praseodym benötigt. Die Ratioswerte zwischen dem Sauerstoff- KLL-Übergang und weiteren AES-Übergängen konnten aufgrund der Inselstruktur nicht zum Vergleich herangezogen werden. Der Grund dafür war die Verteilung der, bei höheren Temperaturen gebildeten, Pr₂O₃-Inseln. Der Elektronenstrahl traf nicht auf eine homogene Fläche wie bei der p(1x1)-Struktur, die Intensität der Übergänge war abhängig davon, wie und an welcher Stelle der Kristall getroffen wurde. Deshalb konnten die Messungen einer nicht homogenen Fläche nicht herangezogen werden.

Die Positionen der AES-Übergänge im Spektrum sind dagegen von den jeweiligen Bindungsverhältnissen abhängig und konnte daher betrachtet werden. Der Auger-Übergang bei 87/92 eV zeigt für die Pr₂O₃-Inseln die gleiche eV Position im Spektrum wie für die p(1x1)-Phase (siehe Tab. 10.4). Während bei der p(5x1)-Phase eine Verschiebung des Übergangs um 1 eV zu niedrigen Energien auftrat, ist dieser Wert nach der Oxidation der Fläche und der Bildung der Inseln wieder identisch. Die AES-Ergebnisse bei dieser Inselbildung lassen damit auf gleiche Pr-Bindungsverhältnisse wie bei der p(1x1) Phase schließen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der bei den Röntgenbeugungsmessungen entdeckten h-Pr₂O₃ Phase.

10.5 Wachstum auf Si(113)

Die Untersuchungen auf Si(113) wurden auf Basis des Wissensstandes der Untersuchungen auf den Flächen (001) und (111) gemacht. Zur Reinigung wurde der Kristall mit mehreren kurzen Erhitzungsintervallen auf über 1100 °C gebracht. Beim Abkühlen zeigte sich in den Versuchen im Allgemeinen eine (3x1)-Rekonstruktion der Oberfläche (siehe Abb. 10.25). Die besser geordnete (3x2)-Rekonstruktion war selten zu sehen. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ist der Zwischengitterplatz der Ad-Atome bei der (3x1)-Rekonstruktion statistisch besetzt, während bei der (3x2)-Phase eine regelmäßige Besetzung des Zwischengitterplatzes erfolgt. Da der Ordnungs-/Unordnungsübergang durch thermische Diffusion eintritt, konnten trotzdem beide Rekonstruktionen als Nachweis einer sauberen Oberfläche gewertet werden. Da als Substrattemperatur für das Aufdampfen eine Temperatur von 600 °C gewählt wurde, kann von einer bei dieser Temperatur stabilen (3x1)-Rekonstruktion ausgegangen werden. Ob zuvor bei Raumtemperatur eine (3x2) oder (3x1)-Rekonstruktion vorlag, war für den Versuch nicht von Relevanz.

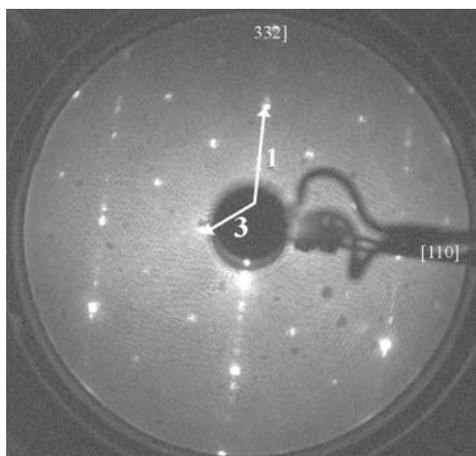


Abbildung 10.25: LEED-Aufnahme Si(113)(3x1) bei 47 eV. Die Pfeile kennzeichnen die (3x1)-Einheitszelle in schiefwinkliger Aufstellung.

Die Oberfläche der gereinigten Si(113)-Fläche wurde zusätzlich mit AFM-Messungen im Tapping Modus untersucht. In Abb. 10.26 werden die Messungen 2-dimensional (a) und 3-dimensional (b) gezeigt. Die Oberfläche war glatt und gleichmäßig. Auffällig waren dreieckige bis rautenförmige Löcher. Die längste Seite der dreieckigen Löcher war immer senkrecht zu dem b-Vektor der ideal terminierten Einheitszelle orientiert. Die Richtung entspricht der Silizium Volumenrichtung [110]. Dies konnte auch anhand von schwachen LEED-Facettenreflexen festgestellt wer-

den. Die Hypotenuse der dreieckigen Löcher hatte eine durchschnittliche Länge von $2.5 \mu\text{m}$. Die beiden Katheten waren durchschnittlich $1.5 \mu\text{m}$ lang und die Spitze, die den Winkel der Katheten bildete, lag in Richtung der Silizium Volumenrichtung [332]. Diese Löcher sind durch thermisches Ätzen entstanden und bildeten Facettenflächen von Si(111) aus. Die Fläche zwischen den Facetten war groß und gleichmäßig, daher konnte trotzdem eine Bedampfung mit Pr_2O_3 erfolgen.

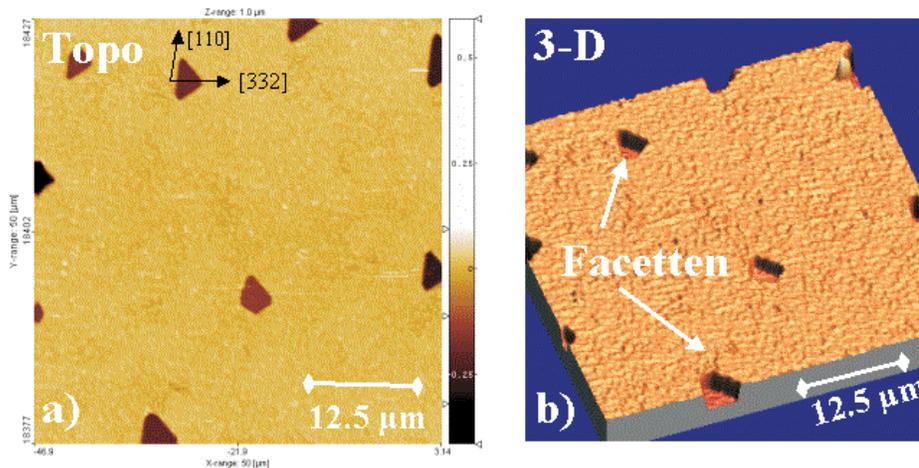


Abbildung 10.26: a) Topographie der sauberen Si(113)-Fläche mit Facetten b) 3-dimensionale Darstellung. Facetten sind mit Pfeilen gekennzeichnet

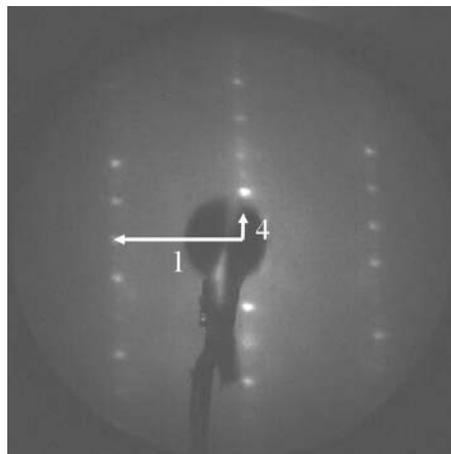
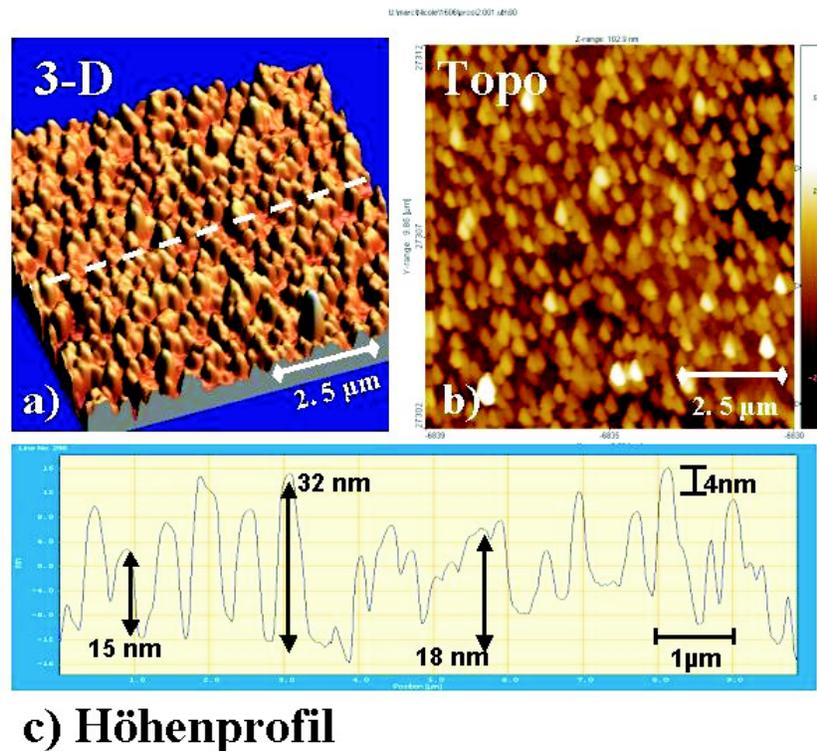


Abbildung 10.27: LEED-Aufnahme p(1x4)-Phase des Pr_2O_3 auf Si(113) bei 50 eV. Die Pfeile kennzeichnen die Einheitszelle.



c) Höhenprofil

Abbildung 10.28: Topographie der mit Pr_2O_3 bedampften Si(113) Fläche. a) 3-dimensionale Darstellung b) 2-dimensionale Darstellung c) Höhenprofil entlang der in a) gestrichelten Linie

Es erfolgte eine kurze Aufdampfphase von 5-20 Minuten. Dann konnte bereits eine Veränderung im LEED festgestellt werden. Die (3×1) -Rekonstruktion war verschwunden. Bei den ersten Versuchen zeigte sich eine Streifung entlang der a-Gitterkonstanten. Bei weiteren Versuchen war dann deutlich eine $p(1 \times 2)$ -Phase zu sehen. Bei genauen Linienmessungen entlang der b-Gitterkonstante wurde deutlich, dass es sich um eine schwache $p(1 \times 4)$ -Phase handelt (Abb. 10.27). Die Versuche, welche zuerst in der Spa-LEED-Anlage in München durchgeführt wurden, wurden im Surface Characterisation Lab der ID32 an der ESRF in Grenoble, Frankreich, wiederholt. Auch dort konnten die $p(1 \times 4)$ -Phase dargestellt werden. Mit einem Quarzmonitor konnte die Bedeckung der Fläche bestimmt werden. Sie betrug 2 \AA .

Die dann entstandene $p(1 \times 4)$ -Phase wurde nachfolgend ex-situ mit AFM im Tapping Modus untersucht. Die Messergebnisse sind in Abb. 10.28 a) und b) gezeigt. Die Fläche war gleichmäßig, jedoch nicht vollständig bedeckt. Beim Betrachten der Topographie-Messung in der 2-dimensionalen Darstellung ist eine Vorzugsrichtung der Bedeckung zu erkennen. Dies steht im Einklang mit den LEED-

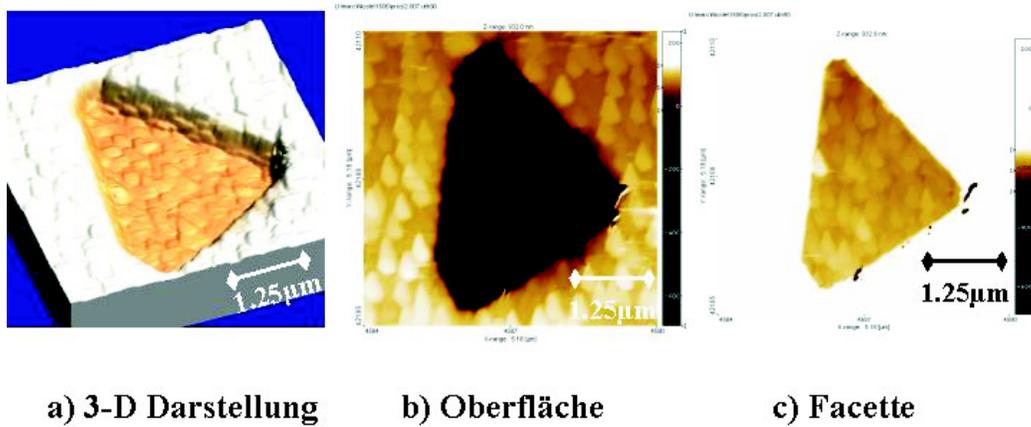


Abbildung 10.29: a) 3-dimensionale topographische Darstellung einer mit Pr_2O_3 bedampften Facette, b) Topographie der genauen Messung der Oberfläche b) Topographie der genauen Messung der Facettenfläche

Bildern. Die a-Gitterkonstante zeigte scharfe Reflexe. Dagegen war die Ordnung in der b-Richtung nicht perfekt. Dies zeigte sich durch die LEED-Reflexe in der b-Richtung, die 2-fache Verlängerung der Gitterkonstante konnte noch gut gesehen werden, die vierfache Verlängerung war jedoch schon sehr schwach im LEED-Bild zu erkennen. Eine Streifung deutete zusätzlich auf eine statistische Fehlordnung in der b-Richtung hin.

Das Höhenprofil in Abb. 10.28c) zeigt den Querschnitt, entlang der gestrichelten Linie der 3-D Darstellung (10.28a). Die Bedeckung der Fläche erfolgte mit nadeligen Inseln, welche eine relativ gleichmäßige Höhenverteilung aufwiesen. Die kleinsten Inseln sind bis zu 15 nm hoch, die höchsten 32 nm. Die Breite der Inseln ist mit 40-50 nm sehr gleichmäßig. Von einem epitaktischen Aufwachsen der Inseln, also von einer Orientierung zum Substrat, kann aufgrund der AFM-Messergebnisse und der LEED-Bilder ausgegangen werden.

Das Wachstum innerhalb der Facetten wurde ebenfalls überprüft. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden. Die Orientierung und Größe der Inseln sind identisch. Abb. 10.29 zeigt die AFM-Messungen dazu. Eine dreidimensionale Darstellung der Topographie ist in 10.29a) zu sehen. In b) ist eine genaue Messung der Oberfläche oberhalb der Facette zu sehen und in c) die Fläche der Facette.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Wachstumsverhalten von Praseodymoxid untersucht. Hierzu wurden auf der Si(111)-Fläche die meisten Studien zum Wachstum durchgeführt. Mittels Röntgenbeugung, Elektronenbeugung, Rasterkraftmikroskopie und Auger-Spektroskopie konnten die verschiedenen präparierten Flächen untersucht werden. Auf der Si(113)-Oberfläche wurden einige vergleichende Studien durchgeführt.

Struktur und Wachstum auf Si(111) Das Wachstum der p(1x1) Phase auf der Si(111)-Fläche wurde mit Röntgenbeugung beobachtet und anschließend wurde eine Strukturanalyse des gebildeten epitaktischen Filmes durchgeführt. Das hexagonale Pr_2O_3 wächst bei einer Substrattemperatur von 550 - 600°C epitaktisch auf. Im Rahmen von in-situ Röntgenbeugungsexperimenten wurde festgestellt, dass das Wachstum in einer Doppelschicht, mit einer Dicke entsprechend einer Einheitszellenlänge des c-Gittervektors der hexagonalen Festkörperphase des $\text{Pr}_2\text{O}_3 = 6\text{Å}$, erfolgt. Für die Strukturanalyse wurden mittels Oberflächenröntgenbeugung bei streifendem Einfall mehrere Oberflächengitterstäbe gemessen. Anhand von der Strukturanalyse konnte die Grenzschicht zwischen dem Film und dem Substrat bestimmt werden. Diese wird von einer Si-O-Pr Bindung gebildet. Durch einen Vergleich von den theoretischen Berechnungen der Modelle mit den experimentellen Daten wurde festgestellt, dass es sich zwei Praseodymatome pro Einheitszelle handelt. Mehrere Modelle wurden mit den experimentellen Daten verglichen. Das Modell 2a, mit dem ersten Sauerstoff auf der Top-Adsorbatlage und dem Adsorptionsplatz T_4 für das erste aufgewachsene Praseodymatom, wurde mit einem least-square-fit verfeinert. Der erhaltene R_p -Wert für dieses Modell beträgt 0.30. Der mäßige R-Wert resultiert aus Problemen mit dem experimentellen Aufbau. Während des Experiments wurde der Röntgenstrahl teilweise von den Mo-Klammern des Probenhalters abgeschirmt. Daher wurde bei einigen Messungen eine zu niedrige Intensität bestimmt. Trotzdem ist kein anderes Modell so passend zu den experimentellen Daten.

Weitere Phasen Studien über die Stabilität der Schicht zeigten, dass diese bei einer Substrattemperatur von über 730°C nicht stabil ist. Die Röntgenbeugungsversuche ließen auf eine Inselbildung schließen. Die Inseln konnten durch ihre 2Θ -Werte aus der Messung als die Festkörperphase PrSi_2 identifiziert werden. Ex-situ Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop bestätigten die Inselbildung der Silizidphasen PrSi_2 .

Die mit LEED gleichzeitig festgestellten Phasen $p(2 \times 1)$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ konnten einer Submonolagenbedeckung von reinem Praseodym zugeordnet werden. Bei längerem Tempern des Films, zeigte sich im LEED eine ungeordnete $p(5 \times 1)$ -Phase. Durch Tempern einer mit 2 \AA Pr_2O_3 dick bedampften Si(111)-Fläche auf über 730°C konnte eine geordnete $p(5 \times 1)$ -Phase im LEED beobachtet werden. Daher konnte auch bei der ungeordneten $p(5 \times 1)$ Phase von einer Si(111)-Fläche mit geringer Praseodymbedeckung ausgegangen werden. Die Messung von Gitterstäben der geordneten $p(5 \times 1)$ -Phase mittels Oberflächenröntgenbeugung zeigte keinerlei Intensitäten, welche auf einen epitaktischen Film hinwiesen. Allerdings konnte mittels Röntgenbeugung festgestellt werden, dass sich der Schichtabstand der obersten Schichten im Vergleich zu dem Schichtabstand des Siliziumskristalls vergrößert hatte.

Eine Änderung der Bindungsverhältnisse des Praseodyms nach dem Tempern der Probe wurde auch durch die Auger-Spektroskopie nachgewiesen. Eine Verschiebung des AES-Übergangs des Siliziums bei 92eV um mehrere eV zu niedrigeren Energien gab ein Hinweis, dass das Silizium eine Bindung mit Sauerstoff eingegangen ist. Die Veränderung der Intensitäten und der Positionen aller Pr-AES-Übergänge bei der Messung der getemperten Proben im Vergleich zu der $p(1 \times 1)$ -Phase zeigte deutlich auch Änderungen der Bindungsverhältnisse des Praseodyms.

Sauerstoff-Einfluss Der Einfluss von Sauerstoff auf das System wurde ebenfalls charakterisiert. Mittels einer atomaren Sauerstoffquelle wurde eine bereits reduzierte Praseodymsilikatschicht der Phase $p(5 \times 1)$ auf Si(111) oxidiert. Der Film reagierte mit dem Sauerstoff und bildete $h\text{-Pr}_2\text{O}_3$ -Inseln. Diese wurden mit den aus der Röntgenbeugung bestimmten 2Θ -Werten identifiziert. Die bestimmten 2Θ -Werte waren eindeutig nur für die hexagonale Pr_2O_3 -Festkörperstruktur passend. Die Orientierung der Inseln am Substrat während des Temperns wich leicht von der idealen Orientierung der epitaktischen $p(1 \times 1)$ -Phase ab. Bei einem Sauerstoffangebot von 10^{-8} mbar in der UHV Kammer blieben die hexagonalen Pr_2O_3 Inseln auch bei Substrattemperaturen von 1000°C stabil. Es wurde keine weitere Mischphase des Sesquioxides gemessen.

Wachstum auf Si(113) Das Wachstum von Praseodymoxid wurde auf der Fläche Si(113) mittels Röntgenbeugung, LEED und Rasterkraftmikroskopie cha-

rakterisiert. Die reine Si(113)Fläche zeigte im AFM (111)-Facetten von der Größe mehrerer μm in der $(1\bar{1}0)$ -Richtung. Es konnte festgestellt werden, dass sich bei einer Bedeckung von 2 \AA eine $p(1 \times 4)$ -Phase ausbildet. Mittels Röntgenbeugung mit streifendem Einfall konnte bei ersten Messungen keine Überstruktur festgestellt werden. Die leichte bis deutliche Streifung des LEED-Bildes in Richtung $[332]$ war auf eine statistische Fehlordnung zurückzuführen. Ex-situ Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigten eine gleichmäßige Bedeckung mit einer Vorzugsrichtung beim Wachstum. Es konnte kein Unterschied zwischen dem Wachstum auf Si(113) und dem Wachstum auf Facettenflächen mittels AFM festgestellt werden.

Ergebnisse Mit dieser Arbeit wurde die Struktur eines epitaktischen Praseodymoxidfilmes auf Si(111) gelöst. Die Zwischenschicht besteht aus einer Pr-O-Si Bindung. Das Wachstum beginnt direkt auf der ideal terminierten Oberfläche des Si(111) mit einer Doppelschicht, welche einer Einheitszelle der hexagonalen Pr_2O_3 -Festkörperphase entspricht. Die (001)-Fläche des Praseodymoxides wächst auf die(111)-Fläche des Siliziums auf. Die Dicke der Schicht entspricht daher der c -Gitterkonstante der hexagonalen Festkörperphase. Die Positionen der Atome in dem epitaktischen Film entsprechen ebenfalls denen der Festkörperphase. Nur die Sauerstoffatome an der Grenzfläche zum Vakuum sind leicht in Richtung des Filmes verschoben.

Der Film ist bis $730 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Dann reagiert das Praseodym mit dem Silizium und bildet PrSi_2 -Inseln auf der Oberfläche. Mit der Zufuhr von Sauerstoff kann die Silizidbildung unterdrückt werden. Früher gebildete PrSi_2 -Inseln reagieren mit dem Sauerstoff und bilden Pr_2O_3 -Inseln. Diese Inseln bevorzugen die gleiche Orientierung wie die $p(1 \times 1)$ -Phase. Die Si(113)-Fläche bildet nach dem Erhitzen (111)-Facetten aus. Nach einer Bedeckung mit 2 \AA Pr_2O_3 konnte eine $p(1 \times 4)$ -Phase in LEED beobachtet werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modell eines Mosfets	10
2.2	TEM Querschnitt Au/Hf ₂ O ₃ /Si(001)	11
2.3	TEM-Querschnittaufnahme eines ZrO ₂ Filmes auf Si(001)	12
2.4	TEM-Aufnahme eines CeO ₂ -Filmes auf Si(001) nach Tempern	13
2.5	LEED-Bild von CeO ₂ /CaF ₂ /Si(100)	13
3.1	Ideale p(1x1) Si(001)-Oberfläche	15
3.2	Ideale p(1x1) Si(111)-Oberfläche	15
3.3	a)Ideale p(1x1) Si(113) Oberfläche, b)-Seitenansichtung aus Richtung (100)	16
3.4	(2x1)Rekonstruktion der Si(001)Oberfläche	16
3.5	(7x7)Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche aus [13]	17
3.6	(3x2)Rekonstruktion der Si(113)-Oberfläche	18
4.1	Impulsübertrag zwischen ein- und ausfallender Welle	20
4.2	2-D Anordnung von Atomen	22
4.3	a)Reziproker Raum einer Monolage von Atomen b)Idealer Intensitätsverlauf eines Gitterstabes	24
4.4	Mehrfachstreuung an zwei Atomen	27
4.5	Elektronenwellenfeld im Kristall	28
4.6	LEED-Apparatur Anordnung	30
5.1	Entstehung von a)Röntgenstrahlung und b)AES-Elektronen	32
5.2	Energieniveau Diagramm bei einem AES-Prozess auf Silizium	33
5.3	a)Diffrenziertes Spektrum dN/dE von Pr ₂ O ₃ auf Si (111) b)Auswertung durch Peak-zu Peak-Höhen	34
5.4	Schematischer Aufbau einer Elektronenkanone aus [25]	36
5.5	Schematischer Aufbau eines zweifachen Spiegelanalysators für AES aus [25]	36
5.6	Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskopes	37
5.7	Interatomare Kräfte zwischen Spitze und Probe als Funktion des Abstands	38
5.8	a) Konstanter-Höhen-Modus b) Kontakt-Modus	39

5.9	Bilder einer Wasseroberfläche im Kontakt und Nicht-Kontakt Modus	40
5.10	Tapping Modus	40
5.11	Auflösungsgrenze des Rastertunnelmikroskopes	41
5.12	Vergleich Abbildung der Oberfläche a) und Abbildung der Spitze b)	42
5.13	Zur Feststellung der Spitzenabbildung wird die Probe um 90° gedreht	43
6.1	Aufnahme der SPA-LEED Anlage, Seitenansicht a und b.	44
6.2	Schematische Darstellung der SPA-LEED-Messanlage	46
6.3	Schematische Darstellung der Röntgen-Messanlage	46
6.4	Die Röntgen-Messanlage an der Beamline	47
6.5	Schematische Darstellung der Diffraktometergeometrie	48
6.6	Projektion der Gitterstabhöhe, limitiert durch out-of-plane Schlitze	51
6.7	Active Sample Area	52
6.8	LEED Bild Si(111)(7x7)	54
6.9	Wolframtiegel mit Pr ₂ O ₃ Pulver	54
7.1	Phasendiagramm für das PrO _x -O ₂ System aus [29]	57
7.2	PT-Diagramm für die verschiedenen Strukturtype der Sesquioxide	57
7.3	Vier verschiedene Strukturtypen der Sesquioxide aus [29]	58
7.4	A-Typ von Pr ₂ O ₃ ,Raumgruppe P $\bar{3}m1$	59
7.5	A-Typ Pr ₂ O ₃ , Koordinierung der Sauerstoffe	60
7.6	Einheitszelle des C-Typs von Pr ₂ O ₃ , Raumgruppe Ia $\bar{3}$	60
7.7	Rietveld-Analyse 1 des Praseodymoxidpulvers	61
7.8	Rietveld-Analyse 2 des Praseodymoxidpulvers	62
8.1	$\theta/2\theta$ -Scans eines Pr ₂ O ₃ -Films auf Si(111)(a) A-Typ vor dem Phasenübergang (b) C-Typ nach dem Phasenübergang durch Tempern in N ₂	65
8.2	STM Bilder einer Si(001) Fläche mit 3 min. Bedampfung von Pr ₂ O ₃ bei T=600°	66
8.3	Querschnitt TEM-Aufnahme eines Pr ₂ O ₃ Filmes auf Si(001)	67
8.4	Querschnitt TEM-Aufnahme eines Pr ₂ O ₃ Filmes auf Si(111)	68
8.5	STM-Bilder einer Si(111)-Fläche mit unterschiedlicher Bedeckung von Pr ₂ O ₃	69
9.1	LEED-Bild der p(1x1)-Phase bei 32 eV	71
9.2	Adsorptionsplätze auf der Si(111)-Oberfläche, a) Aufsicht b) Seitenansicht	72
9.3	a) Modell 1a Pr ¹ über dem H ₃ Platz, O ¹ auf Top b) Modell 2a Pr ¹ über dem T ₄ Platz, O ¹ auf Top	73
9.4	Intensitätsverteilung an den Gitterstäben (01) und (10).Vergleich der theoretischen Modelle	74
9.5	Vergleich der Modelle 1a und 2a mit den experimentellen Daten	75

9.6	a)Modell 1b b)Modell 2b. Entlang der Gleispiegelebene verschobene Einheitszellen	76
9.7	a) Modell 1az: Pr ² über H ₃ , O ¹ auf Top b) Modell 2az: Pr über T ₄ , O ¹ auf Top	76
9.8	a) Modell 1bz: Pr ² auf Top, O ² über T ₄ b) Modell 2bz: Pr ² auf Top, O ² über H ₃	77
9.9	Experimentelle Daten und das modifizierte Modell 2a im Vergleich . .	79
9.10	Endgültiges Modell 2a, mit angabe der Bindungslängen.	80
10.1	ω -Scans eines (101) Reflexes eines Pr ₂ O ₃ Films auf Si(111)bei unterschiedlicher Bedeckung	81
10.2	Intensitätsmessungen entlang des Stabes (1 0 L) eines Pr ₂ O ₃ Filmes auf Si(111) bei unterschiedlicher Bedeckung	82
10.3	LEED Aufnahme p(1x1)Phase	83
10.4	Vergleich der LEED I(V) Kurven Si(111) mit und ohne Pr ₂ O ₃ . .	84
10.5	Vergleich der experimentellen Daten der p(1x1) Phase mit Modellen verschiedenen Dicke	85
10.6	a)Topographie der p(1x1)-Phase b)Fehlerabweichung von a)	85
10.7	Messungen entlang des Stabes (-1 1 L) eines Pr ₂ O ₃ Filmes auf Si(111) bei einer Bedeckung größer 1ML	86
10.8	Vergleich der exp. I(V) Daten mit den theoretischen Modellen . .	88
10.9	LEED Aufnahme p(2x1) mit ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)	89
10.10	Überwachsen der PrSi ₂ Inseln mit Pr ₂ O ₃ auf Si(111)	90
10.11	a)3D AFM Bild PrSi ₂ Inseln b) Höhenprofil	91
10.12	LEED Aufnahme p(5x1)ungeordnet	92
10.13	LEED Aufnahme p(5x1)geordnet	93
10.14	Vergleich der Intenstätswerte entlang des Gitterstabes (10L) für die p(1x1) Phase und die p(5x1)Phase	94
10.15	Vergleich der Intenstätswerte entlang des Gitterstabes (01L) für die p(1x1) Phase und die p(5x1)Phase	94
10.16	AES Kurven p(1x1) und p(5x1)	95
10.17	Aufbau der genutzen atomaren Sauerstoffquelle	97
10.18	Aufnahme der Sauerstoffquelle im Betrieb. Das Quarzglasrohr mit dem Sauerstoff ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.	98
10.19	Messung der Reflexe der Pr ₂ O ₃ -Inseln auf der Siliziumoberfläche mit Röntgenbeugung.	99
10.20	Verteilung der Praseodymoxid Inseln der Netzebene (1 0 2) während des Temperns	99
10.21	Vergleich des Gitterstabes (1 0 L) bei der p(1x1) Phase und der bei Pr ₂ O ₃ Inselbildung nach Tempern	100
10.22	a)Topographische Darstellung der Pr ₂ O ₃ Inseln, hexagonale Phasen b)Fehlerabweichung	101

10.23a) Topographische Darstellung der Pr_2O_3 Inseln b) Fehlerabweichung, Rotation der Inseln	102
10.24a) 3D AFM Bild der Pr_2O_3 Inseln b) Höhenprofil	102
10.25 LEED Aufnahme $\text{Si}(113)(3 \times 1)$	104
10.26a) Topographie, $\text{Si}(113)$ Fläche b) 3-dimensionale Darstellung mit Facettenbildung	105
10.27 LEED Aufnahme $p(1 \times 4)$ Phase auf $\text{Si}(113)$	105
10.28 Topographie, $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(113)$ a) 3-D Darstellung b) 2-D Darstellung c) Höhenprofil	106
10.29a) 3-D Topographische Darstellung einer Facette, b) Zoom auf die Oberfläche c) Zoom auf die Facettenfläche	107
A.1 Gittertypen der Oberflächenstrukturen	121

Tabellenverzeichnis

9.1	Adsorptionskanten von Praseodym	70
9.2	Atomkoordinaten des verfeinerten Modells, incl. der Abweichung vom Volumen	78
10.1	Messwerte des AES Überganges bei 508 eV (Sauerstoff)	95
10.2	Messwerte des AES Überganges bei 508 eV (Sauerstoff)	96
10.3	2 Θ -Werte und die zugehörigen (hkl) Ebenen der Praseodamoxidinseln	98
10.4	Messwerte der AES Übergänge bei 87-92 eV(Praseodym und Silizium)	103

Literaturverzeichnis

- [1] G.D.Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony. High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J.Appl.Phys*, 89:5243, 2001.
- [2] K.J.Hubbard and D.G.Schlomm. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *J.Mater.Res.*, 11:2757, 1996.
- [3] R.Xu, Z.J. Yan, S.Chen, Y.L.Fan, X.M.Ding, Z.M.Jiang, and Z.S.Li. In-situ photoemission study on initial growth of HfO₂ films on Si(100). *Surface Science*, 581:236–240, 2005.
- [4] W.C.Lee, Y.J.Lee, Y.D.Wu, P.Chang, Y.L.Huang, Y.L.Hsu, J.P.Mannaerts, R.L.Lo, F.R.Chen, S.Maikap, L.S.Lee, W.Y.Hsieh, M.J.Tsai, S.Y.Lin, T.Gustffson, M.Hong, and J.Kwo. MBE-grown high-k gate dielectrics of HfO₂ and (Hf-Al)O₂ for Si and III-V semiconductors nano-electronics. *Journal of Crystal Growth*, 278:619–623, 2005.
- [5] M.Copel, M.Gribelyuk, and E.Gusev. Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001). *APL*, 76:436–438, 2000.
- [6] S.C.Choi, M.H. Cho, S.W. Whangbo, C.N. Whang, S.B. Kang, S.I. Lee, and M.Y. Lee. Epitaxial growth of Y₂O₃ films on Si(100) without an interfacial oxide layer. *APL*, 71:903–905, 1997.
- [7] M.-H. Cho, D.-H. Ko, Y.K.Choi, I.W. Lyo, K. Jeong, T.G.Kim, J.H. Song, and C.N. Whan. Structural characteristics of Y₂O₃ films grown on oxidized Si(111) surface. *J.of Appl.Phys.*, 89:1647–1652, 2001.
- [8] S.J.Wang, C.K.Ong, S.Y. Xu, P.Chen, W.C. Tiju, J.W.Chai, A.C.H.Huan, W.J.Yoo, J.S. Lim, W.Feng, and W.K.Choi. Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics. *APL*, 78:1604–1606, 2001.
- [9] C.J.Först, C.R.Ashman, K.Schwarz, and P.E.Blöchl. The interface between silicon an a high-k oxide. *Nature*, 427:53–56, 2004.
- [10] J.Zarraga-Colina, R.M.Nix, and H.Weiss. A novel approach to the epitaxial growth of CeO₂ films on Si(111). *Surface Science Letters*, 563:L251–L255, 2004.

- [11] D.K.Fork, D.B.Fenner, and T.H.Gaballe. Growth of epitaxial PrO_2 thin films on hydrogen terminated Si(111) by pulsed laser deposition. *J.Appl.Phys.*, 68(8):4316–4318, 1990.
- [12] H.-Y.Lee, Y.-C.Lee, Y.-P.Hong, and K.-H.Ko. Interfacial reactions between RF sputtered CeO_2 film and Si(100) substrate. *Appl.Surf.Sci.*, 228:164–168, 2004.
- [13] J. Dąbrowski and H.-J.Müssig. *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces*. World Scientific, 2000.
- [14] K.Takayanagi, Y.Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science*, 164(2-3):367–392, 1985.
- [15] G.-X.Qian and D.J. Chadi. Si(111)- 7×7 surface: Energy minimization calculation for the dimer-atom-stacking-fault model. *Physical Review B*, 35(3):1288–1293, 1987.
- [16] Y.Mizuno, K.Akimoto, T.Aoyama, H.Suzuki, H.Nakahara, A.Ichimiya, K.Sumitani, T.Takahashi, X.Zhang, H.Sugiyama, and H.Kawata. Structure of the Si(113)surface studied by surface X-ray diffraction. *Appl.Surf.Sci.*, 237:40–44, 2004.
- [17] I.K. Robinson and D.J. Tweet. Surface x-ray diffraction. *Rep.Prog.Phys.*, 55:599–651, 1992.
- [18] A.J.C. Wilson. *International tables of crystallography*, volume C. Academic Publishers, Dordrecht, Boston, 1992.
- [19] I.K.Robinson. Crystal truncation rods and surface roughness. *Physical Review B*, 33(6):3830–3836, 1986.
- [20] Low-Elektron-Energy-Diffraction. *M.A.Hove and W.H.Weinberg and C.-M.Chang*. Springer Verlag Springer Series in Surface Sciences 6, 1986. ISBN 3-540-16262-3.
- [21] M.Gierer. *Analyse von Oberflächenstrukturen mittels Beugung langsamer Elektronen*. PhD thesis, FU Berlin, Fachbereich Chemie, 1994.
- [22] G.Ertl and J.Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, 1985. ISBN 3-527-26056-0.
- [23] K.Siegbahn. *ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of electron spectroscopy*. Almquist and Wiksells, Uppala, 1967.

- [24] Chuan C. Chang. Auger electron spectroscopy. *Surface Science* 25, 25:53–79, 1971.
- [25] D.Briggs and M.P.Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1983.
- [26] M.Henzler and W.Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers S.123*. Teubner Studienbücher, 1994. ISBN 3-519-13047-5.
- [27] O.Robach, Y.Garreau, K.Aid, and M.B. Veron-Jolliot. Corrections for surface X-Ray diffraction measurements using the Z-axis geometry: finite size effects in direct and reziprocal space. *J.Appl.Cryst*, 33:1006–1018, 2000.
- [28] Elias Vlieg. Integrated Intensities using a six-circle surface x-ray diffractometer. *J.Appl.Cryst.*, 30:532–543, 1997.
- [29] K.A.Gschneidner, L.Eyring, G.R.Choppin, and G.R.Lander. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume Vol. 18, 433ff. Elsevier Science, 1994.
- [30] L.Eyring and N.C.Baezinger. On the structure and related properties of the oxide of Praseodymium. *J.of Appl. Phys. Suppl.*, 33(1):428–433, 1962.
- [31] J.O.Sawyer, B.G.Hyde, and L.Eyring. Pressure and Polymorphism in the Rare Earth Sesquioxides. *Inorganic Chemistry*, 4:426–427, 1965.
- [32] O.Greis, R.Ziel, B.Breidenstein, A.Haase, and T.Petzel. The crystal structure of the low-temperature A-type modification of Pr_2O_3 from x-Ray powder and electron single crystal diffraction. *J. of Alloys and Compounds*, 216:255–258, 1994.
- [33] R.Wolf and R.Hoppe. Eine Notiz zum A-typ der Lanthanoxide:Über Pr_2O_3 . *Z.anorg. allg. Chemie*, 529:61–64, 1985.
- [34] W.Zachariasen. Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle. *Z.für phys. Chemie ZPCLA*, 123:134–150, 1926.
- [35] C.Giacovazzo, H.L.Monaco, D.Viterbo, F.Scordari, G.Gilli, G.Zanotti, and M.Catti. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, 1992. ISBN 0-19-855578-4, 109-117.
- [36] E.J.Tarsa and J.S.Speck. Pulsed laser deposition of epitaxial silicon on $\text{h-Pr}_2\text{O}_3$ /silicon heterostructures. *APL*, 63(4):539–541, 1993.
- [37] J.P.Liu, P.Zaumseil, E.Bugiel, and H.J.Osten. Epitaxial growth of Pr_2O_3 on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N_2 annealing. *APL*, 79(5):671–673, 2001.

- [38] H.J.Osten, J.P. Liu, E. Bugiel, H.J.Müssig, and P.Zaumseil. Epitaxial growth of praseodymium oxide on silicon. *Mat.Sci.and Engineering*, B87:297–302, 2001.
- [39] H.J.Müssig, J. Dąbrowski, K.Ignatovich, J.P.Liu, V.Zavodinsky, and H.J.Osten. Initial stages of praseodymium oxide film formation on Si (001). *Surface Science*, 504:159–166, 2002.
- [40] H.J.Osten, J.P.Liu, E.Bugiel, H.J.Müssig, and P.Zaumseil. Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon. *J.of Crystal Growth*, 235:229–234, 2002.
- [41] H.J.Müssig, H.J.Osten, J.Dąbrowski, A.Fissel, T.Gumminskaya, K.Iganatovich, J.P.Liu, P.Zaumseil, and V.Zavodinsky. IEEE2001, Keynote Lecture:Can praseodymium oxide be an alternative high-K gate dielectric material for silicon integrated circuits? In *IEEE 2001, International Integrated Reliability Workshop, S.Lake Tahoe, CA, USA*, 2004.
- [42] H.J.Osten, J.P.Liu, H.J.Müssig, and P.Zaumseil. Epitaxial, high-k dielectrics on Silicon: the example of praseodymium oxide. *Microelectronics Reliability*, 41:991–994, 2001.
- [43] H.J.Osten, E.Bugiel, and A.Fissel. Epitaxial praseodymium oxide: a new high-k dielectric. *Solid-State Electronics*, 47:2161–2165, 2003.
- [44] H.J.Osten, E.Bugiel, J.Dąbrowski, A.Fissel, T.Gumminskaya, J.P.Liu, H.J.Müssig, and P.Zaumseil. IWGI, Tokyo: Epitaxial praseodymium oxide: a new high-k dielectric. In *IWGI, Tokyo*, 2001.
- [45] A.Goryachko, J.P.Liu, D.Krüger, H.J.Osten, E.Bugiel, R.Kurps, and V.Melnik. Thermal stability of Pr₂O₃ films grown on Si(100) substrate. *J.Vac.Sci.Technol.*, A20(6):1860–1866, 2002.
- [46] D.Schmeisser, H.J.Müssig, and J.Dąbrowski. Silicate layer formation at Pr₂O₃/Si(001)interfaces. *APL*, 85(1):88–90, 2004.
- [47] D.Wolfframm, M.Ratzke, S.Kouteva-Arguirova, and J.Reif. Praseodymium oxide growth on Si(100) by pulsed-laser deposition. *Mat.Sci.in Semicond.Proces.*, 5:429–434, 2003.
- [48] R.LoNigro, R.G.Toro, G.Malandrino, V.Raineri, and I.L.Fragala. A Simple Route to the Syntesis of Pr₂O₃ High-k Thin Films. *Adv.Mater.*, 15(13):1071–1075, 2003.
- [49] J.X.Wu, Z.M.Wang, Q.Fang, and J.-Y. Zhang. Photoemssion study of high-k praseodymium silicates formed by annealing of ultrathin Pr₂O₃ on SiO₂/Si. *Thin Solid Films*, 462-463:118–122, 2004.

- [50] Z.M.Wang, J.X.Wu, m.S.Ma, and S.Li. X-ray photoemission studies of praseodymium thin films on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. *J.Phys: Condens.Matter*, 15:5857–5864, 2003.
- [51] T.Schroeder, L.Libralesso, T.-L. Lee, I.Jourmand, J.Zegenhagen, P.Zaumseil, C.Wengerand G.Lupina, G. Lippert, J.Dabrowski, and H.-J. Müssig. Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial Pr_2O_3 films on $\text{Si}(111)$. *J.Appl.Phys.*, 97(1):074906, 2005.
- [52] L.Libralesso, T.Schroeder, T.-L. Lee, and J.Zegenhagen. Initial stages of the epitaxial growth of Pr_2O_3 oxide layers on $\text{Si}(111)$ studied with LEED & STM. *Surface Science Letters*, 589:L347–L354, 2005.
- [53] L.Libralesso, ESRF, 6, Rue J. Horowitz, BP220, and France 38043 Grenoble Cedex. STM Pr_2O_3 on $\text{Si}(100)$. Privat Communication, July 2004.
- [54] J.Dąbrowski and V.Zavodinsky. volume 20. NIC Series, 2004. ISBN3-00-012372-5.
- [55] H.Over, U.Ketterl, W.Moritz, and G.Ertl. Optimization methods and their use in low-energy-electron-diffraction calculations. *PRB*, 46(23):15438–15446, 1992.
- [56] L.Grill, M.G.Ramsey, J.A.D. Matthew, and F.P.Netzer. Initial stages of praseodymium growth on $\text{Si}(111)$: morphology and electronic structure. *Surface Science*, 380:324–334, 1997.
- [57] A.Strass, P.Bieringer, W.Hansch, V.Fuenzalida, A.Alvarez, J.Luna, I.Martil, F.L.Martinez, and I.Eisele. Fabrication and characterisation of low-temperature mbe-compatible silicon oxides of different stoichiometry. *Thin Solid Films*, 349:135–146, 1999.

Anhang A

Kristallographie

Zur Beschreibung der Oberflächenflächenstruktur wird ein Koordinatensystem verwendet, in welchem zwei Achsen in der Oberfläche liegen und die dritte Achsen senkrecht dazu steht. Im Allgemeinen sollten dann die gewählten Vektoren die Einheitsmasche der idealen (1x1) Oberfläche aufspannen.

Anders als im Festkörper besitzen Oberflächenstrukturen zwar eine definierte Dicke, jedoch keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche. Aus den vierzehn bekannten Bravaisgittern verbleiben fünf zweidimensionale Einheitsmaschen, die in Abb. A.1 dargestellt sind. Auch an der Oberfläche werden die identische Gitterpositionen durch Translationsvektoren dargestellt:

$$T = h^* a_1 + k^* a_2 \quad (\text{A.1})$$

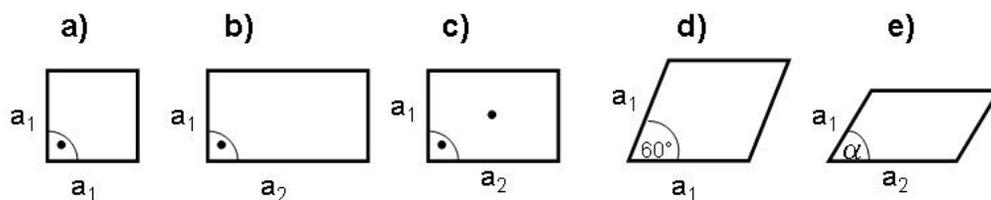


Abbildung A.1: Gittertypen der Oberflächenstrukturen. a) quadratisch b) primitiv rechteckig c) zentriert rechteckig d) hexagonal e) schiefwinklig

A.1 Transformation der Gitterkoordinaten aus der Volumenzelle.

Um die Einheitsmasche zu berechnen, muss zunächst die Festkörperstruktur des Materials bekannt sein. Dies ist im Allgemeinen der Fall. Die Einheitszelle eines idealen unendlich ausgedehnten Kristalls ist definiert durch die Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} . Der reziproke Raum wird durch die reziproken Gittervektoren

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{V} \\ b^* &= \frac{(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{V} \\ c^* &= \frac{(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{V} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

beschrieben, wobei das Volumen V durch $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ definiert ist. Der Stern kennzeichnet hierbei die reziproken Vektoren.

Die Oberflächenvektoren werden definiert als lineare Kombination der Basisvektoren:

$$\begin{aligned} a_{OF} &= a_x a_K + a_y b_K + a_z c_K \\ b_{OF} &= b_x a_K + b_y b_K + b_z c_K \\ c_{OF} &= c_x a_K + c_y b_K + c_z c_K \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Dabei bezeichnet OF die Vektoren der Oberfläche, und K die Vektoren des Volumenkrystals. Werden die Koeffizienten der Linearkombination nun als Transformationsmatrix geschrieben ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^K = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^{OF} = M_{OF \rightarrow K} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^{OF} \quad (\text{A.4})$$

Aus der Definition des reziproken Gitters in Gleichung (A.2) folgt, dass obige Matrix multipliziert mit der inversen, transponierten Matrix (der reziproken Gittervektoren) eine Einheitsmatrix ergibt, also $M_{K \rightarrow OF} = M_{OF \rightarrow K}^{t,-1}$ ist.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^{OF} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^K = M_{OF \rightarrow K}^{t,-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^K \quad (\text{A.5})$$

Mit diesem Bezug können die im Realraum liegenden Atompositionen berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Transformation der verschiedenen reziproken Gitterkoordinaten (hkl) zur Messung benötigt. Der Bezug $M_{K \rightarrow OF}^* = M_{OF \rightarrow K}^t$

wird verwendet, um aus reziproken kubischen Koordinaten reziproke Oberflächenkoordinaten zu erhalten:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}^{OF} = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}^K \quad (\text{A.6})$$

Analog dazu kann der Bezug $M^*_{OF \rightarrow K} = M^t_{K \rightarrow OF}$ für die Berechnung der kubischen, reziproken Koordinaten aus den Oberflächenkoordinaten verwendet werden.

A.2 Bezug zwischen Oberflächenrekonstruktionen und Volumenstruktur

Metalloberflächen zeigen häufig die (1x1) Struktur des Volumens. Dies liegt an den speziellen elektronischen Zuständen. Bei den untersuchten Halbleiteroberflächen ist dies nicht der Fall. Die durch die Oberfläche ungesättigten Bindungen sind energetisch ungünstig. Durch eine Umstrukturierung der Oberfläche, welche teilweise bis in einige Lagen tief in den Festkörper hinein geschieht, wird im Allgemeinen ein niedrigeres Energieniveau erreicht. Dieser Vorgang wird als Rekonstruktion bezeichnet. Eine Adsorption verändert ebenfalls die Oberflächenenergie und verursacht daher auch Rekonstruktionen. Diese Veränderung führt zu einer Oberflächeneinheitszelle, welche nicht der idealen (1x1) Struktur entspricht.

Um einen Bezug zum Substratgitter herzustellen, wird das Oberflächengitter durch die Längenverhältnisse der Vektoren s (= Substrat) und a (= Adsorbat oder Oberfläche), also durch $\frac{a_1}{s_1}$ und $\frac{a_2}{s_2}$ zuzüglich des Rotationswinkels ausgedrückt. Dies ist jedoch nicht möglich für inkohärente Strukturen und für Strukturen, bei welchen der Winkel zwischen den a -Vektoren ungleich dem Winkel zwischen den s -Vektoren ist.

Daher wird die für LEED-Messungen entwickelte, allgemein anwendbare Matrixnotation zur Beschreibung verwendet. Die Einheitsmasche des Substrats und die der Oberflächeneinheitszelle werden durch eine Transformationsmatrix zu einander in Bezug gesetzt.

$$\begin{aligned} a_1 &= m_{11} s_1 + m_{12} s_2 \\ a_2 &= m_{21} s_1 + m_{22} s_2 \end{aligned} \quad \text{also} \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = M_{ij} \bullet \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Sind die Koeffizienten natürlich und ganzzahlig, besteht ein einfacher Bezug zwischen den beiden Gittern. Die Strukturen werden dann als kohärent bezeichnet.

Handelt es sich um kleinere, rationale Zahlen, so besteht ebenfalls ein Bezug zwischen den beiden Gittern. Diese sind dann koinzident, eine Periodizität zwischen den Gittern ist ebenfalls vorhanden. Es handelt sich dann um einen Kompromiss zwischen der durch das Substrat vorgegebenen Anordnung und der bevorzugtesten Anordnung, welche den Interaktionen zwischen den Oberflächenatomen entsprechen würde. Diese Strukturen werden als inkommensurabel bezeichnet. Ist eine Beschreibung nur mit irrationalen Zahlen möglich, handelt es sich um inkohärente Oberflächenstrukturen.

Anhang B

Abkürzungen

B.1 Liste der Abkürzungen

AES	=	Auger Electron Spectroscopy
AFM	=	Atomic Force Microscopy
CMA	=	Cylindrical Mirror Analyser
CMOS	=	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CTR	=	Crystal Truncation Rods
GIXRD	=	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
LEED	=	Low Electron Energy Diffraction
MBE	=	Molekular Beam Epitaxy
MOSFET	=	Metall Oxide Semiconductor Field Emission Transistor
RHEED	=	Reflection High Energy Electron Diffraction
SPA-LEED	=	Spot Profile Analysis LEED
STM	=	Scanning Tunneling Microscope
TEM	=	Transmissions Electron Microscopy
UHV	=	Ultra Hoch Vakuum
XPS	=	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Lebenslauf

Name: Nicole Martha Jeutter

Geburtsdatum/ort: 24.10.1972 in Waiblingen

Familienstand: ledig

Schulbesuch: 1979-1989 Grundschule Korb und Realschule Waiblingen
1992-1996 Abendgymnasium Stuttgart

Berufsausbildung: 1989-1992
Ausbildung zum Industriekaufmann
Siemens AG, Stuttgart

Studium: November 1996 - November 1998
Studium der Geologie
Ludwig Maximilians Universität München
November 1998 - November 2002
Studium der Mineralogie
Ludwig Maximilians Universität München

Diplomarbeit: Adsorptionsstrukturen von Ba und Pr₂O₃
auf Si(001)(2x1), LEED und AES Messungen

Berufserfahrung: September 2002 - August 2005
Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Department für Geo- und Umweltwissenschaften
Sektion Kristallographie, LMU München

November 2000 - September 2002
Siemens AG, Coperate Technology, München
Präperation und Analyse von TEM Bilder für die Halbleiterforschung

August 1996 - Oktober 2000
Siemens IT-Service GmbH Co.OHG, München
Controlling und Account Management

Januar 1992 - August 1996
Siemens-Nixdorf AG / Siemens IT Service GmbH, Stuttgart
Account Management